

Les progrès dans la mise en évidence d'éléments traces dans les eaux - avenir des techniques

Detection of inorganic micropollutants in waters - future development of analytical techniques

A. Montiel and B. Welté

Volume 11, Special Issue, 1998

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705334ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705334ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Montiel, A. & Welté, B. (1998). Les progrès dans la mise en évidence d'éléments traces dans les eaux - avenir des techniques. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 11, 119–128. <https://doi.org/10.7202/705334ar>

Article abstract

The development of analytical techniques is, for the most part, linked to the emergence of new standards concerning the environment or drinking water.

As regards inorganic micropollutants, particular attention has been focussed in the recent past on determining the forms in which these elements were to be found in water. This approach has not been adopted, however, in all of the standards proposed since then. In all of these standards the analyte of concern is the total undifferentiated element. Methods of determining trace element speciation would therefore no longer appear to be the order of the day.

In fact this is not so, for given that the limits set are increasingly low, a knowledge of the forms and valencies in which these elements are to be found is more and more important for optimisation of the treatment processes designed to remove these inorganic micropollutants. Such is the case, for example, with iron, arsenic, selenium and chromium. Arsenic, for instance can only be properly eliminated if found in the +V oxidation state; prior oxidation may therefore be necessary. In the case of chromium, the reverse is true, since the element in question cannot be eliminated if present in oxidation state +VI. It has therefore to be reduced to bring it to the +III oxidation state.

A further development in analysis concerns the possibilities offered by IPC-MS couplings. Indeed, knowledge of the isotopic ratios as regards a particular element can be essential in discovering the origin of a pollution episode.

Two cases are presented here :

1. A heavy element, which undergoes little or no isotopic segregation, as in the case of lead.

- Investigations into high lead level in blood of children can reveal significant contamination (>150 mg Pb /l of blood). The origins of this lead can be multiple: atmospheric pollution (natural, automotive), old paint (dust), drinking water that has passed through lead pipes. Isotopic analysis alone allows one to identify the preponderant lead source: examples are given in the paper.

2. A light element, which would normally be subject to isotopic segregation, but which does not precipitate and which adsorbs very little or not at all. Such is the case with boron.

- Boron can also have several origins. For example, in detergent products the boron comes for the most part from California and to a lesser extent from Turkey for the rest. This boron has a different isotopic signature from that of the boron found in France. This method enables us to distinguish boron used in agriculture, or natural boron, from the boron used in the formulations of cleaning products.

Les progrès dans la mise en évidence d'éléments traces dans les eaux : avenir des techniques

Detection of inorganic micropollutants in waters –
Future development of analytical techniques

A. MONTIEL et B. WELTÉ

SUMMARY

The development of analytical techniques is, for the most part, linked to the emergence of new standards concerning the environment or drinking water.

As regards inorganic micropollutants, particular attention has been focussed in the recent past on determining the forms in which these elements were to be found in water. This approach has not been adopted, however, in all of the standards proposed since then. In all of these standards the analyte of concern is the total undifferentiated element. Methods of determining trace element speciation would therefore no longer appear to be the order of the day.

In fact this is not so, for given that the limits set are increasingly low, a knowledge of the forms and valencies in which these elements are to be found is more and more important for optimisation of the treatment processes designed to remove these inorganic micropollutants. Such is the case, for example, with iron, arsenic, selenium and chromium. Arsenic, for instance can only be properly eliminated if found in the +V oxidation state; prior oxidation may therefore be necessary. In the case of chromium, the reverse is true, since the element in question cannot be eliminated if present in oxidation state +VI. It has therefore to be reduced to bring it to the +III oxidation state.

A further development in analysis concerns the possibilities offered by IPC-MS couplings. Indeed, knowledge of the isotopic ratios as regards a particular element can be essential in discovering the origin of a pollution episode.

Two cases are presented here:

– A heavy element, which undergoes little or no isotopic segregation, as in the case of lead.

Investigations into high lead level in blood of children can reveal significant contamination ($> 150 \mu\text{g Pb}\cdot\text{L}^{-1}$ of blood). The origins of this lead can be multiple: atmospheric pollution (natural, automotive), old paint (dust), drinking water that has passed through lead pipes. Isotopic analysis alone allows one to identify the preponderant lead source: examples are given in the paper.

– A light element, which would normally be subject to isotopic segregation, but which does not precipitate and which adsorbs very little or not at all. Such is the case with boron.

Boron can also have several origins. For example, in detergent products the boron comes for the most part from California and to a lesser extent from Turkey for the rest. This boron has a different isotopic signature from that of the boron found in France. This method enables us to distinguish boron used in agriculture, or natural boron, from the boron used in the formulations of cleaning products.

Key-words: *toxic inorganic micropollutants, ICP spectrometry, mass spectrometry, iron, manganese, lead, boron, isotope.*

RÉSUMÉ

L'évolution des techniques analytiques est, la plupart du temps, liée à l'apparition de nouvelles normes concernant l'environnement ou l'eau potable.

En ce qui concerne les micropolluants minéraux, si dans le passé une attention toute particulière avait été apportée à la connaissance des formes sous lesquelles ils étaient dans les eaux, toutes les normes proposées depuis n'ont pas repris cette approche, et toutes concernent l'élément total non différencié. Les méthodes de spéciation ne seraient donc plus à l'ordre du jour.

Il n'en est rien, car les limites fixées étant de plus en plus basses, la connaissance des formes, des valences sous lesquelles se trouvent ces éléments est de plus en plus importante pour l'optimisation des traitements curatifs. C'est le cas par exemple, du fer, de l'arsenic, du sélénium et du chrome. L'arsenic, par exemple, ne peut être éliminé de façon convenable, que s'il se trouve à la valence V. Une oxydation préalable peut donc être nécessaire. Pour le chrome, c'est le contraire, à la valence VI, cet élément n'est pas éliminable, il faut donc le réduire pour le faire passer à la valence III.

Une autre évolution de l'analyse concerne les possibilités offertes par les couplages ICP-MS. En effet, la connaissance pour un élément des rapports isotopiques peut être primordial pour retrouver l'origine d'une pollution.

Deux cas sont présentés :

– Un élément lourd, qui ne connaît pas ou très peu de ségrégations isotopiques, c'est le cas du plomb.

Lors d'enquête sur la plombémie des enfants, il peut être mis en évidence des plombémies importantes ($> 150 \mu\text{g/l}$ de sang). L'origine de ce plomb pouvant être multiple : pollution atmosphérique (naturelle, pollution automobile), les peintures anciennes (poussières), l'eau de boisson ayant transité dans des canalisations en plomb, seule l'analyse isotopique permettra de prendre position et de mettre en évidence une origine prépondérante. Des exemples sont présentés dans le texte.

– Un élément léger, qui normalement devrait conduire à des ségrégations isotopiques, mais qui ne précipite pas et ne s'adsorbe pas ou très peu, c'est le cas du bore.

Le bore peut aussi avoir plusieurs origines. Les produits lessiviels dont le bore ne provient que de Californie pour la plus grande partie et de Turquie pour le reste. Ce bore a une signature isotopique différente de celle du bore trouvé en France. Cette méthode nous permet donc de distinguer le bore utilisé pour l'agriculture ou le bore naturel, du bore utilisé dans les formulations de produits de nettoyage.

Mots clés : *micropolluants minéraux toxiques, spectrométrie ICP, spectrométrie de masse, fer, manganèse, plomb, bore, isotope.*

Dans les eaux, les éléments minéraux à l'état de trace peuvent se retrouver sous différentes formes : soit sous forme insoluble, soit sous forme soluble. Ces éléments peuvent aussi être à des valences différentes et/ou plus ou moins complexés.

La figure 1 rappelle les différents états sous lesquels ces éléments peuvent être retrouvés dans les eaux.

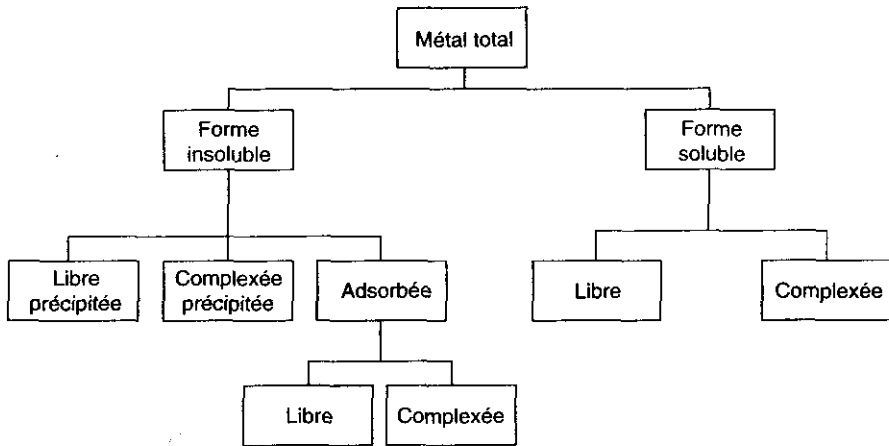


Figure 1 Espèces métalliques dans les eaux.
Metal speciation in aqueous systems.

La législation concernant les eaux destinées à la consommation humaine ainsi que les eaux brutes destinées à leur préparation, seul l'élément total est pris en compte. Dans certains cas, une distinction entre la forme dissoute et la forme soluble est faite. À partir de là, il serait logique de penser que seules les méthodes de dosage de l'élément total sont à prendre en compte.

Il n'en est rien. En effet, les normes de potabilité deviennent, notamment pour certains éléments minéraux, de plus en plus contraignantes : plomb (OMS 50 → 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), arsenic (OMS 50 → 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), antimoine (OMS 10 → 3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), nickel (OMS 50 → 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Certains éléments nouveaux apparaissent : bore (OMS → 0,3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Pour beaucoup de ces éléments, la mise en place de traitements ne peut être définie et optimisée que si la valence sous laquelle se trouve l'élément est connue.

La connaissance de la valence ou du degré de complexation de l'élément est donc indispensable à l'optimisation du traitement mis en œuvre.

Une nouvelle voie d'approche consiste, notamment pour faire du préventif avant le curatif, à connaître l'origine de l'élément. Des exemples sont donnés, en particulier pour le plomb et le bore. Dans ce cas, les rapports isotopiques sont d'un très grand intérêt.

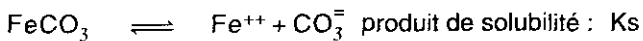
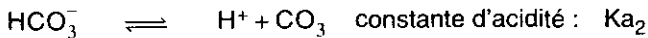
Pour certains éléments, notamment ceux qui ne subissent pas de ségrégation isotopique, la connaissance de ces rapports isotopiques permet une identification de l'origine de l'élément, et donc une action sur la source de pollution elle-même.

1 – IMPORTANCE DE LA CONNAISSANCE DE LA VALENCE DE L'ÉLÉMENT OU DE SON DEGRÉ DE COMPLEXATION

1.1 Le fer et le manganèse

Le fer et le manganèse sont deux éléments qui peuvent être présents dans les eaux, notamment les eaux souterraines ou les eaux de retenues réductrices. Ces deux éléments sont alors à la valence II. Leur élimination ne se fera que si un traitement d'oxydation permet le passage pour le fer de la valence II à la valence III et pour le manganèse de la valence II à la valence IV.

Pour le fer, si le pH est de l'ordre de 7, une aération peut suffire à obtenir cette oxydation qui conduit à la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Cependant, une étude portant sur des stations de déferrisation posant problème a montré que, dans certains cas, cette oxydation pouvait conduire à un complexe ferrique soluble non éliminable. C'est le cas des eaux riches en silice (teneur $> 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). En effet, le complexe $\text{Fe} \text{H}(\text{SiO}_3)^{++}$ est soluble, le fer ferreux peut lui aussi être complexé à cet élément. Il existe un moyen simple de s'en assurer car dans les eaux la solubilité du fer ferreux non complexé est régie par la solubilité du carbonate de fer ferreux en fonction du pH et de la teneur en carbonate de l'eau.



$$[\text{Fe}^{++}] = \frac{K_s}{K_{a2}} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{HOC}_3^-]}$$

La connaissance de la teneur théorique en fer ferreux soluble et sa comparaison avec les valeurs de fer ferreux mesuré permet très vite la mise en évidence d'une complexation et donc de problèmes de traitement.

Pour le manganèse, le pH d'oxydation joue un rôle primordial. Ces éléments sont certes bien connus, mais d'autres éléments à l'état de trace connaissent aussi les mêmes difficultés.

1.2 L'arsenic

L'arsenic minéral dans les eaux peut se trouver sous deux valences différences : AsIII (arsenite) et AsV (arseniates). Une des voies d'élimination de l'arsenic consiste à former, lors de l'étape de coagulation de l'eau, un arséniate ferrique coprécipitable par $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce phénomène peut aussi être obtenu avec

les sels d'aluminium. Avec les sels de fer, l'élimination peut atteindre 95 % et seulement 80 % avec les sels d'aluminium (29).

Si l'arsenic de l'eau se trouve à la valence III, l'élimination obtenue sera respectivement de 60 % pour les sels de fer et 30 % avec les sels d'aluminium (23-26). Si les sels d'aluminium sont déjà complexés à des ions OH^- l'élimination peut être réduite à 10 %.

Lorsque la concentration limite en arsenic était de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, la nécessité de connaître la valence de cet élément n'était pas impérative. Avec la nouvelle limite fixée à $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, cette connaissance est un impératif absolu. La technique consiste donc, au préalable, à oxyder l'arsenic par un oxydant fort : Cl_2 , ClO_2 ou O_3 puis à effectuer sa coprécipitation par des sels de fer ou d'aluminium.

Avec la norme à $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, les sels d'aluminium ne permettent pas une garantie de respect de cette concentration maximale admissible.

D'autres éléments ont des comportements similaires, c'est le cas de l'antimoine, du sélénium.

En ce qui concerne le sélénium, la valence VI conduit à un composé non coprécipitable tandis que la valence IV permet sa rétention. Dans ce cas, tout traitement de préoxydation doit être arrêté. Il est même fortement recommandé d'ajouter un réducteur, du fer ferreux par exemple.

1.3 Le chrome

Dans les eaux, le chrome peut aussi se retrouver à deux valences : la valence VI (chromate, bichromate) et la valence III (chromites). Les sels de chrome VI ne sont pas éliminables par les traitements classiques mis en œuvre pour la potabilisation des eaux. L'élimination du chrome hexavalent consiste donc à réduire le chrome VI en chrome III par ajout de fer ferreux puis à coprécipiter le carbonate de chrome III par des sels de fer ou d'aluminium. Tout traitement de préoxydation devra donc, là aussi, être arrêté pour permettre cette réduction si le chrome est à la valence VI.

1.4 Le bore

Le bore est l'élément le plus gênant pour le traiteur d'eau puisqu'il n'existe aucun moyen efficace de rétention (31). Le niveau guide proposé par l'OMS est de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Comme, mises à part certaines eaux souterraines naturellement riches en bore, la principale origine de cet élément est attribuable aux poudres lessiviellles, il avait été proposé d'en interdire l'usage. Au niveau européen, il semble qu'un compromis ait été trouvé en relevant la concentration maximale admissible à $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.5 Le baryum

Un cas très récent nous a été soumis : le baryum.

L'OMS propose un niveau guide pour Ba^{++} de $0,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, alors que la solubilité moléculaire de BaSO_4 conduit à une teneur de $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en baryum. Le sulfate de baryum moléculaire n'est pas toxique. Les ions baryum ont une toxicité. Le dosage du baryum total n'est donc pas suffisant. Il est indispensable de connaître les concentrations de ces deux espèces.

Dans cette première partie, nous avons donc montré que pour beaucoup d'éléments, la connaissance de la valence, de la complexation des éléments sont des étapes indispensables avant toute définition ou optimisation d'une étape de traitement permettant leur élimination.

Une deuxième voie analytique s'ouvre à nous. C'est une meilleure connaissance de l'origine de l'élément pour pouvoir agir à la source.

Nous avons vu pour le bore qu'aucun traitement d'élimination n'était applicable pour les eaux potables. L'OMS propose donc de réduire l'élément à la source. Faut-il encore bien identifier cette source puisque des eaux peuvent naturellement contenir cet élément.

2 – IDENTIFICATION DE L'ORIGINE D'UN ÉLÉMENT PAR MESURE DU RAPPORT ISOTOPIQUE

Depuis de nombreuses années, certains isotopes, notamment ceux de l'azote, étaient utilisés pour connaître leur origine, les nitrates dans les eaux souterraines par exemple. Avec l'apparition du couplage ICP-MS, il est possible d'élargir ces possibilités à d'autres éléments. Nous traiterons ici de deux cas : le plomb et le bore.

2.1 Isotopes du plomb

Un intérêt tout particulier est porté ces dernières années sur le plomb, notamment avec la mise en évidence de son accumulation dans les tissus mous (cerveau...) et la répercussion sur le développement intellectuel des enfants. Pour cela, un suivi, notamment de la plombémie sanguine, est souvent proposé (16-33-17). D'autres études portent sur la teneur en plomb dans les dents de lait (10-2-17), ce qui permet d'intégrer tout le plomb accumulé durant les 5 à 6 premières années de la vie de l'enfant. Chez l'enfant le plomb peut avoir des origines très diverses : nourriture, poussières, peintures, eaux...

L'utilisation des isotopes du plomb permet de connaître la source prépondérante du plomb :

- une origine naturelle : poussière que l'on inhale (12) ;
- la pollution atmosphérique : pollution automobile, fumées de fonderie, d'incinération d'ordures ménagères... que l'on inhale (8) ;
- les vieilles peintures au plomb que certains enfants lèchent ou sucent (30) ;
- les eaux de consommation qui ont été en contact avec des canalisations en plomb que l'on boit (30).

De nombreuses études sur l'origine de la pollution par le plomb ont montré l'utilité de l'approche isotopique tout particulièrement pour :

- les tissus humains, sang, dents (24) ;
- la pollution de l'eau de mer (35) ;
- la pollution de l'eau de surface (11-9-8) ;
- la pollution de l'atmosphère (27-36-20-14-21-6-3-7) ;
- pollution des sédiments et des sols (19-18-22-34-28-32-13).

À titre d'exemple, le tableau 1 montre pour différentes canalisations en plomb que les rapports isotopiques sont tout à fait identiques pour le plomb de l'eau et celui de la canalisation. Il n'y a donc pas de ségrégation isotopique.

Tableau 1 Comparaison des rapports isotopiques du plomb de la canalisation et du plomb dans l'eau.

Table 1 Comparison of isotopic rate between lead pipe and lead in water.

| | Rapports isotopiques du plomb | | | |
|--------------|-------------------------------|---------|---------|---------|
| | 208/207 | 208/206 | 208/204 | 206/207 |
| Canalisation | 2,4370 | 2,0896 | 36,8246 | 1,1660 |
| A | (0,29) | (0,28) | (0,95) | (0,34) |
| Eau | 2,4348 | 2,0870 | 36,1377 | 1,1664 |
| A | (0,26) | (0,32) | (0,74) | (0,33) |
| Canalisation | 2,4789 | 2,0907 | – | 1,1849 |
| B | (0,24) | (0,41) | – | (0,45) |
| Eau | 2,4701 | 2,0897 | – | 1,1835 |
| B | (0,29) | (0,33) | – | (0,21) |
| Canalisation | 2,4571 | 2,1044 | 38,7970 | 1,1691 |
| C | (0,43) | (0,25) | (1,13) | (0,52) |
| Eau | 2,4445 | 2,0833 | 37,7930 | 1,1739 |
| C | (0,14) | (0,25) | (1,25) | (0,34) |
| Canalisation | 2,4789 | 2,0907 | – | 1,1849 |
| D | (0,28) | (0,41) | – | (0,45) |
| Eau | 2,4701 | 2,0897 | – | 1,1835 |
| D | (0,24) | (0,33) | – | (0,21) |

Entre () : RDS en % = écart type relatif.

Une étude en cours de publication illustre très bien les apports de cette technique sur l'origine du plomb sanguin (30).

2.2 Le bore

Comme nous l'avons précisé précédemment, le bore est un élément qui ne peut pas être éliminé de l'eau par les traitements classiques, même les traitements membranaires faisant appel à la nanofiltration sont sans effet. La seule approche est donc l'approche préventive qui consiste à identifier l'origine anthropique du bore et en réduire les déversements dans l'environnement.

En effet, le bore peut bien sûr avoir une origine tout à fait naturelle, mais dans bien des cas, il peut avoir été apporté par les activités humaines :

- par l'agriculture : engrais riches en bore utilisés pour certaines cultures ;
- par les rejets domestiques : perborates utilisés dans les formulations pour le lavage du linge ; acide borique pour la stabilisation des enzymes utilisés dans les formulations pour le lavage de la vaisselle (20-19-31) ;
- par les rejets des centrales nucléaires (5-15-25-4) ;
- par certains rejets industriels.

Comme le bore, bien qu'élément léger, ne précipite pas, ne se volatilise pas, les ségrégations isotopiques sont faibles. L'usage des rapports isotopiques permet donc une bonne détermination de l'origine du bore. Cette méthode est sur-

tout utilisée pour connaître l'impact de rejets d'eaux usées domestiques dans le milieu naturel.

Le bore a 2 isotopes stables ^{10}B ou ^{11}B . Le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ varie de 3,8 à 4,2 selon les origines (1). Dans les argiles le ^{10}B s'incorpore plus facilement par ses formes tétraédriques dans les interfeuillettes ce qui peut conduire à une augmentation du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ dans l'eau.

À titre d'exemple, il a été obtenu dans des études sur l'origine du bore que nous avons effectuées, les résultats donnés dans le tableau suivant :

| | Teneur en bore | Rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ |
|--|---|---------------------------------------|
| Eau souterraine pouvant être influencée par le rejet d'une station d'épuration | 12 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 4,70 |
| Rivière avant rejet station d'épuration | 21 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 4,19 |
| Station d'épuration dans un étang | 1 370 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 4,08 |
| Etang recevant les effluents de la station d'épuration | 340 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 4,03 |

Dans l'eau souterraine on note une concentration relative de l'isotope ^{11}B assez importante, cela pourrait s'expliquer par le piégeage du ^{10}B par les argiles

Dans le cas étudié, l'eau souterraine n'est pas influencée par la station d'épuration.

Les rapports isotopiques des eaux souterraines et des eaux usées sont nettement différents, et permettent donc de bonnes études sur l'influence d'un rejet d'eaux usées.

3 – CONCLUSION

En ce qui concerne l'environnement et les eaux destinées à la consommation humaine, toutes les législations existantes ne font pas la distinction entre les différentes formes ou espèces sous lesquels peut se trouver un élément minéral à l'état de trace. Seule la concentration en élément total est prise en compte.

On aurait donc pu imaginer que certaines techniques d'analyses devenaient obsolètes. Il n'en est rien, le renforcement de ces normes conduit à la nécessité d'obtenir lors des traitements correctifs des rendements d'élimination de plus en plus élevés qui ne peuvent être obtenus qu'après avoir pris connaissance de la valence et du degré de complexation de l'élément.

Pour beaucoup d'éléments, seule la connaissance des états sous lesquels se trouvent l'élément permet une bonne optimisation de l'élimination. Ces techniques ne sont que des techniques curatives.

Une autre approche consiste à faire du préventif. Il est donc important, lors de la constatation d'une pollution, de connaître l'origine de la pollution. Les méthodes isotopiques peuvent, dans certains cas, apporter cette information. Cette technique est, depuis une vingtaine d'années, utilisée pour les nitrates par utilisation des rapports isotopiques de l'azote. Avec l'apparition des couplages ICP-MS,

ces techniques isotopiques peuvent être utilisées pour d'autres éléments. Deux cas ont été développés : le cas du plomb et le cas du bore.

En ce qui concerne le plomb, cette méthode permet de déterminer avec précision l'origine du plomb qui a conduit à une plombémie importante.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGGARWAL J.K., PALMER M.R., 1995. Boron isotope analysis: a review. *Analyst* 120, 1301.
- ALEXANDER L.M., HEAVEN A., DELVES H.T., MORETON J., TRENOUTH M.J., 1993. Relative exposure of children to lead from dust and drinking water. *Arch. Environ. Health* 48(6), 392-400.
- AULT W., SENECHAL R., ERLEBACH W., 1970. Field sampling and analytical variations during ICP AES analysis of stream waters from Wales and the West Midlands. *Environ. Sci. Technol.* 4, 305.
- BASSETT R.L., BUSZKA P.M., DAVIDSON G.R., DAMARIS CHONG DIAZ, 1995. Identification of ground water solute sources using boron isotopic composition. *Environ. Sci. Technol.* 29(12), 2915-2922.
- BERNARD D., BLIN F., LECLERQ S., OUD-DANE B., MAILLOT H., 1995. Apport du traçage naturel du bore dans l'évaluation de la pollution des eaux souterraines : cas de la nappe de la Craie dans le Bassin Artois Picardie Premiers résultats. Actes du Congrès AGHTM Mulhouse p. 279.
- CHOW T., 1965. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin California. *Science* 149, 502.
- CHOW T., 1970. Lead accumulation in road side soil and grass. *Nature*, 225, 295.
- ELBAZ-POULICHET F., HOLLIGER P., MARTIN J.M., PETIT D., 1986. Stable lead isotope ratios in major french river estuaries. *Sci. Total Environ.* 54, 61-76.
- EREL Y., MORGAN J.J., PATTERSON C.C., 1991. Natural levels of lead and cadmium in a remote mountain stream. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 707-719.
- FARMER J.G., SUGDEN C.L., MACKENZIE A.B., MOODY G.H., FULTON M., 1994. Isotopic ratios of lead in human teeth and source of exposure in Edinburgh. *Environ. Technol.* 15(15), 593-599.
- FLEGAL A.R., NRIAGU J.O., NIEMEYERS J., COALE K.H., 1989. Isotopic tracers of lead contamination in the great lakes. *Nature*, 339, 989-991.
- GHISHOLM W., ROSNAN K. J.R., BOUTRON C.F., CANDELONE J.P., HONG S., 1995. Determination of lead isotope ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentration. *Analytica Chimica Acta*, 311, 141-151.
- GOBEIL C., JOHNSON W.K., MACDONALD R.W., WONG C.S., 1995. Sources and burden of lead in St Laurence Estuary sediments: isotopic evidence. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1), 193-201.
- GROUSSET F.E., QUETEL C.R., THOMAS B., BUAT-MENARD P., DONARD O.F.X., BUCHER A., 1994. Transient Pb isotopic signatures in the Western European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 28 (9), 1605-1608.
- GUIOLLOT B., 1978. Thèse : « Contribution à l'étude du bore dans les eaux du Bassin Parisien » Université de Paris VI Thèse 3^e cycle.
- GULSON B., WILSON D., 1994. History of lead in children revealed from isotopic analysis of teeth. *Archives of Environ. Health* 49 (4), 279-283.
- GULSON B.L., 1996. Tooth analyses of sources and intensity of lead exposure in children. *Environ. Health Perspective* 104(3).
- HALL G.S., MURPHY E., 1993. J. Determination of sources of lead in tap water by ICP MS – Radioanal. Nucl. Chem. *Letters* 175, 129.
- HALL G.S., SCHOLTZ H., MURPHY E., 1996. Determination of stable lead isotopes in sequentially obtained tap water samples

- by inductively coupled plasma-mass spectrometry. US-EPA, State University New Jersey.
- HAMELIN B., GROUSSET F.E., BISCAYE P.E., ZINDLER A., 1989. Lead isotope in trade wind aerosols at Barbados. The influence of European emission over the North Atlantic. *J. Geophys. Res. Vol 94 (C11)*, 16243-16250.
- HAMESTER M., STECHMANN H., STEIGER M., DAHNECKER W., 1994. The origin of lead in urban aerosols a lead isotopic ratio study. *Sci. Total Environ. 146-147*, 321-323.
- HAMILTON E.J., CLIFTON R.J., 1979. Isotopic abundances of lead in estuarine sediments Swansea Bay, *Bristol Channel. Marine Sci 8*, 271-278.
- HERING J.C., CHEN P.Y., 1995. The effect of source water composition on arsenic removal by enhanced coagulation. AWWA Annual Conference à Anaheim (USA).
- KEINONEN M., 1992. The isotopic composition of lead in man and the environment in Finland 1966-1987: isotope ratios of lead as indicators of pollutant source. *Sci. Total Environ. 113*, 251-268.
- LECLERCQ S., 1994. DEA 3^e cycle Université des Sciences et Technologie, Lille.
- MANDL M., VYSKOVSKY M., 1994. Kinetics of arsenic (III) oxidation by iron (III) catalyzed by pyrite in the presence of thiobacillus ferrooxidans. *Biotechnical Letter 16(11)*, 1199-1204.
- MARING H., SETTLE D.M., BUAT-MENARD P., DULAC F., PATTERSON C.C., 1987. Stable lead isotope tracers of air trajectories in the Mediterranean region. *Nature 300*, 154-156.
- MONNA F., BEN OTHMAN D., LUCK J.M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond: constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Sci. Total Environ. 166*, 19-34.
- MONTIEL A., 1996. Removal of arsenic from drinking water. Proceeding drinknet workshop on drinking water treatment WRC Pragues mars 1996 p. 54-72.
- MONTIEL A., SQUINAZI B., HARTEMANN P., WELTÉ B., DUBROU S., ROSIN C., 1997. Utilisation des isotopes du plomb pour mettre en évidence une origine prépondérante du plomb sanguin (à paraître).
- MONTIEL A., WELTÉ B., 1996. Synthèse bibliographique sur les méthodes de dosage du bore – *TSM 91 (10)*, 69.
- PUCHELT H., KRAMAR U., CUNNING G.L., KRSTIC D., 1993. Anthropogenic Pb contamination of soils, South West Germany. *Appl. Geochem. Suppl. Issue 1*, 71-73.
- RABINOWITZ M.B., WERHERILL G.W., KOPPLE J.D., 1976. Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *J. Clin. Invest. 58*, 260-270.
- SHIRAHATA H., ELIAS R.W., PATTERSON C.C., 1980. Chronological variations in concentrations and isotope compositions of anthropogenic atmosphere lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta 44*, 149-162.
- STUKAS V.J., WONG C.S., 1981. Stable isotopes as tracer in coastal waters. *Sciences 211*, 1424-1427.
- STURGES W.P., BARRIE L.A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature 329*, 144-146.