



HAL
open science

Sources et processus de transfert de la contamination à l'antimoine issue du trafic routier : étude du continuum route-bassin de rétention

Maëva Philippe

► **To cite this version:**

Maëva Philippe. Sources et processus de transfert de la contamination à l'antimoine issue du trafic routier : étude du continuum route-bassin de rétention. Environnement et Société. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASJ023 . tel-04349533

HAL Id: tel-04349533

<https://theses.hal.science/tel-04349533>

Submitted on 18 Dec 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sources et processus de transfert de la contamination à l'antimoine issue du trafic routier : étude du continuum route-bassin de rétention

Sources and transfer processes of antimony contamination from road traffic: study of the road-stormwater pond continuum

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 579 : Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Spécialité de doctorat : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures, paléobiosphères

Graduate School : Géosciences, Climat, Environnement, Planètes

Référent : Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche **LSCE (Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ)**

Sous la direction de **Sophie AYRAULT**, directrice de recherche

Et le co-encadrement de **Pierre LE PAPE**, chargé de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 16 décembre 2022, par

Maëva PHILIPPE

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Cécile QUANTIN

Professeure, Université Paris-Saclay - GEOPS

Géraldine SARRET

Directrice de recherche, Université Grenoble Alpes - ISTerre

Jörg SCHÄFER

Professeur, Université de Bordeaux - EPOC

Anaëlle SIMONNEAU

Maître de conférence, Université d'Orléans - ISTO

Présidente

Rapporteur & Examinatrice

Rapporteur & Examineur

Examinatrice

Titre : Sources et processus de transfert de la contamination à l'antimoine issue du trafic routier : étude du continuum route-bassin de rétention

Mots clés : antimoine – bassins de rétention – spéciation – isotopie – pollution – urbain

Résumé : L'augmentation de l'emprise des surfaces urbaines s'accompagne de défis sanitaires et environnementaux. Les changements technologiques associés aux réglementations environnementales ont modifié la nature et l'impact des émissions de particules liées au trafic routier ces dernières décennies. L'antimoine (Sb) est un contaminant émergent en milieu urbain. L'hypothèse qui sous-tend ce travail est que l'émission de Sb par le trafic routier, par exemple *via* l'abrasion des plaquettes de freins, est une source majeure de Sb vers les environnements urbains. En effet, Sb est désormais utilisé dans les alliages de plaquettes de frein en remplacement de l'amiante interdite dans de nombreux pays à la fin des années 1990. Dans ce cadre, ces travaux de doctorat ont pour objet d'étude des bassins de rétention des eaux pluviales routières, parfois végétalisés, qui sont des modèles de milieux récepteurs des contaminations liées au trafic routier, et dont l'étude vise à mieux comprendre les transferts de Sb depuis cette source vers l'environnement. En effet, peu d'informations sont disponibles à l'heure actuelle sur la biogéochimie de l'antimoine dans les environnements de surface tels que les hydrosystèmes urbains. Pour étudier la biogéochimie de Sb le long du continuum route-bassin, trois sites ont été sélectionnés pour ce travail : deux en zone urbanisée et un en zone rurale. Des échantillons de sédiments, de poussières de route et d'eaux de surface ont été prélevés dans des conditions optimales de préservation.

Les sédiments des bassins situés en zones urbaines présentent une signature isotopique du plomb différente des sédiments du système en zone rurale, ce qui permet de dater les sédiments accumulés. Un fort enrichissement en métaux des échantillons par rapport au fond géochimique local est mesuré dans les bassins, notamment pour les contaminants $Sb > Cu \geq Zn > Cd > Pb \geq Cr \geq Ni$. La mesure des isotopes de Sb dans les échantillons a permis de définir une signature isotopique moyenne $\delta^{123}Sb = 0,07 \pm 0,05\%$ pour la source routière. Les contrastes de $\delta^{123}Sb$ mesurés entre les compartiments dissous et sédimentaires semblent prometteurs pour le traçage de réactions biogéochimiques (*i.e.*, faisant intervenir des bactéries) telles que la réduction ou la sulfuration de Sb. Le panel de formes chimiques de Sb mesuré par absorption des rayons X sur le continuum route-bassin de rétention est très large, montrant la très forte réactivité géochimique de ce métalloïde dans ces conditions, avec une prédominance d'espèces Sb(III)-O et Sb(V)-O dans les sédiments à l'air libre et Sb(III)-S et Sb(V)-O sous colonne d'eau. Des expériences d'incubations menées sur des sédiments de bassins montrent que les processus qui contrôlent la spéciation de Sb sont rapides (quelques jours), et sont fortement dépendants du type d'apport (dissous *vs.* particulaire) et du redox du milieu (conditions oxygènes/anoxiques). Ces travaux ouvrent la voie à une compréhension fine des processus de transfert de Sb dans les milieux aquatiques urbains, et vers les moyens de lutter contre cette pollution émergente.

Title: Sources and transfer processes of antimony contamination from road traffic: study of the road-stormwater pond continuum

Keywords: antimony – stormwater ponds – speciation – isotopy – pollution – urban

Abstract: Urban surfaces increase comes with health and environmental challenges. Technological changes associated with environmental regulations have modified the nature and impact of road traffic emissions over time. Antimony (Sb) is an emerging contaminant in urban areas. The hypothesis underlying this work is that Sb emission by road traffic, for example, *via* brake pad abrasion, is a major source of Sb to urban environments. Indeed, Sb is now used in brake pad alloys to replace asbestos after its ban in most countries at the end of the 1990s. In this context, the purpose of this PhD work is to study road stormwater retention ponds, some of them being vegetated. These are models of aquatic environments receiving contaminations linked to road traffic. This study aims to better understand Sb transfers from this source to the environment. Indeed, little information is currently available on antimony in urban surface environments such as urban hydrosystems. To study the biogeochemistry of Sb along the road-pond continuum, three sites were selected: two sites are located in urban areas and one in a rural area. Sediment, road dust, and surface water samples were collected under optimal preservation conditions.

Sediments from the urban systems have a different lead isotopic signature compared to rural system sediments, which indicates the age of the accumulated sediments.

A strong enrichment of the samples compared to the local geochemical background is measured for metals, in particular for $Sb > Cu \geq Zn > Cd > Pb \geq Cr \geq Ni$. Sb isotopes measurements in the samples made it possible to define an average isotopic signature $\delta^{123}Sb = 0.07 \pm 0.05\%$ for the road source. Contrasts of $\delta^{123}Sb$ measured in dissolved and sedimentary compartments is promising for tracing biogeochemical reactions (*i.e.*, involving bacteria) such as Sb reduction or sulfuration. Sb chemical forms panel measured by X-ray absorption on the road-retention pond continuum is very diverse, showing the very strong geochemical reactivity of Sb under these conditions, with a predominance of Sb(III)-O species and Sb(V)-O in air exposed sediments and Sb(III)-S and Sb(V)-O under the water column. Incubation experiments carried out on pond sediments show that the processes that control Sb speciation are fast (a few days), are highly dependent on the Sb spike form (dissolved *vs.* particulate) and the medium redox (oxic/anoxic conditions). This work opens the way to a detailed understanding of Sb transfer processes in urban aquatic environments, and to solutions to address this emerging pollution.



Rermerciements

Je souhaite remercier le LSCE à Gif-sur-Yvette et l'IMPMC à Paris qui m'ont accueillie lors de ces travaux de thèse et leur personnel. Je remercie également le PIREN Seine et EC2CO pour leurs soutiens financiers.

Je tiens à remercier Sophie Ayrault et Pierre Le Pape pour la confiance qu'ils m'ont accordée sur ce projet de recherche. Merci pour la qualité de la formation que vous avez pu m'apporter et pour votre présence tout au long de cette thèse. De plus, merci d'avoir su vous adapter au contexte un peu particulier de cette dernière année.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse Jörg Schäfer, Géraldine Sarret, Anaëlle Simonneau, Cécile Quantin et Corinne Casiot-Marouani et d'avoir été présents en présentiel le jour de la soutenance.

Merci aux collègues d'Hydrosciences Montpellier, Corinne Casiot-Marouani, Éléonore Resongles et Rémy Freydier pour les analyses isotopiques de Sb et de spéciation liquide. Merci à vous pour les réunions enrichissantes, votre aide sur mon premier papier scientifique, lors de comités de suivi et pour votre disponibilité. Merci au synchrotron SOLEIL et plus particulièrement à la ligne de lumière SAMBA et Gautier LANDROT pour l'aide apportée sur les analyses de spéciation solide et le créneau en In House qui nous a permis d'acquérir de précieuses données.

Merci à l'équipe GEDI pour l'accueil et les pauses café des premières années, lorsque je venais encore toutes les semaines au laboratoire du plateau. Merci aux doctorants du présent et d'un ancien temps pour les moments agréables passés ensemble. Merci à Roxanne ma première co-bureau pour les pauses thé-plaid et pour la peluche licorne. Merci à Virginie, Martin, Pierre-Alexis, Irène, Olivier, Rémy et Thomas pour les pauses cafés/thés et nos discussions. Merci à Aurélie, ma seconde co-bureau, ma co-corps en carton et surtout co-date de soutenance de thèse pour ces moments passés ensemble, nos râleries, nos pleurs, nos blabla (mauvaise idée de nous mettre toutes les deux dans le même bureau !). J'espère qu'on se recroisera dans l'avenir ☺ Merci à Matthieu pour ces livres qui m'ont apportés de l'aide en début de thèse et dont les polaires me manquent.

Merci à l'équipe MinEnv pour ces 3 ans passés avec vous, pour les repas scientifiques et les discussions de dingos. Merci aux doctorants, Pierre, Camille, Quentin, Elora, Oykü (prononcé œil-cul), Gaël pour les instants thé, plantes, matcha latte, burger, fruits (;) , les

fous rires et votre écoute quand je me plaignais (jamais) ! Quentin, Oykü, le duo dont on ne comprend pas toujours les délires mais on a quand même envie de rigoler avec et Elora avec qui je pouvais parler en langage jeux vidéos en me faisant comprendre ! Merci aussi à Claire, qui ne fait pas partie des labos mais un peu quand même et qui a partagé la même thématique de thèse que moi, une grosse manip et un créneau synchrotron. Nos instants passés ensemble ont été très agréables, j'espère être invitée à ta thèse n'est-ce pas ?

Viginie, Camille, vous devez avoir chacune votre paragraphe !

Virginie, on se connaît depuis la licence et c'est par hasard que nous nous sommes retrouvées ici pour un nouveau level. Tu finissais ta thèse, à l'avant-dernier boss (manuscrit), je commençais la mienne. Merci d'avoir toujours été là, dans les pires comme les meilleurs moments. D'avoir écouté mes audio à l'autre bout du monde, ou le WE avant ma soutenance où tout semblait s'écrouler (j'ai failli perdre la partie, fiou). Continuons de nous envoyer des audio jusqu'à la fin de nos jours, peut-être que ce sera par télépathie plus tard, qui sait ?

Camille, étrangement, nous nous sommes surtout rapprochées avec le confinement. Nos conversations par messages audio et GIF ont complètement saturé la mémoire de mon téléphone ! mais quelle bouffée d'amour à chaque fois. Nos pauses thé, nos créneaux synchrotron, les yeux écarquillés devant l'azote liquide, à réparer des détecteurs Ge au scotch à peinture et nos soirées à attendre que le faisceau revienne (pratique d'avoir un écran plat dans le labo...) resteront à jamais gravés dans ma mémoire. Toi et Virginie avaient été présentes aux moments les plus compliqués ... Ouvrons un thé scientifique ensemble plus tard, c'est un bon business plan non ? on pourra créer des gourmandises comme Nickel cake et son fondant routier ou le Pyrithé.

A mes amis hors thèse : il en aura fallu de la force pour m'entendre parler thèse en boucle pendant ces 3 ans et 4 mois ! mais vous êtes toujours restées (gril power) ! Cécile, since... presque toujours et jusqu'à toujours aussi aha. Merci pour les repas, je devrais presque te payer en ticket resto au final. Angélique, nos discussions existentielles et mes petits passages de « je reste 1h max » après le travail ont bien rythmé mes semaines à Orsay !

A mes parents et Théo : merci de m'avoir accompagnée dans cette étrange aventure. Vous n'avez pas toujours compris pourquoi j'avais quitté mon CDI pour me lancer là-dedans mais vous avez toujours été là. Je suis fière de vous avoir rendu fiers. Même sur cette dernière année où les problèmes de santé ont rendu le « boss » final encore plus compliqué,

vous avez su m'apporter toute l'aide pour gagner, les meilleurs PNJ du monde. Merci du fond du cœur. Mamie aussi tu as su être là, au téléphone ou lors de mes passages. J'ai eu la chance de grandir avec deux femmes qui ont su me montrer à quel point la femme est forte et qu'elle ne doit pas se limiter par peur et manque de confiance en soi.

A mes beaux-parents : ça y est, je n'aurai plus à travailler quand je viendrai chez vous ! Merci pour les thés et les petits gâteaux apportés alors que je travaillais, une fois encore, lors de mes vacances en Ardèche :D et merci pour les petites photos de beaux paysages lorsque nous étions coincés en Île-de-France.

Et pour finir, Julien. Navrée de te dire que tu as échoué dans ta promesse de début de thèse (cf souvenir Brésil 2019 soirée de mariage de Juliana) ! tu as été un rock, toujours là, encore une fois à (faire semblant de) m'écouter tous les soirs (nuits ?), tous les WE. Tu as pris les montagnes russes avec moi et même quand la vie voulait nous mettre des obstacles, on a sù les surmonter à 2 (+tous nos amis et proches !). Le meilleur second player du monde (sans exagérer) ! On retiendra 2 dates sur 2022 : 18/07/2022 et 16/12/2022.

« Tout vient à point à qui sait attendre »

« Voilà voilà, René Lamay »

À deux personnes merveilleuses parties beaucoup trop tôt

Moussa, un être merveilleux et qui m'a été d'une grande aide

Kasia, une source d'énergie précieuse et débordante de positivité

TABLE DES MATIERES

Table des matières	10
Liste des abréviations	14
Liste des Figures	15
Liste des tableaux	25
Introduction générale	33
Chapitre I - Etat de l'Art	43
<u>I.1 Les contaminations aux éléments traces métalliques et émergence d'une contamination à l'antimoine</u>	43
I.1.1 Anthropisation et l'usage des éléments métalliques	43
I.1.1.1 Les éléments traces métalliques.....	43
I.1.1.2 Un contaminant émergeant : l'antimoine	45
I.1.2 Les sources anthropiques d'émission de Sb et impacts sur les milieux	47
I.1.2.1 L'extraction minière.....	47
I.1.2.2 Les stands de tirs.....	47
I.1.2.3 L'antimoine dans les environnements urbains	47
I.1.3 Réglementation concernant le rejet de Sb dans l'environnement	49
I.1.4 La toxicité de l'antimoine	50
I.1.4.1 Les microorganismes.....	51
I.1.4.2 Les plantes	51
I.1.4.3 Les animaux et l'Homme	51
<u>I.2 La contamination dans le contexte routier – les éléments traces métalliques et focus sur l'antimoine</u>	54
I.2.1 La contamination routière hors échappements	55
I.2.1.1 Les chaussées.....	55
I.2.1.2 Les véhicules	57
I.2.2 Emission d'antimoine par le trafic routier	58
I.2.2.1 Les plaquettes de freins	58
I.2.2.2 Les voies de dispersion de Sb en milieu routier	59
I.2.3 Les bassins de rétention : modèles de milieux accumulateurs de la contamination routière	61
I.2.3.1 Typologie des bassins	62
I.2.3.2 L'antimoine dans les bassins de rétention routiers.....	64
<u>I.3 Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité</u>	68
I.3.1 Détermination du niveau de contamination : le facteur d'enrichissement	68
I.3.2 Traçage des sources	68
I.3.2.1 Traçage de la contamination routière : L'isotopie du plomb	68
I.3.2.2 L'isotopie de l'antimoine	69
I.3.2.3 Les ratios élémentaires : Cu/Sb.....	71
I.3.2.4 La spéciation comme indicateur géochimique des sources	72
I.3.3 Mobilité et transfert de Sb : les phases porteuses	73
I.3.3.1 Sb et les oxy(hydroxy)des de fer.....	75
I.3.3.2 Sb et la présence d'espèces sulfurées.....	82
I.3.3.3 Le contrôle de la microbiologie sur la spéciation de Sb	83
I.3.3.4 Sb et les argiles	84
I.3.3.5 Sb et la matière organique	85
I.3.4 Spéciation de Sb dans les eaux de surface	86

I.3.4.1	Les rivières	86
I.3.4.2	Les lacs	87
I.3.5	Spéciation de Sb dans les stands de tirs	87
I.3.6	Spéciation de Sb en milieu routier	88
I.3.7	Changements de spéciation et fractionnement isotopique.....	90
I.4	<u>Objectif de la thèse et approches.....</u>	91
	<i>Chapitre II - Matériels et méthodes.....</i>	95
II.1	<u>Contexte et présentation des sites d'étude.....</u>	95
II.1.1	La géologie des sites	97
II.1.2	Conception des sites d'étude.....	98
II.1.2.1	Orsay : bassin semi-urbain récent (SUR)	98
II.1.2.2	Marcoussis : bassin semi-urbain ancien (SUO)	101
II.1.2.3	Saint-Martin de Bréthencourt : bassin rural récent (RR).....	107
II.2	<u>Echantillonnages et conservation des échantillons.....</u>	110
II.2.1	Bassin semi-urbain récent d'Orsay (SUR)	112
II.2.2	Bassins semi-urbain ancien de Marcoussis (SUO).....	113
II.2.3	Bassins ruraux récents de Bréthencourt (RR).....	115
II.2.4	Prélèvement pour les expériences d'incubation de sédiments en milieu contrôlés en laboratoire.....	117
II.2.1	Préparation des échantillons de terrain	118
II.2.1.1	Les sédiments.....	118
II.2.1.2	Fraction dissoute.....	119
II.2.1.3	Fraction particulaire	120
II.3	<u>Méthodes analytiques</u>	121
II.3.1	Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif – LSCE, HSM.....	121
II.3.1.1	Principe	121
II.3.1.2	Analyses par ICP-MS	123
II.3.1.3	Traitement des données multi-élémentaires, d'isotopie du plomb et d'isotopie de l'antimoine	125
II.3.2	Diffraction des rayons X - IMPMC	127
II.3.2.1	Préparation des échantillons pour l'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	128
II.3.2.2	Traitement des données	130
II.3.3	Microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie de rayons x à dispersion d'énergie (MEB-EDX) - IMPMC	130
II.3.3.1	Préparation des échantillons pour le MEB	130
II.3.3.2	Acquisition et traitement des données	131
II.3.4	Spectroscopie d'absorption des rayons X au seul K de l'antimoine et du fer : XANES et EXAFS – Synchrotrons SOLEIL (France) et ELETTRA (Italie)	131
II.3.4.1	Synthèses de composés de références	134
II.3.4.2	Préparation des échantillons et Acquisition des données.....	139
II.3.4.1	Traitement des données XANES et EXAFS.....	141
II.3.4.2	Validation des références.....	142
II.4	<u>Préparation des expériences de vieillissement de sédiment de bassin routier en incubations au laboratoire.....</u>	148
II.4.1	Etude préliminaire du sédiment	148
II.4.2	Préparation de la solution de Sb(V) à 0,025 M.....	150
II.4.3	Préparation et prélèvement des incubations	150
II.4.4	Particularités analytiques : vérification de la conservativité isotopique	156
	<i>Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales</i>	161

III.1	Démarche.....	161
III.2	Principaux résultats.....	162
III.3	Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds.....	164
	III.3.1 Abstract	164
	III.3.2 Introduction	165
	III.3.3 Materials and methods	169
	III.3.3.1 Study sites	169
	III.3.3.2 Sampling	170
	III.3.3.3 Sample preparation.....	173
	III.3.4 Analytical methods	174
	III.3.4.1 Elemental analysis and enrichment factors calculation	174
	III.3.4.2 Radiogenic lead isotope ratio analysis	175
	III.3.4.3 Antimony isotopic composition analysis	176
	III.3.4.4 Powder X-ray diffraction (XRD)	177
	III.3.4.5 Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDXS)	177
	III.3.4.6 X-ray absorption spectroscopy at the Sb K-edge	177
	III.3.5 Results	180
	III.3.5.1 Radiogenic lead isotope ratios in solid samples	180
	III.3.5.2 Spatial evolution of elemental geochemistry and enrichment factors	182
	III.3.5.3 Antimony isotopic signature.....	185
	III.3.5.4 Mineralogical analysis using SEM-EDXS	187
	III.3.5.5 Analysis of Sb molecular environment using XANES at the Sb K-edge.....	195
	III.3.6 Discussion.....	199
	III.3.6.1 Geochemical parameters as tracers of emission sources in near-road environments	199
	III.3.6.2 Antimony elemental geochemistry and associated sources.....	202
	III.3.6.3 Antimony geochemical reactivity in road impacted surface environments....	206
	III.3.7 Conclusion	208
	III.3.8 References	209
III.4	Viellissement d'échantillons prélevés dans les bassins.....	216
	III.4.1 Démarche	216
	III.4.2 Résultats.....	218
	III.4.3 Conclusion de l'étude de vieillissement.....	220
III.5	Conclusion.....	221
	Chapitre IV - Vieillissement de sédiment en conditions contrôlées	225
IV.1	Introduction.....	225
IV.2	Résultats et interprétations	226
	IV.2.1 WOx et WAnox : témoins oxygènes et anoxiques.....	226
	IV.2.1.1 Aspect visuel et paramètres physico-chimiques.....	226
	IV.2.1.2 Bilan de masse	229
	IV.2.1.3 Spéciation solide et liquide	233
	IV.2.1.4 Discussion	235
	IV.2.2 DSbOx : incubateurs en milieu oxygène dopés avec Sb(V) dissous.....	236
	IV.2.2.1 Aspect visuel et paramètres physico-chimiques.....	236
	IV.2.2.2 Bilan de masse	238
	IV.2.2.3 Spéciation	240
	IV.2.2.4 Isotopie de l'antimoine	243
	IV.2.2.5 Discussion	244
	IV.2.3 DSbLWOx : incubateurs en milieu oxygène avec faible colonne d'eau dopés avec Sb(V) dissous en milieu oxygène	245

IV.2.3.1	Aspect visuel	245
IV.2.3.2	Bilan de masse	245
IV.2.3.3	Spéciation	248
IV.2.3.4	Discussion	252
IV.2.4	DSbAnox : incubateurs en milieu anoxique dopés avec Sb(V) dissous ...	252
IV.2.4.1	Aspect visuel et paramètres physico-chimiques	252
IV.2.4.2	Bilan de masse	253
IV.2.4.3	Spéciation	255
IV.2.4.4	Isotopie de l'antimoine	259
IV.2.4.5	Discussion et comparaison avec DSbOx	259
IV.2.5	FhSbOx : incubateurs en milieu oxique dopés avec de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V)	260
IV.2.5.1	Aspect visuel et paramètres physico-chimiques	260
IV.2.5.2	Bilan de masse	262
IV.2.5.3	Spéciation	264
IV.2.5.4	Discussion	269
IV.2.6	FhSbAnox : incubateurs en milieu anoxique dopés avec de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V)	271
IV.2.6.1	Aspect visuel et paramètres physico-chimiques	271
IV.2.6.2	Analyses minéralogiques : DRX	272
IV.2.6.3	Bilan de masse	273
IV.2.6.4	Spéciation	276
IV.2.6.5	Discussion et comparaison avec FhSbOx	281
IV.2.7	FhSbSOx : incubateurs en milieu oxique dopés avec de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) avec fluch de sel à t28	282
IV.2.7.1	Bilan de masse	282
IV.2.7.2	Spéciation	284
IV.3	<u>Résumé, conclusion et éléments de discussion.....</u>	285
	<i>Chapitre V - Conclusions et perspectives</i>	291
V.1	<u>Sources de Sb dans les bassins de rétention des eaux routières</u>	291
V.2	<u>Transfert de Sb dans les bassins de rétention des eaux routières</u>	294
V.3	<u>Interaction de Sb avec les plantes et les microorganismes des bassins de rétention</u>	296
	<i>Bibliographie.....</i>	301
	<i>ANNEXES A.....</i>	323

LISTE DES ABREVIATIONS

ABS : acrylonitrile butadiène styrène	REE : rare earth elements
Ag : argent	RR : rural récent
AH : acides humiques	Sb : antimoine
Anox : anoxique	SD : standard deviation
Cd : cadmium	SED : sédiment
Cu : cuivre	Se : sélénium
Cr : chrome	SEM : MEB en anglais
DB- : Bassin de décantation	CPM : MES en anglais
DISS : dissous	Sr : strontium
DRX : Diffraction des rayons X	SUO : semi-urbain ancien
DSb : incubateur avec ajout de Sb dissous	SUR : semi-urbain récent
EF : facteur d'enrichissement	TF : transformée de Fourier
Eh : potentiel redox	Ti : titane
EI : eau interstitielle	TQ : triple-quad
ERM-EC : polyéthylène à basse densité	TSP : de silice fonctionnalisée thiol
eV : électron volt	UK : United-Kingdom
Fe : fer	UP : ultra pure
Fh : ferrihydrite	US : United-States
FhSb : ferrihydrite co-précipitée avec Sb	WOx: témoins oxydes
FT : transformée de Fourier	WAnox : témoins anoxygènes
Gt : goethite	W- : échantillon d'eau
HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques	XRD : DRX en anglais
HNO ₃ : Acide nitrique	XANES : X-Ray Absorption Spectroscopy
HPLC : chromatographie liquide haute performance	Near Edge Structure
HSM : hydrosience Montpellier	XAS : X-ray Absorption Spectroscopy
ICP-MS : Spectromètre de Masse à Couplage Inductif	Zn : zinc
In : Indium	
LCF : Combinaison linéaire	
Li : lithium	
MES : matières en suspension	
MEB : microscope électronique à balayage	
Mn : manganèse	
Na : sodium	
Ni : nickel	
Ox : oxygène	
PBDE : polybromodiphényléthers	
Pb : plomb	
PM : particulate matter. Particules fines dans l'air	
PP : polypropylène	
PPM : partie par millions	
PET : polytéréphtalate d'éthylène	
PS : polystyrène	
RDS : road dust sediment	

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Augmentation de la complexité des assemblages métalliques dans les produits génériques (Charles et al., 2017).....	34
Figure 2 : Criticité de 14 substances ou groupe (i.e Terres Rares) de substances étudiées par le BRGM depuis 2010 d'après (Le Gleuher and Audion, 2012)	35
Figure I.1 : Représentation des éléments dans les différents composants d'une voiture.....	56
Figure I.2 : Principaux contaminants reliés aux infrastructures routières	57
Figure I.3: Représentation des voies de dispersion des polluants en milieu routier (adapté de la figure de Werkenthin et al. (2014)).....	61
Figure I.4 : Photographie du a) bassin de filtration drainant l'A10 à Bréthencourt, b) bassin permanent de décantation et de régulation hydraulique drainant la N118 à Orsay, c) Bassin permanent de décantation drainant l'A10 à Bréthencourt.....	64
Figure I.5 : Résumé des valeurs de $\delta^{123}\text{Sb}$ dans différents échantillons analysés par différents groupes de recherche (Asaoka et al., 2011; Degryse et al., 2015; Ferrari et al., 2021; Lobo et al., 2012, 2013b, 2014; Resongles et al., 2015b; Rouxel et al., 2003; Tanimizu et al., 2011). Figure de gauche Wen et al., 2018 et droite Ferrari et al., 2021.	71
Figure I.6 : Diagramme Eh-pH du système Sb-S-H ₂ O (concentration Sb dissous 10^{-8} mol.L ⁻¹ et sulfure dissous 10^{-3} mol.L ⁻¹) (Filella et al., 2002b).....	74
Figure I.7 : Schéma de représentation des complexes de sphère interne (inner-sphere) ou de sphère externe (outer-sphere) avec l'exemple de la sorption d'U(VI) sur une surface de silice inspiré de (Payne et al., 2013).....	75
Figure I.8 : Modèle structural de l'environnement local de coordination de Sb impliquant le edge-sharing (en haut) et double corner-sharing (en bas) entre les octaèdres Sb-O ₆ et Fe-O ₆ (les atomes O sont représentés en rouge) (d'après Burton et al., 2020).....	76
Figure I.9 : Complexes de sorption de Sb(III) et Sb(V) à la surface de la kaolinite et de la nontronite (Ilgen and Trainor, 2012).....	85
Figure II.1 : Géolocalisation des sites d'étude : Semi-rubain récent (SUR), semi-urbain ancien (ou old, SUO), rural récent (RR).....	95
Figure II.2 : Carte des cours d'eau du bassin-versant de l'Orge (Source : www.orge-yvette.fr). Les puces indiquent la position des bassins de l'étude.....	96
Figure II.3 : Géologie du substratum au niveau des sites d'Orsay, de Marcoussis et de Saint-Martin de Bréthencourt.....	98
Figure II.4 : Evolution de la nationale 118 de 1937 à 1987. Construction du centre de la Télégraphie sans Fil (CSF) dans les années 50 et modification du tracé de la nationale entre 169 et 1974. L'emplacement actuel du système de rétention est indiqué par l'ellipse violette. (Source : Remonter le temps, IGN).....	99
Figure II.5 : Schéma représentant la conception du système d'Orsay (en haut) et photographique aérienne Google maps 2022 (en bas).....	101
Figure II.6 : Evolution historique de la N104 (Francilienne) entre 1949 et 1990. En 1949 le trait violet représente le futur tracé de la route. An 1978 nous pouvons remarquer le début de la construction de la route et en 1980 les bassins étaient déjà existants au bord de la route 2 fois 1 voie. Ils sont toujours présents en 1990 alors que la nationale est passée en 2 fois 2 voies. (Source : Remonter le temps IGN).....	102
Figure II.7 : Zone de contrôle radar de la vitesse des véhicules sur les 2,95 km entourant les deux bassins de rétention de Marcoussis (ou système de bassins semi-urbain ancien) Source My maps,	

<i>Google. Le tronçon représenté en rose clair n'est pas intercepté par nos bassins.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure II.8 : Schéma représentant la conception des systèmes de Marcoussis.....</i>	<i>104</i>
<i>Figure II.9 : Bassin non bâché de Marcoussis A (SUO) et zoom, à droite, sur le fossé en terre drainait les eaux de la route subjacente (01/2020).</i>	<i>105</i>
<i>Figure II.10 : Photographies de la descente tuilée se jetant directement depuis la N104 jusqu'à Marcoussis A à gauche (03/2021) et exutoire + buse d'apport d'eau de ruissellement de la route à droite (01/2020).....</i>	<i>105</i>
<i>Figure II.11 : Exutoire du bassin B à gauche et buse conduisant probablement les eaux des descentes tuilées se trouvant à l'aval du bassin à droite (13/02/2020).....</i>	<i>106</i>
<i>Figure II.12 : Dépôts sauvages d'électro-ménager dans la zone remaniée du bassin Marcoussis B du système SUO (01/10/2020).....</i>	<i>107</i>
<i>Figure II.13 : Vue aérienne et schéma représentant la conception des systèmes de Bréthencourt ...</i>	<i>109</i>
<i>Figure II.14 : Position des prélèvements des sédiments (flacons bouchons rouges) et d'eau (gouttes d'eau) sur le site d'Orsay.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure II.15 : Position des prélèvements des sédiments du bassin A de Marcoussis</i>	<i>114</i>
<i>Figure II.16 : Position des prélèvements des sédiments et eaux du bassin B de Marcoussis</i>	<i>115</i>
<i>Figure II.17 : Position des différents échantillons prélevés dans le bassin de Bréthencourt sens 1 et noms associés. Les gouttes représentent des échantillons d'eau, les pots des sédiments et les feuilles des végétaux</i>	<i>116</i>
<i>Figure II.18 : Lieux de prélèvement des sédiments et eaux des bassins de Bréthencourt sens 2.....</i>	<i>117</i>
<i>Figure II.19 : Point de prélèvement du sédiment pour les expériences d'incubation (bassin A du système SUO), et photographie des 4 pots de 250 mL d'échantillonnage</i>	<i>118</i>
<i>Figure II.20 : Séchage des échantillons sous vide dans un dessiccateur en boîte à gants.</i>	<i>119</i>
<i>Figure II.21 : Filtration des échantillons d'eau sur site (Orsay) à l'aide d'une seringue de 50 mL et de filtres PES 0,22 µm</i>	<i>120</i>
<i>Figure II.22 : Schéma des trois pôles et de leur rôle (Source : Thermo Fischer).....</i>	<i>122</i>
<i>Figure II.23 : Préparation classique des échantillons pour diffraction sur poudre</i>	<i>128</i>
<i>Figure II.24 : Préparation des échantillons pour diffraction sur poudre avec faible quantité.....</i>	<i>129</i>
<i>Figure II.25 : Cellule anoxique pour analyse DRX.....</i>	<i>129</i>
<i>Figure II.26 : Spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil K de Sb d'un échantillon de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V). Le spectre se décompose en deux parties : le XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) donnant des informations sur l'état d'oxydation et sur l'environnement de coordination de l'atome absorbeur, et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) donnant des informations sur le nombre et les distances entre l'élément absorbeur et les ligands ou les atomes voisins. 1s et 5p sont les couches électroniques et Ec correspond à l'énergie cinétique. (construit à partir de Briois et al. (2000) et (Baya, 2021)).....</i>	<i>133</i>
<i>Figure II.27 : Diffractogramme de la ferrihydrite 2L co-précipitée avec Sb(V) (DRX sur poudre, source Co</i>	<i>135</i>
<i>Figure II.28 : Diffractogramme de la goethite co-précipitée avec Sb(V) (DRX sur poudre, source Co)</i>	<i>136</i>
<i>Figure II.29 : Données de diffraction après soustraction du bruit de fond pour les ferrihydrites 2lines synthétisées en présence de Sb(V), de Sb(III) et expérience témoin (Fh sans Sb) représentant l'intensité (unités arbitraires) en fonction de 2θ (en degrés) (mesures réalisées à 24 keV sur la ligne de lumière CRISTAL, synchrotron SOLEIL). Les diagrammes montrent des différences de cristallinité de Fh, en particulier en présence de Sb(III). Cette différence de cristallinité est</i>	

également visible sur la fonction de distribution de paires calculée pour chaque échantillon. Les patterns obtenus sont en accord avec ceux de Michel et al., 2007 (Michel et al., 2007).....	138
Figure II.30 : À gauche, pastilles kaptonnées montées sur porte échantillon et vissé.....	141
Figure II.31 : Spectres XANES normalisés au seuil K de l'antimoine en fonction de l'énergie incidente (eV), spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine et transformées de Fourier correspondantes des composés de référence Sb(V) avec environnement local O.....	143
Figure II.32 : Spectres XANES normalisés au seuil K de l'antimoine en fonction de l'énergie incidente (eV), spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine et transformées de Fourier correspondantes des composés de référence Sb(III) avec environnement local O.....	145
Figure II.33 : Spectres XANES normalisés au seuil K de l'antimoine en fonction de l'énergie incidente (eV), spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine et transformées de Fourier correspondantes des composés de références de Sb(III) avec environnement local S.....	146
Figure II.34 : Diffractogramme du sédiment initial S-CDA-104 prélevé le 26 mars 2021. Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie.....	150
Figure II.35 : Schéma représentant la composition des incubations par ajout de Sb dans la phase particulaire (oxyhydroxides de fer porteurs de Sb, gauche) et par ajout en phase dissoute (Sb(V) dissous, droite). Sont présentées les valeurs de concentrations en fer et en Sb dans chaque fraction.....	151
Figure II.36 : Exemple de mesure de pH dans une incubation test après agitation du flacon contenant 3 g de sédiment et 30 mL d'eau.....	152
Figure II.37 : Photographie des incubations sorties de la BAG et mises en.....	152
Figure II.38 : Schéma global des incubations mises en places pour cette étude (en haut) et photographie de la préparation des incubations après ajout du sédiment en attente d'ajout d'eau avant la sortie de BAG (en bas).....	153
Figure II.39 : Aspect des batchs lors d'un test préliminaire. La photographie de droite montre le batch à t0 juste après remise en suspension des sédiments et à droite 2 h 30 après la remise en suspension. L'eau est encore trouble et riche en particules en suspension.....	154
Figure II.40 : Vérification de la conservativité de de Sb S_{Tot} (‰) dans les incubations DSbOx.....	158
Figure II.41 : Vérification de la conservativité de de Sb S_{Tot} (‰) dans les incubations DSbAnox.....	158
Figure III.1 : Location of the sampling sites in the Île-de-France region (France) and associated geology (Data source: BRGM). The three pond systems studied are located within the Orge River watershed. The old and recent semi-urban pond systems (SUO and SUR) are situated in the Essonne department while the recent rural pond system (RR) is situated in the Yvelines department.....	170
Figure III.2 : Layout of the three studied stormwater ponds systems: the semi-urban recent system (SUR) of Orsay is represented on the left top corner. The semi-urban old system (SUO) of Marcoussis is shown on the right top and the rural recent system (RR) of Bréthencourt at the bottom. Each type of sample (water, SPM, sediment) is spatially located on the schemes: pots symbols stand for solid sampling, drops stand for dissolved phase (< 0.22 µm) and suspended particulate matters (SPM > 0.3 µm) sampling.....	171
Figure III.3 : Radiogenic lead isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) measured in solids and SPM samples collected in the different highway stormwater ponds. Recent rural pond system (RR) samples are represented by blue squares, old semi-urban pond system (SUO) samples are represented by brown dots, recent semi-urban pond system (SUR) samples are represented by light pink diamonds. Endmember reference samples are in red: 1 Treated wastewater sludge collected at the Seine Aval plant (Achères) (Ayrault et al., 2012) – 2 Combined sewer overflow particles (Clichy), (Ayrault et al., 2014) – 3 Urban waste incinerator fumes (France), Carignan et al., 2005 4 Gasoline (average), (Monna et al., 1997) – 5 Seine River geochemical background, (Elbaz et al., 1986) – 6 Orge River geochemical background, (Froger et al., 2018) – 7 Urban	

- waste incinerator fumes (Clichy, Saint-Ouen, Issy), (Widory et al., 2004).....182
- Figure III.4 : Aluminium-normalized enrichment factors for a) sediments, soil, RDS and crusts and b) SPM samples compared to local geochemical background (Froger et al., 2018; Thévenot et al., 2007). Chromium EF are in cyan, Ni in red, Cu in purple, Zn in light green, Cd in pink, Sb in grey and Pb in dark green. Eighteen samples are considered for constructing the box plot in RR system, 7 for SUO system, 10 for SUR system. Six samples are considered for SPM in RR system and 7 in SUR system. The bottom branch of each boxes represents the minimum value, the bottom of the box represents the first quartile, the horizontal line inside the box represents the median value, the cross represents the mean value, the top of the box represents the third quartile, the dots represent extreme values and the top of the branch represents the maximum value for series without extreme values. Horizontal lines indicate the level of enrichment according to the classification of Sutherland, (2000).184
- Figure III.5 : $\delta^{123}\text{Sb}$ as a function of $1/[\text{Sb}]$ (Sb concentration in mg.kg^{-1} or $\text{L.}\mu\text{g}^{-1}$) given for (a) sediments, crusts, RDS and (b) water samples (dissolved fractions). Samples from SUR system are represented as pink diamonds; sediments, soils, crusts and RDS from SUO system are represented as dark purple dots; sediments from RR system are represented as blue filled squares and waters as blue contoured squares. $\delta^{123}\text{Sb}$ values from certified reference material published by Ferrari et al. 2021 are also represented: tunnel RDS (BCR 723) in red circle, incinerator fly ash (BCR -176R) in yellow circle and low-density polyethylene (ERM-EC 680m) in blue circle. The supposed local natural signatures are circled by a light blue area and samples from a core situating along the black dotted arrow. RDS sample labels are represented in red in the zoom figure and in the associated table. $\delta^{123}\text{Sb}$ data and Sb concentrations are available in Table A.8 in Table A.3 and Table A.5, respectively.187
- Figure III.6: Powder diffraction data for samples from the recent semi-urban system (SUR), the old semi-urban system (SUO) and the recent rural system (RR) stormwater pond systems. S-FBPI-1A10, S-DBSO-1A10, S-DBI-1A10, S-DBM-1A10, S-DBO-2A10 represent sample from RR system, S-CB30_3-118, S-P-118 and S-B1-118 are from SUR system and S-B-104 and S-CDA-104 were sampled SUO system. Qz - quartz; Ca - Calcite; Phy - phyllosilicates (chl - chlorite; I - illite; kao - kaolinite) - Fds - Feldspars (mainly albite and microcline); Amp - Amphibole.....189
- Figure III.7 : SEM images taken in backscattering mode (left), and qualitative EDXS analyses on the right for three samples representative of each highway stormwater pond systems SUR, SUO and RR. A zoom between 3.2 and 4.4 KeV on the X-Ray emission spectra (green rectangle) shows the presence of Sb on the basis of the La_1 to Li emission lines. Sediments S-DBI-1A10 (a) and dry sediment S-FBPI-1A10 (b) (RR system) are represented on the first and second lines, dry sediment S-F1_2-118 (c) (SUR system) on the second line and crust CDCB-104 (d) (SUO system) on the bottom line.191
- Figure III.8: Selected SEM images in backscattering electron mode of samples from the pond systems SUR, SUO and RR. Aggregates shown were observed in S-B-104, RDSB (SUO), S-DBSO-1A10 (RR) and S-F1_2-118 (SUR).192
- Figure III.9: SEM images in backscattering electron mode of samples from the highway stormwater pond systems SUR and SUO mainly showing metallic spherules.....193
- Figure III.10: Example of SEM images in backscattering electron mode with EDXS analyses showing the presence of Fe, Zn, REE, Ti, P, Cr, Mn.....194
- Figure III.11 : Antimony K-edge XANES spectra of dry and wet samples (black), underwater samples (blue) collected in the three studied sites in the Paris region (France), Sb(V)-O references (brown) are tripuhyite (FeSbO_4) and Sb(V) co-precipitated ferrihydrite; Sb(III) references (orange) are Sb(III) co-precipitated ferrihydrite, Sb_2O_3 and amorphous Sb_2S_3 ; Sb(0) is represented by metal Sb (grey). Vertical lines represent the maximum of XANES signal for known chemical environments and ligands, namely Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV), Sb(III)-S (30 496 eV), and Sb(0) (Sb-Sb, 30 496 eV).196
- Figure III.12 : (a) First derivative linear combination fitting (experimental data in black and fit in red) (b) proportion of Sb(V)-O species (brown), Sb(III)-O species (orange) and Sb(III)-S species

- (yellow) normalized to 100 % (more details of the species in supplementary information). (b) Results of LCF normalized (%) to total Sb concentration (mg.kg^{-1}) in the samples. Errors on components determined by LCF are 10 %.....198
- Figure III.13: Concentrations of Cr, Ni, Cu, Zn Cd and Pb (mg.kg^{-1}) as a function of Sb in solid samples (mg.kg^{-1}) from the Recent Rural pond system (RR, blue squares), the Old Semi-Urban pond system (SUO, dark purple dots) and the recent semi-urban pond system (SUR, pink diamonds).....201
- Figure III.14: Cu/Sb concentrations ratio in solid samples from the recent system pond (RR), the old semi-urban system pond (SUO) and the semi-recent system pond (SUR). Literatures values of Cu/Sb are also presented including different **air particulate matters** at different size (aerosols): in road aerosols (Hjortenkrans et al., 2007) - mean Cu/Sb in PM_{10} of 2 tunnels inlets and outlets in Sweden (Sterneck et al., 2001) - mean value in $\text{PM}_{2.5}$ to PM_{10} in Cologne, Germany (Weckweth et al. 2001) - mean value in PM_{10} of Thessaloniki, Greece (Vousta et al., 2002) - Cu/Cb in near road traffic area $\text{PM}_{1,2}$ in Hamburg, Germany (Stechmann et al., 1990) – mean value in PM_{10} collected in Argentina (Gomez et al., 2006); Brake pads Cu/Sb values: Hjortenkrans et al., for branded suppliers and independent **brake pads**: metallic pads from Peugeot and Renault cars, and Volkswagen family cars (Weckwert et al., 2001, Dong et al, 2017); **Soils**: top soil samples at less than 0.5 m from road pavement of Sweden cities (Hjortenkrans et al.,2006); **RDS**: RDS from London, England (Dong et al., 2006). The Cu/Sb local **geological background** (G.B.) is also represented and highlighted by the dotted circle at 25 (Froger et al., 2018).....203
- Figure III.15: Flacon de 2 L contenant le sédiment SUO Marcoussis B avec colonne d'eau en surface après tamisage du sédiment à 2 mm et vieilli 16 mois à 4°C218
- Figure III.16 : (a) Résultats des combinaisons linéaires appliquées à XANES 1^{ère} dérivée (données expérimentales en noir et ajustement en rouge) des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique ; (b) Résultats normalisés de LCF montrant le pourcentage de chaque composante et (c) pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.219
- Figure III.17 : Transformées de fourrier (à gauche) et spectres EXAFS pondérés k^3 (à droite) au seuil k de l'antimoine, d' échantillons prélevés dans le bassin RR sens 1 à l'air libre (S-FBPI-1A10, [Sb] 93 mg.kg^{-1}) et sous eau (S-DBSO-1A10, [Sb] 45,3 mg.kg^{-1})222
- Figure IV.1 : Photographies des incubations témoins en milieu anoxique (haut) et en milieu oxique (bas) au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours (t210)227
- Figure IV.2 : Photographies des incubations des témoins en milieu oxique à 28, 58, 89, 153 et 210 jours montrant l'apparition de différents types de structures organiques et la présence de plantes entre t58 et t210.228
- Figure IV.3 : Pourcentage de la fraction présente dans le sédiment (marron) et dans l'eau (fraction dissoute + eau interstitielle, bleu clair) WOx. A t28, la concentration en calcium (Ca) n'a pas pu être déterminée dans le sédiment.....230
- Figure IV.4 : Pourcentage de la fraction présente dans le sédiment (marron) et dans l'eau (fraction dissoute + eau interstitielle, bleu clair) de WAnox. A t28 et t210 le calcium (Ca) n'a pas été déterminé dans le sédiment. A t210, le potassium (K) n'a pas pu être déterminé.....232
- Figure IV.5 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des témoins oxiques et anoxiques à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyite (FeSbO_4) and Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite; les références Sb(III) (orange) sont Sb(III) co-precipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).....234
- Figure IV.6 : Photographies des incubations dopés à l'antimoine dissous au bout d'un jour, sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours après le lancement en milieu oxique.....237

Figure IV.7 : Photographies des incubations du sédiment avec ajout de Sb dissous en milieu oxygène prises à 28 jours, 58 jours, 153 jours et 210 jours.	238
Figure IV.8 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations DSbOx. A t210, la concentration en Ca n'a pas été déterminée dans le sédiment.	239
Figure IV.9 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxygène (DSbOx) à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyte (FeSbO_4) and Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite; les références Sb(III)-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).	240
Figure IV.10 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectuées entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxygène DSbOx (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxygène en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyte (FeSbO_4) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.	241
Figure IV.11 : Bilan de masse d'antimoine (mg) dans chaque incubation en considérant le sédiment (SED) et la colonne d'eau (Bas colonne d'eau (EI) + Haut colonne d'eau (DISS)) et signature isotopique $\delta^{123}\text{Sb}$ associée à chaque fraction en $X \pm Y \%$	243
Figure IV.12 : Photographies des incubations dopées à l'antimoine dissous avec faible colonne d'eau (5 mL) en milieu oxygène au bout d'un jour, sept jour et vingt-huit jours.	245
Figure IV.13 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations DSbLWOx. A t1 l'eau a été mélangée avec le sédiment avant d'être centrifugée, filtrée et prélevée, à t7, l'eau a été prélevée sans mélange à la surface du sédiment puis filtrée. A t1, les concentrations en chrome (Cr), zinc (Zn) et argent (Ag) n'ont pas pu être déterminées.	247
Figure IV.14 : Pourcentage d'antimoine dans le sédiment vs. dans la colonne d'eau à t1, t7 et t28 et t1 et t7. A t28, toute l'eau s'est évaporée.	248
Figure IV.15 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations dopées avec Sb(V) dissous à faible colonne d'eau en milieu oxygène à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyte (FeSbO_4) and Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite; les références Sb(III)-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).	249
Figure IV.16 : Comparaison des spectres XANES au seuil K de l'antimoine à t7 entre l'incubation à 5 mL d'eau et l'incubation à 30 mL d'eau.	250
Figure IV.17 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectuées entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées avec Sb(V) dissous avec faible colonne d'eau en milieu oxygène (DSbLWOx) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxygène en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyte (FeSbO_4) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.	251

- Figure IV.18 : Photographies des expériences d'incubations dopées à l'antimoine dissous en milieu anoxique au bout d'un jour, sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours252
- Figure IV.19 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations DSbAnox. La concentration en potassium (K) n'a pas été déterminée à t210 et la concentration en Ca n'a pas été déterminée dans le sédiment à t210.....254
- Figure IV.20 : Bilan de masse de Sb en milligrammes (gauche) et en pourcentage (droite) entre l'eau (EI + DISS, en bleu) et le sédiment (SED, en marron) à t1, t7, t28 et t210.....255
- Figure IV.21 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu anoxique à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyte ($FeSbO_4$) and Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite; les références Sb(III)-O-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).....256
- Figure IV.22 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectuées entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu anoxique (DSbAnox) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxique en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyte ($FeSbO_4$) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.257
- Figure IV.23 : Bilan de masse d'antimoine (mg) dans chaque incubation en considérant le sédiment et la colonne d'eau (eau interstitielle + dissous) et signature isotopique $\delta^{123}Sb$ associée à chaque fraction en $X \pm Y \%$259
- Figure IV.24 : Photographies des incubations dopées à l'antimoine co-précipité avec la ferrihydrite à sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours après le lancement en milieu oxique (en haut) et détails à t7, t28, t58, t89 et t153 (en bas).....261
- Figure IV.25 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations FhSbOx. La concentration en K n'a pas été déterminée à t210 et les concentrations Ca et Ag n'ont pas été déterminées à t28263
- Figure IV.26 : Spectres XANES au seuil k de l'antimoine des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique (FhSbOx) à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyte ($FeSbO_4$) and Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite; les références Sb(III)-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).....265
- Figure IV.27 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectuées entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées à la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique (FhSbOx) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxique en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyte ($FeSbO_4$) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.266
- Figure IV.28 : (a) Spectres XANES au seuil K du fer des échantillons correspondant aux expériences d'incubation avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique (FhSbOx), montrant une réduction graduelle du fer de t1 à t28, (b) les combinaisons linéaires associées

(donnée en noir, ajustement en rouge) et (c) résultats des combinaisons linéaires en pourcentage, ou rapportées à la masse totale de fer dans le sédiment (marron foncé le sédiment CDA, marron clair la ferrihydrite 2L, gris la magnétite).....	268
Figure IV.29 : Photographies MEB d'oxydes de fer à t28 (en haut) et t210 (en bas)	270
Figure IV.30 : Photographies des expériences d'incubations dopées à l'antimoine co-précipité avec la ferrihydrite en milieu anoxique à sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours	271
Figure IV.31 : Diffractogrammes des incubations anoxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbAnox) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie, Mt = magnétite	273
Figure IV.32 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations FhSbAnox. La concentration en K n'a pas été déterminée à t210 et la concentration en Ca n'a pas été déterminée à t28 dans le sédiment.	275
Figure IV.33 : Spectres XANES au seuil k de l'antimoine des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique (FhSbAnox) à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyte (FeSbO4) and Sb(V) co-précipité avec la ferrihydrite; les références Sb(III)-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite, Sb2O3 et Sb2S3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).....	276
Figure IV.34 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectuées entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées à la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique (FhSbAnox) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxiqne en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec la ferrihydrite et la tripuhyte (FeSbO4) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb2S3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.	278
Figure IV.35 : Spectres EXAFS pondérés k ³ au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrite co-précipitée Sb(V) en milieu anoxique au bout de vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours (t210).	279
Figure IV.36 : (a) Spectres XANES au seuil K du fer des échantillons correspondant aux expériences d'incubation avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique (FhSbAnox), montrant une réduction graduelle du fer de t1 à t28, (b) les combinaisons linéaires associées (donnée en noir, ajustement en rouge) et (c) résultats des combinaisons linéaires en pourcentage, ou rapportées à la masse totale de fer dans le sédiment (marron foncé le sédiment CDA, marron clair la ferrihydrite 2L, gris la magnétite).....	280
Figure IV.37 : Transformées de Fourier au seuil K de l'antimoine : à gauche - des échantillons FhSbAnox et FhSbOx à t8 et t210, à droite - de magnétite mises dans des solutions contenant Sb(V) ou Sb(III) pendant 1,25h à 67 jours à pH 4,7 à 7,8 (Kirsch et al., 2008).....	281
Figure IV.38 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations FhSbOx. La concentration en potassium (K) n'a pas été déterminée à t210 et celles en Ca et Ag n'ont pas été déterminées à t28	283
Figure V.1 : À gauche, concentrations en antimoine dans les particules en suspension prélevées dans l'eau de l'Orge lors de 4 campagnes. Dourdan (D), Saint-Chéron (C), Remarde (R), Egly (E), Longpont (L), Viry (V), Yvette (Y) (Le pape et al. (2012)). A droite, facteurs d'enrichissement en antimoine dans les particules en suspension collectées dans la rivière de l'Orge. Facteurs d'enrichissement de sols agricoles (pointillés noirs), échantillons de berges de rivières (ligne pleine rose), RDS (pointillés verts). Ligne pointillée bleue : limite inférieure de contamination modérée ; Ligne pointillée rose : limite inférieure du niveau significatif de contamination (Froger et al.	

(2018)).	292
Figure V.2 : Parties extérieures et intérieures de voiture et leurs composants principaux en métaux et plastiques et polymères composites (Modi & Vadhavkar, 2019)	294
Figure V.3 : Concentrations mesurées dans deux plantes collectées dans le systèmes RR sens 1 de Bréthencourt. La digestion des végétaux n'est pas complète, un résidu important se trouvait au fond des vials. De plus, le rendement mesuré via l'étalon interne est inférieur à 70 %. Ces données sont présentées à titre qualitatif. Les concentrations sont disponibles en Tableau 0.2	298
Figure A.1 : Diffractogrammes des témoins oxiques au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie	344
Figure A.2 : Diffractogrammes des témoins anoxiques au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie	344
Figure A.3 : Spectres XANES au seuil K du fer du sédiment initial (S-CDA-104), et des spectres superposés de t1, t7 et t28 des témoins en milieu oxique et anoxique	345
Figure A.4 : Diffractogrammes des incubations oxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose	345
Figure A.5 : Transformées de Fourier des échantillons de la série DSbOx et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrihydrate), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrihydrate) et Sb(III)-S (Sb ₂ S ₃ amorphe)	346
Figure A.6 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k ³ au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxique en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la ferrihydrate adsorbées avec Sb(V) (brun plus clair), et la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb(III) (orange à pois) et Sb ₂ S ₃ amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.	347
Figure A.7 : Spectres XANES au seuil K du fer pour les échantillons des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxique à t1, t7 et t28.	348
Figure A.8 : Diffractogrammes des incubations oxiques avec ajout de Sb(V) dissous avec faible hauteur de colonne d'eau (DSbLWOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie	349
Figure A.9 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k ³ au seuil k de l'antimoine dans les incubations faibles colonnes d'eau dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxique en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la ferrihydrate adsorbées avec Sb(V) (brun plus clair), et la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb ₂ S ₃ amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.	350
Figure A.10 : Diffractogrammes des incubations anoxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbAnox) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose	351
Figure A.11 : Transformées de Fourier des échantillons DSbAnox et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrihydrate), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrihydrate) et Sb(III)-S (Sb ₂ S ₃ amorphe)	352

- Figure A.12 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu anoxique en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb_2S_3 amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.....353
- Figure A.13 : Diffractogrammes des incubations oxiques dopés avec la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) (FhSbOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie354
- Figure A.14 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (rouille) Sb(V) (brun). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.....355
- Figure A.15 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (rouille) ou Sb(V) (brun). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.356
- Figure A.16 : Transformées de Fourier des échantillons FhSbAnox et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrihydrite), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrihydrite) et Sb(III)-S (Sb_2S_3 amorphe).....358
- Figure A.17 : Images MEB des échantillons à t1, t28 et t210 montrant la formation d'un halo autour de l'oxy(hydroxy)de fer synthétiques an milieu anoxique359
- Figure A.18 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique sans (S-FhSbOx-T28 et avec flush de sel (S-FhSbSOx-2-T28) à t28 en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb(III) (rouille),. Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante.....360

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Récapitulatif des différents usages de l'antimoine (Panorama 2011 du marché de l'antimoine, BRGM).....	44
Tableau I.2 : Consommation d'antimoine en kilotonnes (kt) par secteur en 2005. Source Audion (2012).....	44
Tableau I.3 : Concentrations en Sb dans différentes matrices en milieu urbain.....	48
Tableau I.4 : Réglementations européennes et françaises concernant l'antimoine	50
Tableau I.5 Concentrations en antimoine (Sb), cuivre (Cu), cadmium (Cd), plomb (Pb), zinc (Zn) et chrome (Cr) dans les sédiments de routes (RDS).....	59
Tableau I.6 : Concentrations en antimoine (Sb), cuivre (Cu) cadmium (Cd), plomb (Pb), zinc (Zn) et chrome (Cr) en mg.kg^{-1} dans la partie superficielle (quelques cm de profondeur) des sols à proximité directe des surfaces de roulement.....	60
Tableau I.7 : Concentrations en métaux et métalloïdes dans des bassins de décantation et de filtration dans des bassins de rétention européens et canadiens.....	65
Tableau I.8 : Concentrations en métaux et métalloïdes dans les sédiments d'un bassin de rétention au Royaume-Uni, à Oxted en juillet 2002 (Kamalakkannan et al., 2004). Le bassin se trouve à 50m du London Orbital (autoroute M25) au trafic journalier moyen de 120 000 véhicules	65
Tableau I.9 : Facteurs d'enrichissement dans les eaux de rejet de lavage d'un tunnel norvégien (Meland et al. (2010)).....	67
Tableau I.10 : Ratios Cu/Sb dans le cadre d'études de la pollution avec pour origine les plaquettes de freins.....	72
Tableau I.11 : Pourcentage d'espèces Sb(III) et Sb(V) mesuré dans les PM_{10} proches du trafic routier, d'une zone industrielle et d'une zone urbaine (Sánchez-Rodas et al. (2017)).....	73
Tableau I.12 : Synthèse d'articles traitant de l'interaction de Sb avec les oxy(hydroxy)des de fer (1 sulfure de fer dans Kirsch et al. 2008).....	79
Tableau I.13 : Abondances relatives des phases détectées (Sb_2O_3 , Sb_2O_5 et Sb_2S_3) telles que dérivées des résultats des ajustements par combinaisons linéaires. On rapporte également la somme des concentrations (S), qui est proche de 100 % pour tous les échantillons, et la valeur du carré χ réduit (χ_v^2), les deux indiquant de bonnes correspondances avec les spectres expérimentaux (Varrica et al., 2013).....	89
Tableau II.1 : Caractéristiques des différents lieux de prélèvements concernés par l'étude. La présence de radar est à noter dans le cadre d'une source de contamination liée au freinage	97
Tableau II.2 : Caractérisation des eaux brutes avant filtration : paramètres physico-chimiques	111
Tableau II.3 : Détails des composantes des noms des échantillons. Les éléments apparaissent dans l'ordre suivant : 1-2(3)4-5.....	112
Tableau II.4 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans l'eau lors du prélèvement de sédiments pour les expériences d'incubation dans le bassin Marcoussis A	118
Tableau II.5 : Schéma d'éluion pour la purification de Sb à l'aide de poudre de silice fonctionnalisée thiol.....	125
Tableau II.6 : médianes et moyennes des concentrations des prises d'essai (n=9) du sédiment initial S-CDA-104 prélevé en mars 2021 avec écart-type associé et erreur calculée (écart-type/médiane). Cette erreur reflète l'erreur due à l'hétérogénéité de l'échantillon	149
Tableau II.7 : erreurs de mesure calculées sur les digestions impliquant le sédiment de référence SL1 (100 mg) mesurés depuis le début des travaux de thèse. Ces erreurs représentent les erreurs de	

<i>mesures liées aux attaques acides pour la minéralisation totale des sédiments</i>	149
<i>Tableau II.8 : Noms et conditions correspondantes pour les échantillons mis en place lors des incubations. Les premières lettres décrivent les conditions, -x (1 ou 2) représente le numéro du duplicat, et t représente le temps d'incubation (1, 7, 28 et 210 jours)</i>	155
<i>Table III.1 : Poids characteristics (year of construction, type of pond conception, type of drained surfaces, traffic intensity and presence of speed cameras)</i>	172
<i>Table III.2 : Physico-chemical parameters measured in bulk water samples</i>	173
<i>Table III.3: Results of the linear combination fitting procedure applied on roadside and underwater samples. Fittings were performed by using 2 components among Fh-Sb(V), Fh-Sb(III) and am-Sb₂S₃. Fitting precision is estimated using reduced chi-square and R-factors. Errors of each component are classically considered to be 10 %</i>	199
<i>Tableau III.4: Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires des spectres XANES sur les échantillons issus du bassin SUO S-B-104 sur une fraction séchée en boîte à gants juste après prélèvement et une fraction vieillie en flacon à 4°C pendant 16 mois (sédiment + colonne d'eau du bassin) et SUR S-CB3-118 gardé 1 mois à 4°C avec colonne d'eau du bassin sur le dessus et séché en boîte à gants et fraction vieillie 11 mois et séchée en BAG. Pourcentage de chaque espèce et erreur associée, Chi² réduit et R-factor associés de la LCF sur les dérivées 1ères</i>	220
<i>Tableau IV.1 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs. Le « pH Haut colonne » d'eau ainsi que la conductivité et O₂ sont mesurés sans perturbation du milieu. Le « pH après mélange » correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau</i>	229
<i>Tableau IV.2 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau des témoins oxygènes (WOx) à t1, t7, t28 et t210</i>	230
<i>Tableau IV.3 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau des témoins anoxiques (WAnox) à t1, t7, t28 et t210</i>	232
<i>Tableau IV.4 : Spéciation de Sb dans les eaux des incubations en milieu oxygène et anoxique exprimées en µg.L⁻¹ de Sb(III) et de Sb(V)</i>	235
<i>Tableau IV.5 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs. Le « pH Haut colonne » d'eau ainsi que la conductivité et O₂ sont mesurés sans perturbation de la colonne. Le « pH après mélange » correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau</i>	238
<i>Tableau IV.6 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau à t1, t7, t28 et t210</i>	239
<i>Tableau IV.7 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations DSbOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena</i>	242
<i>Tableau IV.8 : Données de spéciation liquide exprimées en µg.L⁻¹ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations avec ajout de Sb dissous en milieu oxygène</i>	243
<i>Tableau IV.9 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau à t1, t7 et t28</i>	247
<i>Tableau IV.10 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations DSbLWOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre</i>	

<i>parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.</i>	<i>252</i>
<i>Tableau IV.11 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopés avec Sb(V) dissous en milieu anoxique. Le « pH Haut colonne » d'eau ainsi que la conductivité et O₂ sont mesurés sans perturbation de la colonne. Le « pH après mélange » correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau.</i>	<i>253</i>
<i>Tableau IV.12 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau des incubateurs DSbAnox à t1, t7, t28 et t210.</i>	<i>254</i>
<i>Tableau IV.13 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations DSbAnox. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.</i>	<i>258</i>
<i>Tableau IV.14 : Données de spéciation liquide exprimées en µg.L-1 de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations avec ajout de Sb dans la phase dissoute en milieu anoxique.</i>	<i>258</i>
<i>Tableau IV.15 : Paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopés avec Sb(V) co-ferrihydrate en milieu oxygène (FhSbOx). Le pH Haut colonne d'eau ainsi que la conductivité et O₂ sont mesurés sans perturbation de la colonne. Le pH après mélange correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau. Les valeurs des deux pH sont semblables dans les incubateurs.</i>	<i>262</i>
<i>Tableau IV.16 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau de FhSbOx à t1, t7, t28 et t210.</i>	<i>263</i>
<i>Tableau IV.17 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.</i>	<i>267</i>
<i>Tableau IV.18 : Données de spéciation liquide exprimées en µg.L-1 de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations avec ajout de Sb co-précipité avec de la ferrihydrate en milieu oxygène.</i>	<i>267</i>
<i>Tableau IV.19 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K du fer des incubations FhSbOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 7112 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.</i>	<i>268</i>
<i>Tableau IV.20 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopé la ferrihydrate co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique. Le pH Haut colonne est pris sans perturbation de la colonne comme la conductivité et l'oxygène.</i>	<i>272</i>
<i>Tableau IV.21 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau de FhSbAnox à t1, t7, t28 et t210.</i>	<i>275</i>
<i>Tableau IV.22 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbAnox. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.</i>	<i>279</i>

Tableau IV.23 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K du fer des incubations FhSbAnox. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 7112 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2 réduits (χ^2R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	280
Tableau IV.24 : Données de spéciation liquide exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations dopées avec Sb co-précipité avec de la ferrihydrite en milieu anoxique.	281
Tableau IV.25 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau à t1, t7, t28 et t210.....	283
Tableau IV.26 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O ₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopé la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique. Le pH Haut colonne est pris sans perturbation de la colonne comme la conductivité et l'oxygène.....	284
Tableau IV.27 : Données de spéciation liquide exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles.	284
Tableau A.1 : Résultats analytiques obtenus pour les standards analytiques pour les sédiments, RDS, sols et croûtes (IAEA-SL-1 et BCR-723, 100 mg), fractions dissoutes (NIST 1640A) et MES (SPM IAEA-SL-1 et SPM-BCR-723 consistant en 10 mg de SL1 ou BCR 723 avec un filtre). *n : Nombre d'analyses prises en compte pour le calcul des écarts-types (SD) et des moyennes. Les erreurs retenues pour chaque élément sont calculées en divisant les valeurs SD par la valeur moyenne (SD relative). Les valeurs certifiées sont indiquées ainsi que l'écart fourni dans les certificats de normes respectifs.	327
Tableau A.2 : Descriptions des échantillons, y compris les types d'échantillons, la date d'échantillonnage, les conditions d'échantillonnage et de séchage. L'humidité de Sous eau>saturé en eau>mouillé>sec.....	329
Table A.3: Elemental concentrations in mg.kg^{-1} (ppm) in solid samples (sediments, tile crusts, road dust sediments (RDS) and soils) for the three highway stormwater ponds studied. Standard deviations (σ) take into account the analysis of standard sediments, namely IAEA-SL-1 and BCR 723.....	332
Table A.4: Elemental concentrations in mg.kg^{-1} (ppm) in suspended particulate matter (SPM) for the three highway stormwater ponds studied. Standard deviation takes into account the analysis of standard sediments, namely IAEA-SL-1 and BCR 723 (Tableau A.1).....	336
Table A.5: Detailed elemental concentrations in $\mu\text{g.L}^{-1}$ in the dissolved fractions operationally defined as the fraction passing through a 0.22 μm filter, for the three highway stormwater ponds studied. SPM concentration for each sample is also given in mg.L^{-1} . Standard deviation are calculated from multiple analyses of the NIST 1640A sample (Tableau A.1).	337
Table A.6: Al-normalized enrichment factors of sediments, crusts, RDS and SPM compared to local geochemical background (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn concentrations from Thévenot et al., 2007 – Sb background concentration from Froger et al., 2018)	338
Table A.7: Lead isotopic composition ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) in solid samples (sediments, tile crusts, road dust sediments (RDS) and soils) of recent rural (RR), recent and old semi-urban (SUR and SUO) highway stormwater ponds, of references samples from other studies. Values for the SL1 measurements are also indicated (literature data: Treated wastewater sludge collected at the Seine Aval plant (Achères) (Ayrault et al., 2012) – Combined sewer overflow particles (Clichy), (Ayrault et al., 2014) – Gasoline (average), (Monna et al., 1997) – Seine River geochemical background, (Elbaz et al., 1986) – Orge River geochemical background, (Froger et al., 2018) – Urban waste incinerator fumes (Clichy, Saint-Ouen, Issy), (Widory et al., 2004)).	339
Table A.8: $\delta^{123}\text{Sb}$ values reported for each samples studied (sediments, tile crusts, road dust sediments (RDS), soil and dissolved fraction) in recent rural (RR), recent and old semi-urban highway stormwater ponds (SUR and SUO) as well as values reported for end members in other studies.	340

Tableau A.9 : Détails de la préparation des incubateurs : masses de sédiment, d'eau, de ferrihydrite et de solution de Sb(V) ajouté pour chaque dupliquas ainsi que les paramètres physico-chimiques mesurés.....	341
Tableau A.10 : Moyennes, médianes, écarts-types et pourcentage d'erreur des trois sous échantillons prélevés dans le flacon contenant le sédiment utilisé pour mettre en place les incubations. Chaque sous échantillon a été sous échantillon en 3 pour l'analyse ICP (n=1 par sous échantillon).....	343
Tableau A.11 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbOx. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi^2 réduits (chi^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	348
Tableau A.12 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbLWOx. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi^2 réduits (chi^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	350
Tableau A.13 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbAnox. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi^2 réduits (chi^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	353
Tableau A.14 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbOx. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi^2 réduits (chi^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	356
Tableau A.15 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbAnox. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi^2 réduits (chi^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	357
Tableau A.16 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbOx et FhSbSOx à t28. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi^2 réduits (chi^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	360
Tableau A.17 : Concentrations en mg.kg^{-1} dans les sédiments des incubations	361
Tableau A.18 : Concentrations en $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans la fraction dissoute des incubations.....	362
Tableau A.19 : Concentrations en $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux interstitielles des incubations.....	363
Tableau A.20 : Concentration en mg.kg^{-1} après digestions successives au micro-ondes avec acide chloritrique, acide nitrique et phosphorique. Les tubes contenaient beaucoup de résidus après extraction.....	364
Tableau A.21 : Concentrations en mg.kg^{-1} dans les végétaux prélevés dans le bassin de Bréthencourt sens 1.....	364

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des métaux a marqué le développement de l'histoire de l'Homme comme en attestent les noms des grandes périodes archéologiques : l'Âge du cuivre (~ 3500 av. J.-C.) suivi par l'Âge de Bronze (~2200 av. J.-C.) et l'Âge de fer (~800 av. J.-C.). Des alliages à base de cuivre, d'antimoine, d'arsenic, d'argent, de nickel et de bismuth datant de l'Âge du cuivre découverts en Europe témoignent de l'utilisation métallurgique de ces éléments (Anderson, 2012; Dillis *et al.*, 2019; Smichowski, 2008). D'autres usages d'éléments comme le plomb et le chrome ont également été répertoriés durant la période romaine (27 av. J.-C. et 476 apr. J.-C.), entrant en particulier dans la fabrication de colorants et d'opacifiants du verre (Fiorenza *et al.*, 2020).

Avec la révolution industrielle du XXème siècle, la demande en métaux a augmenté du fait de la diversification de leurs usages comme représentée en Figure 1 (Ayrault *et al.*, 2010; Connor and Thomas, 2003; Peiró *et al.*, 2013). Ces usages témoignent d'avancées technologiques mais n'ont pas été sans impact sur l'environnement (Ashley *et al.*, 2007; Barker *et al.*, 2020; Elbaz-Poulichet *et al.*, 2020). Par exemple, le développement des activités minières a fortement contribué à l'augmentation des émissions de contaminants comme l'argent, l'antimoine ou le plomb dans l'environnement dès la période romaine (Krachler *et al.*, 2008; Preunkert *et al.*, 2019), et contribue encore aujourd'hui à des enrichissements en métaux dans l'air, les eaux et les sols (Biasioli *et al.*, 2006; Meybeck, 2013; Salma and Maenhaut, 2006). Les activités anthropiques participent également à la redistribution des éléments-traces émergents dans la biosphère et induisent leur transfert dans l'environnement de surface, augmentant durablement les risques sanitaires pour l'Homme, la biodiversité et l'environnement (Nriagu and Pacyna, 1988).

Introduction générale

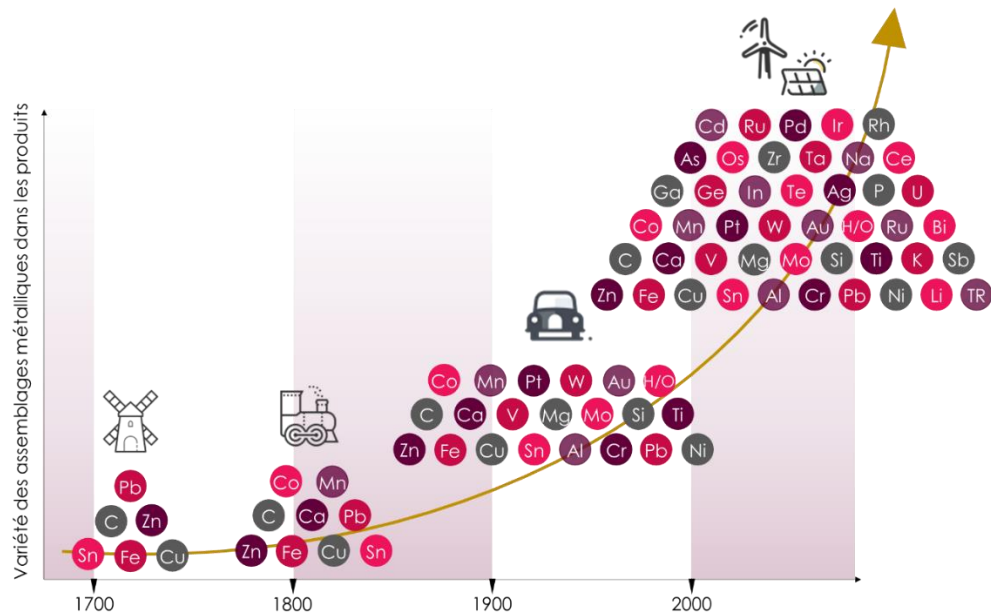


Figure 1 : Augmentation de la complexité des assemblages métalliques dans les produits génériques (Charles et al., 2017).

À l'échelle européenne, la qualité des eaux de surface est un point important de surveillance pour la santé publique. La directive européenne cadre sur l'eau 2000/60/CE a permis l'amélioration des programmes de surveillance écologique et chimique des milieux aquatiques continentaux en réduisant les sources de pollution provenant de l'agriculture, de l'industrie et des activités domestiques. La directive donne, jusqu'à 2027 (initialement 2015 puis date repoussée à 2027), l'obligation aux membres de l'Union européenne d'atteindre le bon état écologique (biologique, O₂, Nitrates, hydromorphologique, etc.) et chimique (substances dangereuses comme pesticides, hydrocarbures, éléments traces métalliques) pour toutes les masses d'eaux continentales. Néanmoins, en Europe, en 2015, seuls 40 % des eaux de surface (rivières, lacs, eaux de transition et côtières) sont considérées comme ayant au moins un bon état (ou très bon état) écologique selon les critères de la directive 2000/60/CE (European Environment Agency). En France, en 2015, 62 % des cours d'eau affichaient un bon état chimique, 44,8 % affichaient un bon ou très bon état chimique mais environ 16 % présentaient un état chimique moyen à médiocre (selon le site eaufrance.fr). Il est toutefois intéressant de noter que 18 % des polluants identifiés dans les eaux souterraines des sites et sols pollués sont des métaux et métalloïdes (Beaulaton *et al.*, 2020).

Introduction générale

Une des sources majeures de contamination des eaux de surface en milieu urbain est le ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces imperméables, drainant à la fois les dépôts atmosphériques, les émissions liées au trafic routier ainsi que les émissions liées aux surfaces métalliques des bâtiments (Müller *et al.*, 2020). Parmi les contaminants répertoriés dans les eaux de surface en milieu urbain, l'antimoine (Sb) est considéré comme un contaminant émergent (Gasperi *et al.*, 2022). En France, des études ont démontré une corrélation positive entre la contamination en antimoine des cours d'eau et la densité d'urbanisation (Froger *et al.*, 2018; Gil-Díaz *et al.*, 2018; Le Pape, 2013), mais aussi en fonction de la présence de mines historiques sur le cours des rivières (Resongles *et al.*, 2014). L'élément Sb est très faiblement concentré dans la croûte terrestre ($0,22 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Taylor and McLennan, 1995) et les principaux gisements se trouvent en Chine, en Russie et en Bolivie (Schulz *et al.*, 2017). Il est notamment utilisé pour la pigmentation du verre, dans les produits retardateurs de flammes, en catalyseur dans la fabrication du plastique ou en lubrifiant dans les plaquettes de freins (Audion, 2012; Filella *et al.*, 2019). Ces nombreux usages expliquent que le BRGM et le MEEDDM (Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer) qualifie l'antimoine comme ayant une importance stratégique moyenne à forte pour l'industrie française et montrant une criticité élevée face au risque de rupture d'approvisionnement (Figure 2).

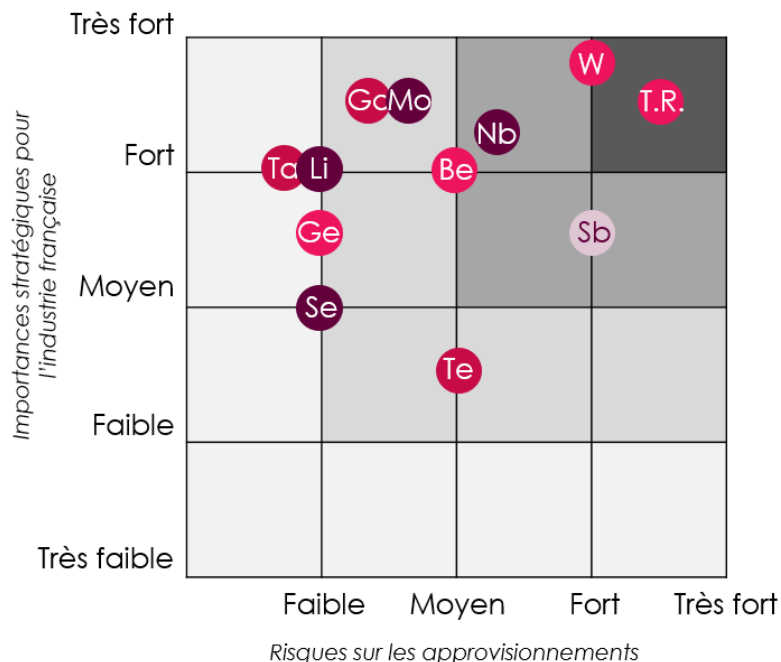


Figure 2 : Criticité de 14 substances ou groupe (i.e Terres Rares) de substances étudiées par le BRGM depuis 2010 d'après (Le Gleuher and Audion, 2012)

Introduction générale

Au vu de ses usages, les principales sources d'émission de Sb en milieu urbain sont l'incinération des déchets et le trafic routier (Dupont *et al.*, 2016; Hjortenkrans *et al.*, 2007; Nakamura *et al.*, 1996). Émis sous forme particulaire (Ayrault *et al.*, 2010; Linak and Wendt, 1993; Salma and Maenhaut, 2006), la contamination atmosphérique en antimoine *via* les particules de suspension dans l'air a notamment été étudiée au travers des études de Sánchez-Rodas *et al.* (2017) et Varrica *et al.* (2013). Ils se sont notamment basés sur des données de spéciation de Sb (état rédox et ligands) pour en retracer les sources d'émissions anthropiques (routière, industrielle) en environnement urbain. Le transfert de l'antimoine vers les eaux de surface se produit également sous forme particulaire : les particules chargées en antimoine se déposent sur les surfaces imperméables et sont transportées jusqu'aux eaux de surface par le biais des eaux de ruissellement lors d'épisodes pluvieux (Müller *et al.*, 2020). En milieu routier, les eaux de ruissellement sont en général stockées dans des bassins de rétention afin de limiter la quantité de polluants rejetés dans les cours d'eau naturels. Néanmoins, les concentrations en antimoine mesurées (jusqu'à plus de 5 mg.kg⁻¹) dans les particules en suspension de l'Orge, un affluent de la Seine, indiquent que la contamination s'exporte également par le réseau hydrologique. La contamination en antimoine observée dans les cours d'eau traversant des zones fortement urbanisées est-elle principalement liée aux émissions routières ? Les éléments Cu et Sb étant considérés comme principalement issus de l'abrasion des plaquettes de freins, l'outil le plus couramment utilisé pour tracer la source routière de Sb est le ratio des concentrations Cu/Sb (Dong *et al.*, 2017; Hjortenkrans *et al.*, 2007).

Les transferts et la réactivité géochimique de Sb issu du trafic routier sont mal connus et dépendent fortement de sa forme chimique ou spéciation. En effet, les connaissances actuelles comprennent des données de spéciation de Sb dans les milieux miniers, et dans les particules atmosphériques en milieu urbain, mais peu de données sont disponibles dans les sols et sédiments en milieu urbain, qui sont d'importants réservoirs de contamination (Amereih *et al.*, 2005a). De plus, il n'existe pour le moment pas d'étude ayant suivi les transferts de Sb depuis sa source routière vers l'environnement. Ainsi, une étude des flux et des formes chimiques de Sb sur le continuum route-bassin autoroutier permettrait de répondre à ce manque de connaissances. Sous quelles formes sont transférées Sb dans les environnements routiers ? Quelle est la dynamique de modifications rédox de Sb lors de son transfert vers les environnements de surface (sols, sédiments, hydrosystèmes) ? Comment vont-elles impacter la capacité de transfert de Sb entre les compartiments de l'environnement et vers les organismes vivants ?

Introduction générale

La toxicité d'une espèce chimique dépend de sa spéciation (Hughes and Poole, 1991). A ce sujet, les composés de Sb ne sont pas encore inscrits dans la liste REACH européenne (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals), mais sont présents sur la liste de plan continu communautaire d'évaluation des substances (CoRAP, ECHA). Effectivement, certains composés comme le trioxyde d'antimoine sont suspectés d'être cancérigènes (Boreiko and Rossman, 2020; ECHA) ou extrêmement préoccupants (SVHC) comme l'antimoniite de plomb. Ainsi, déterminer la spéciation de Sb en milieu routier pourrait apporter de nouvelles informations à même de préciser certains enjeux pour la gestion des sols et sédiments contaminés.

Par ailleurs, l'utilisation des isotopes de l'antimoine à des fins de traçage de sources et de processus biogéochimiques en est à ses prémises (Ferrari *et al.*, 2022; Resongles *et al.*, 2014; Rouxel *et al.*, 2003). Il n'existe, à ce jour, pas d'études sur l'utilisation de l'isotopie de Sb dans le but de tracer les flux de Sb et les processus biogéochimiques affectant son partitionnement isotopique en contexte routier.

Ces travaux de thèse visent à caractériser la source routière de Sb et à apporter des éléments de compréhension permettant de mieux appréhender son transfert depuis son émission jusqu'au milieu récepteur (bassins de rétention). Pour répondre à ces différents objectifs, trois sites ont été sélectionnés dans le bassin versant de l'Orge, qui a déjà fait l'objet de différentes études ayant permis de caractériser les surfaces d'occupation, la géologie et les contaminations en éléments-traces métalliques (Froger, 2018; Le Pape, 2013; Priadi, 2010; Thévenot *et al.*, 2007). Deux sites se trouvent en milieu urbanisé, en bord de routes nationales et sont bordés d'un bois ou de parcelles agricoles. Le dernier site se trouve en zone faiblement urbanisée, au bord d'une autoroute et est entouré de parcelles agricoles, avec une voie de TGV passant à toute proximité. Les bassins sont différents de par leur année de construction (années 1980-90 à 2012) mais aussi de par leur conception (bassins de décantation en série, bassin de décantation seul, bassins de décantation et de filtration). Des sédiments ont été échantillonnés, conditionnés puis stockés de manière à pouvoir conserver au maximum l'état rédox initial des échantillons. Des eaux ont été rapidement filtrées et acidifiées (ou stabilisées) sur le terrain pour limiter les phénomènes de floculation et conserver la spéciation. Les particules en suspension dans l'eau ont été obtenues par filtration d'eaux brutes en laboratoire le jour même des prélèvements. L'isotopie de l'antimoine ($\delta^{123}\text{Sb}$) sera utilisée pour la première fois dans le but de tracer les sources de Sb en contexte routier. La spectroscopie d'absorption des rayons X sous rayonnement

Introduction générale

synchrotron sera utilisée pour étudier les variations de la chimie de Sb dans des échantillons dilués de poussières de routes, de sols et de sédiments des bassins de rétention. Enfin, des incubations de sédiments de bassin de rétention des eaux routières seront réalisées afin d'étudier le contrôle exercé par les paramètres physico-chimiques du milieu sur les transformations et la réactivité géochimiques des formes présentes de Sb.

Le présent manuscrit s'articule en cinq parties :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur la contamination environnementale aux éléments métalliques avec un focus sur Sb en milieu routier et les données de concentration disponibles en bord de route et dans les bassins de rétention. Ce chapitre contient également une synthèse des données disponibles sur l'isotopie de Sb et la spéciation de l'antimoine en phase liquide et solide.

Le second chapitre détaille les sites d'étude, les méthodes de prélèvements, de préparations et d'analyses des échantillons. Les méthodes de traitement des données sont également présentées, ainsi que les détails de l'expérience de vieillissement de sédiments de bassin en batch en présence d'antimoine dissous ou particulaire.

Le troisième chapitre, rédigé sous forme d'article scientifique, actuellement en cours de révisions pour publication dans *Chemosphere*, présente les résultats obtenus sur les bassins de rétention. La caractérisation minéralogique et l'isotopie du plomb des sédiments des bassins sont présentées. Une première détermination de la signature isotopique de la contamination routière à l'antimoine $\delta^{123}\text{Sb}$ est proposée. La spéciation de Sb sur le continuum route-bassin est également discutée.

Le quatrième chapitre se focalise sur des expériences d'incubation de sédiments destinées à étudier finement et en conditions contrôlées la biogéochimie de l'antimoine dans un contexte proche de celui de nos bassins de rétention. Cette étude a pour but de déterminer les processus majeurs à l'origine des changements de formes chimiques de l'antimoine et sa réactivité géochimique face aux changements physico-chimiques dans ces environnements de surface particuliers. En effet, une meilleure compréhension de ces mécanismes permettra d'expliquer la mobilité de Sb à l'échelle moléculaire et sa potentielle dissémination dans les hydrosystèmes.

Le dernier chapitre synthétise les principales conclusions apportées par ces travaux et s'applique à utiliser ces nouvelles connaissances pour donner une nouvelle interprétation des observations faites dans la rivière de l'Orge lors de précédents travaux. Ce chapitre présente

Introduction générale

également des perspectives de recherche afin de mieux caractériser la mobilité de Sb issu du trafic routier mais aussi pour la gestion des bassins de rétention concernant la contamination à l'antimoine.

Chapitre I

État de l'Art

Chapitre I - ETAT DE L'ART

I.1 LES CONTAMINATIONS AUX ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET EMERGENCE D'UNE CONTAMINATION A L'ANTIMOINE

I.1.1 Anthropisation et l'usage des éléments métalliques

I.1.1.1 *Les éléments traces métalliques*

De nombreux éléments (métalloïdes) de sources variées peuvent être observés dans l'environnement (Nriagu and Pacyna, 1988). Le plomb par exemple, a couramment été utilisé dans les alliages mais également dans les essences jusqu'en 2000 (Komárek *et al.*, 2008). Cet élément, qui a particulièrement impacté l'environnement autour des routes (Turer *et al.*, 2001), constitue donc un marqueur du trafic routier. Le cuivre, le cadmium et le chrome, utilisés dans le secteur de la métallurgie et de l'énergie (*i.e.* batteries, éoliennes), (Nriagu and Pacyna, 1988) sont principalement émis via l'activité minière (Hiller *et al.*, 2010; Vega *et al.*, 2004) ou le trafic routier (Dong *et al.*, 2017; Hwang *et al.*, 2016).

La contamination en Sb, autrefois témoin de la contamination liée à la combustion du charbon et des essences plombées, peut être observée dans les glaces de l'Arctique et de l'Antarctique. L'observation dans ces échantillons de la diminution de la contamination en Sb serait associée à la baisse de l'utilisation du charbon et des essences plombées dans les années 1950-2000 (Krachler *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2021; Van de Velde *et al.*, 1999). Néanmoins, depuis le début des années 2010, les nouveaux usages de l'antimoine génèrent une recrudescence des concentrations en Sb dans l'environnement (Liu *et al.*, 2021). Sb est utilisé dans de nombreux domaines principalement sous forme d'oxydes, de métal et de composé sulfuré (Tableau I.1). En 2005, le premier secteur consommateur de Sb est le secteur de l'ignifugation (120 kt), suivi par celui des batteries au plomb (80 kt), des céramiques et du verre (20-25 kt), des alliages (11 kt), de la catalyse dans la fabrication du plastique (8,5 kt), du secteur de la pigmentation (535 t) et des semi-conducteurs (25 t) (Tableau I.2) (Audion, 2012). En raison de ses propriétés ignifuges, l'antimoine a été introduit dans les alliages constituant les plaquettes de frein après l'interdiction de l'utilisation de l'amiante en 1997 en France ; son utilisation s'est ensuite élargie à l'intégralité de l'Union Européenne en 2005. Toutefois, les véhicules d'occasion déjà équipés de plaquettes de frein

I.1 - Les contaminations aux éléments traces métalliques et émergence d'une contamination à l'antimoine

contenant de l'amiante ont pu circuler jusqu'au 1^{er} janvier 2003 (Source : sénat <https://www.senat.fr/questions/base/2002/qSEQ020701419.html>). De plus, en 1995, l'obligation de traiter les mobiliers des lieux publics aux retardateurs de flammes dont l'un des composants principaux est l'antimoine peut expliquer également la dissémination et l'enrichissement de cet élément chimique en milieu urbain (Meybeck, 2013).

Tableau I.1 : Récapitulatif des différents usages de l'antimoine (Panorama 2011 du marché de l'antimoine, BRGM)

Composés	Formule	Usages
Sb métal	Sb	Batteries au plomb, alliages Pb-Sb, pigment jaune (Pb,Sb), dopant pour les semi-conducteurs, munitions, alliages Cu
Trioxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₃	Retardateurs de flamme, catalyseurs (PET), stabilisation des PVC, pigments, opacifiant
Pentaoxyde d'antimoine	Sb ₂ O ₅	Retardateurs de flamme, catalyseurs (PET), stabilisation des PVC, pigments, opacifiant
Trisulfure d'antimoine	Sb ₂ S ₃	Pigment vert, lubrifiant (plaquettes), feux d'artifice
Pentasulfure d'antimoine	Sb ₂ S ₅	Vulcanisation du caoutchouc
Antimoniote de sodium	NaSbO ₃	Verre CRT, opacifiant (porcelaine)
Triacétate d'antimoine	C ₆ H ₉ H ₆ Sb(AT A)	Catalyseur (PET)
Antimoniote de plomb	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	Pigment jaune de Naples
Tartrate de potassium et d'antimoine hydraté	K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ ·5H ₂ O	Pesticides, produits pharmaceutiques
Oxyde d'antimoine et d'étain (ATO)	Sb ₂ O ₅ /SnO ₂	Cellules photovoltaïques, écrans LCD, écrans plasma

Tableau I.2 : Consommation d'antimoine en kilotonnes (kt) par secteur en 2005. Source Audion (2012)

Secteur	Masse de Sb (kt)
Ignifugation	120
Batteries	80
Verre et céramiques	20-25
Alliages	11
Catalyseur plastique	8,5
Pigment	0,535
Semi-conducteur	0,025

Qu'ils soient historiques ou récents, les usages artisanaux et industriels de l'antimoine ont conduit à son accumulation dans les compartiments de la zone critique (Filella *et al.*, 2019; Krachler *et al.*, 2001, 2008; Meybeck, 2013; Multani *et al.*, 2016). En parallèle, les connaissances de sa chimie après émission à partir des sources primaires dans

Chapitre I - Etat de l'Art

l'environnement sont parcellaires et une réglementation sur le traitement des déchets contenant l'antimoine reste à établir en Europe (Alaee *et al.*, 2003; Filella *et al.*, 2019).

I.1.1.2 Un contaminant émergeant : l'antimoine

L'antimoine (Sb) appartient au groupe 15 des métalloïdes du tableau périodique et existe sous 4 états d'oxydation : -III, 0, III et V (Filella *et al.*, 2002a). Ces états d'oxydation correspondent à différentes configurations électroniques sur les couches externes des orbitales atomiques (Sb au niveau d'oxydation 0 sont : [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³). Les niveaux d'oxydation de Sb les plus rencontrés dans l'environnement, +III et +V, ont un défaut respectivement de 3 électrons sur l'orbitale 5p et de 5 électrons sur les orbitales 4s et 5p. Ces changements de degré d'oxydation, intervenant dans les sols, dans les sédiments, ou dans l'eau (fractions particulières et fractions dissoutes), sont induits par des processus biotiques (Abin and Hollibaugh, 2014) ou abiotiques (Asta *et al.*, 2012) et dépendent de paramètres tels que le pH (Belzile *et al.*, 2001), le potentiel redox (Eh) (Wan *et al.*, 2013), la composition minéralogique du milieu (*e.g.* oxydes présents, Guo *et al.*, 2014) ou la présence de matière organique (Tella and Pokrovski, 2009). Dans l'environnement, différentes espèces chimiques de l'antimoine coexistent et leurs mobilités dépendent de leurs associations avec les fractions solides (sédiments, sols), dissoutes (en solution), et particulières (matières en suspension (MES)). Sa concentration dans la croûte terrestre est de 0,22 mg.kg⁻¹ (Taylor and McLennan, 1995).

La contamination en Sb, autrefois témoin de la contamination liée à la combustion du charbon et des essences plombées, peut être observé dans les glaces de l'Arctique et de l'Antarctique. L'observation dans ces échantillons de la diminution de la contamination en Sb serait associée à la baisse de l'utilisation du charbon et des essences plombées de la seconde moitié à la fin dans les années 1900 (Krachler *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2021; Van de Velde *et al.*, 1999). Néanmoins, depuis le début des années 2010, les nouveaux usages de l'antimoine génèrent une recrudescence des concentrations en Sb dans l'environnement (Liu *et al.*, 2021). Sb est utilisé dans de nombreux domaines principalement sous forme d'oxydes, de métal et de composé sulfuré (Tableau I.1). En 2005, le premier secteur consommateur de Sb est le secteur de l'ignifugation (120 kt), suivi par celui des batteries au plomb (80 kt), des céramiques et du verre (20-25 kt), des alliages (11 kt), de la catalyse dans la fabrication du

I.1 - Les contaminations aux éléments traces métalliques et émergence d'une contamination à l'antimoine

plastique (8,5 kt), du secteur de la pigmentation (535 t) et des semi-conducteurs (25 t) (Tableau I.2) (Audion, 2012).

Sous forme d'oxyde (Sb_2O_3), l'antimoine présente des propriétés ignifuges qui lui valent d'être utilisé dans la fabrication des retardateurs de flammes avec les polybromodiphényléthers (PBDE) (Alaee *et al.*, 2003; Krachler *et al.*, 2001; Van Velzen *et al.*, 1998). Ainsi, certains plastiques (polypropylène (PP), polytéréphtalate d'éthylène (PET) et polystyrène (PS)), mais aussi les peintures ignifugées et les textiles peuvent contenir de l'antimoine (Audion, 2012; Filella *et al.*, 2019; Nziguheba and Smolders, 2008). L'antimoine est également utilisé dans les processus de fabrication de certains plastiques comme catalyseur et stabilisateur de chaleur (Audion, 2012).

L'antimoine se retrouve dans la fabrication de pigments comme le pigment brun (antimoine chrome oxyde de titane ($\text{Ti, Cr, Sb})\text{O}_2$), vermillon ou jaune (antimoniante de plomb ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) ou jaune titanate nickel antimoine ($\text{Ti, Ni, Sb})\text{O}_2$) (J.-M Brignon, 2018). L'antimoniante de sodium (NaSbO_3) est également utilisé comme pigment dans la confection de couleurs de peintures ou de colorants pour opacifier le verre depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours (Dillis *et al.*, 2019; Turner and Filella, 2020).

Présent sous forme métallique dans des alliages (*e.g.* batteries Pb-Sb), l'antimoine permet une meilleure protection contre la corrosion (Anderson, 2012). Il est également présent en plus faible quantité dans les alliages de plomb utilisés dans la soudure, les alliages de cuivre (0,05 à 0,6 % de la masse), dans les tôles, les gainages de câbles et les munitions. L'antimoine, quand il est associé au plomb et au cuivre, confère une dureté plus importante et une meilleure résistance à la corrosion.

L'éléments Sb est utilisé en remplacement de l'amiante dans les lubrifiants solides des plaquettes de freins et d'embrayages à disques sous forme de stibine Sb_2S_3 (à hauteur de 15 % dans la composition des lubrifiants) afin d'en augmenter la stabilité (éviter l'adhérence et donc les vibrations) lors du freinage (Anderson, 2012; Cho *et al.*, 2006). Il n'existe pas de données accessibles dans la bibliographie quant à la part de marché que représente ce secteur.

Chapitre I - Etat de l'Art

I.1.2 Les sources anthropiques d'émission de Sb et impacts sur les milieux

I.1.2.1 L'extraction minière

Dans le milieu naturel, des contaminations sont observables dans les sols aux abords d'anciens sites miniers d'extraction de la stibnite ou stibine (Sb_2S_3) mais aussi dans les rivières drainant des zones minières (Asaoka *et al.*, 2012; Ashley *et al.*, 2007; Casiot *et al.*, 2007; Filella *et al.*, 2009; Resongles *et al.*, 2014). La Chine, en tant que premier producteur primaire de Sb, est le pays le plus impacté par ces émissions avec une estimation de 174 kt de Sb émis vers la biosphère en moyenne sur l'année 2013 (Chu *et al.*, 2019). Ces contaminations perdurent bien au-delà de la cessation des activités minières (Asaoka *et al.*, 2012; Ashley *et al.*, 2007; Resongles *et al.*, 2014).

I.1.2.2 Les stands de tirs

En raison de l'utilisation de l'antimoine en complément du plomb dans les munitions, les stands de tirs sont des milieux contaminés à l'antimoine (Ackermann *et al.*, 2009). Les concentrations peuvent atteindre jusqu'à 17500 mg.kg^{-1} dans la fraction $<0,5 \text{ mm}$ du sol (Johnson *et al.*, 2005). Comme pour les contaminations minières, la contamination liée aux stands de tirs perdure dans le temps et continue d'émettre de l'antimoine dans l'environnement même plus de 10 ans après la fermeture des stands (Barker *et al.*, 2020).

I.1.2.3 L'antimoine dans les environnements urbains

En 2020, plus de 55 % de la population mondiale vit en milieu urbain (Nations Unies) et les projections indiquent que plus de deux tiers de la population mondiale pourrait habiter en zone urbaine d'ici 2050 (DESA – Nations Unies). Cette croissance s'accompagne d'une extension des surfaces urbaines, qui pourraient passer de $300\,000 \text{ km}^2$ en 2000 à $770\,000 \text{ km}^2$ en 2030 et atteindre les $1\,200\,000 \text{ km}^2$ en 2050 selon certaines projections (Angel *et al.*, 2011).

En complément de cette urbanisation intense, l'utilisation accrue des matériaux constitués de métaux, dont l'antimoine (28 500 t produites en 1928 à 160 000 t en 2019 (USGS)) a engendré une augmentation mesurable de sa concentration dans les environnements urbains (Földi *et al.*, 2018; Quiroz *et al.*, 2013). Des études intégrant des données sur l'antimoine en milieu urbain sont publiées depuis les années 1980 (Fergusson and Ryan, 1984; Hopke *et al.*, 1980). Depuis, les concentrations en Sb ont été mesurées

I.1 - Les contaminations aux éléments traces métalliques et émergence d'une contamination à l'antimoine

dans les poussières urbaines de nombreuses grandes villes d'Europe (Angleterre, Norvège, Espagne, France), des Etats-Unis, du Canada, de la Nouvelle-Zélande et de la Jamaïque (Ayrault *et al.*, 2010; Fergusson and Ryan, 1984; Miguel *et al.*, 1997; Sánchez-Rodas *et al.*, 2017) (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Concentrations en Sb dans différentes matrices en milieu urbain.

Lieu	Matrice	Concentration	Méthode	Article
Londres (Angleterre)	Poussières de rue	14,6-15,8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	INAA	
New York (Etats-Unis)	Poussières de rue	3,6-8,4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	INAA	
Halifax (Canada)	Poussières de rue	1,9-2,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	INAA	Fergusson et al. 1984
Christchurch (Nouvelle-Zélande)	Poussières de rue	3,9-22 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	INAA	
Kingston (Jamaïque)	Poussières de rue	1,6-1,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	INAA	
Oslo (Norvège)	Poussières de rue	6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$	ICP-MS	Miguel et al. 1997
Cordoba (Argentine)	particules dans l'air (PM_{10})	0,01-109 $\mu\text{g.m}^{-3}$	ICP-MS	Sanchez-Rodas et al. 2017
Saclay (France)	particules dans l'air ($> 0,3 \mu\text{m}$)	2,65-7,72 $\mu\text{g.m}^{-3}$	INAA	Ayrault et al. 2010
Londres (Angleterre)	particules dans l'air (PM_{10})	0,4-7,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$	ICP-MS	Dong et al. 2017
Buenos Aires (Argentine)	particules dans l'air (PM_{10})	15,4-154 $\mu\text{g.m}^{-3}$	ICP-QMS	Gomez et al. 2006

ICP-(Q)MS = spectrométrie de masse (Quadripôle) couplée à une torche à plasma, INAA : activation neutronique

PM_{10} = particules en suspension dans l'air de diamètre inférieur à 10 μm

Les poussières urbaines prélevées à la surface des sols (émises par le trafic routier, travaux publics, incinération des déchets) ont fait l'objet d'études récentes sur leurs compositions chimiques et minéralogiques (Byrne *et al.*, 2017; Dong *et al.*, 2017; Gómez *et al.*, 2006). Les fortes concentrations en antimoine mesurées dans ces poussières et particules en suspension dans l'air (Tableau I.3) soulèvent un certain nombre de questions quant à la dangerosité de Sb sur la santé humaine mais aussi sur son devenir dans les environnements de surface (Miguel *et al.*, 1997). Les activités urbaines comme les travaux publics génèrent un brassage et une dilution des contaminants émis par le trafic routier et les incinérateurs par l'apport de matériel minéral exogène. L'apport de matériaux exogènes modifie la composition des sols et redistribue les contaminants de la surface de dépôt vers les profondeurs des sols et remblais. Ces pratiques modifient également les propriétés physico-chimiques des sols et sédiments comme le pH et la granulométrie et affectent donc potentiellement les propriétés de mobilité de l'antimoine entre les phases dissoutes et particulaires (Biasioli *et al.*, 2006; Fergusson and Ryan, 1984; Robertson *et al.*, 2003). Ainsi, il a par exemple été possible d'identifier clairement une augmentation de la contamination en Sb en fonction de la densité de l'urbanisation le long de la rivière de l'Orge (Île-de-France) (Froger *et al.*, 2018; Le Pape *et al.*, 2012). Toutefois, ces travaux ne permettaient pas d'identifier les sources d'antimoine. Ainsi, le traçage des sources et des émissions dues aux

Chapitre I - Etat de l'Art

produits dérivés de l'antimoine nécessite d'être davantage développé (Sánchez-Rodas *et al.*, 2017).

Ainsi, pour comprendre les origines de la contamination urbaine en antimoine, il faut dans un premier temps en déterminer les sources. Cette question est toutefois complexe, compte tenu de l'utilisation de l'antimoine dans de nombreux secteurs d'activité. Des interrogations se posent quant au devenir de l'antimoine émis par le trafic routier tel que les plaquettes de freins lors de leur usure (*e.g* freinage) (Hjortenkrans *et al.*, 2007) ou de l'élimination de déchets contenant de l'antimoine (plastique, tissus, matériel électronique) (Filella *et al.*, 2019; Intrakamhaeng *et al.*, 2020; Nakamura *et al.*, 1996).

I.1.3 Réglementation concernant le rejet de Sb dans l'environnement

L'antimoine n'est actuellement pas concerné par la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE). L'antimoine est soumis à différentes directives et arrêtés concernant sa concentration dans les déchets d'épandage, les plastiques ou contenants alimentaires ainsi que dans la qualité des eaux de consommation (J.-M Brignon, 2018). Ces directives et arrêtés sont résumés dans le Tableau I.4.

I.1 - Les contaminations aux éléments traces métalliques et émergence d'une contamination à l'antimoine

Tableau I.4 : Réglementations européennes et françaises concernant l'antimoine

Texte	Concerne :	Limite	Elément(s)
Directive 2010/75/EU	Emissions industrielles	Atmosphériques : 0,005-0,5 mg.Mm ⁻³	Sb+As+Pb+Cr+Co +Cu+Mn+Ni+V
		Eau : 0,005-0,85 mg.L ⁻¹	Sb
Règlement 1013/2006/CE	Transfert des déchets	l'interdiction d'exportation des déchets contenant de l'antimoine et ses composés.	Sb et ses composés
directive 2010/75/EU	Emissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution)	0,5 mg/Nm ³	Antimoine et ses composés, exprimé en Sb
Arrêté du 26/12/2012 modifiant l'arrêté du 31/01/2008 France	Emissions polluantes et déchets d'ICPE et STEP d'eaux urbaines	Déclaration lorsque le rejet dans l'air est supérieur à 10 kg par ans de Sb. Il est de 0 pour les installations d'incinération de déchets non dangereux et dangereux.	Sb
Arrêté du 14/02/2007 France	Rejets dans les eaux naturelles ou dans un réseau d'assainissement collectif urbain en provenance des ICP relatives au travail chimique du verre	<0,3 mg.L ⁻¹	Sb et ses composés
Arrêté du 02/02/1998 France	Eaux destinées à la consommation ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation	seuils de rejets dans l'air < 5 mg.m ⁻³	Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + V + Zn
		Emissions dans les eaux souterraines interdites mais ne s'applique pas pour les eaux pluviales ou certaines réinjections du secteur génie civil	Sb
arrêté du 11/01/07	Eaux potables	5 µg.L ⁻¹	Sb
Directive (UE) 2020/2184	Eaux potables	10 µg.L ⁻¹	Sb

En France, l'arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles fait mention du cadmium (Cd), du chrome (Cr), de cuivre (Cu), du mercure (Hg), du nickel (Ni), du plomb (Pb), et du sélénium (Se) et du zinc (Zn) mais ne fait pas mention de l'antimoine.

I.1.4 La toxicité de l'antimoine

Bien que le niveau de toxicité de l'antimoine soit encore débattu sur les plantes, les microorganismes, les animaux et l'Homme, la toxicité est clairement dépendante de la spéciation chimique de l'espèce considérée. De plus, la biodisponibilité de l'antimoine est également fortement impactée par les propriétés physicochimiques des sols (pH, composition) et est donc variable en fonction des milieux étudiés.

Chapitre I - Etat de l'Art

I.1.4.1 *Les microorganismes*

Les connaissances sur les effets écologiques de Sb sur les microorganismes sont encore limitées (He *et al.*, 2019). Les espèces Sb(III) et Sb(V) semblent avoir un effet inhibiteur significatif sur les populations bactériennes des sols et, au contraire, des effets stimulants sur la catégorie des actinomycètes. De plus, des espèces Sb(III) semblent inhiber le développement des populations fongiques alors qu'aucune inhibition ne semble visible avec les espèces Sb(V). Sb peut modifier la diversité et la structure des communautés microbiologiques dans l'eau, les sédiments et les sols contaminés. Par exemple, des études ont montré que Sb présente une nette toxicité car il réduit la nitrification du sol (Oorts *et al.*, 2008) et la respiration en milieu aérobie (Guillamot *et al.*, 2014).

I.1.4.2 *Les plantes*

Bien que l'antimoine ne soit pas nécessaire pour la biologie des végétaux, celui-ci peut néanmoins être bioaccumulé (Qi *et al.*, 2011). La concentration mesurée dans les plantes n'est pas toujours proportionnelle aux concentrations mesurées dans les sols. De plus, il a été démontré que le phosphate n'entraîne pas en compétition avec Sb(V) pour l'absorption dans les plantes (Tschan *et al.*, 2010). Le peu d'études existantes sur la toxicité des sols contaminés en Sb sur la flore montrent que les plantes pourraient être plus tolérantes au Sb du sol que la faune du sol (He *et al.*, 2019). Néanmoins, une exposition à Sb(V) peut mener à une réduction de la biomasse (dans le cas du riz), et au surdéveloppement de plaques de fer à la surface des racines. Ce dernier processus serait lié au stress oxydatif et de substances oxydantes par les racines en présence de Sb (Cai *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2012).

I.1.4.3 *Les animaux et l'Homme*

Le ver de fumier est couramment utilisé comme bio-indicateur de prédiction de la biodisponibilité de Sb dans les sols (Nannoni and Protano, 2016). La bioaccumulation de Sb dans les vers est fortement corrélée à la concentration en antimoine dans les sols (Nannoni *et al.*, 2011). De plus, l'activité des vers de terre semble être inhibée par la présence d'antimoine induisant une réduction de la masse corporelle chez les individus ainsi qu'une plus forte mortalité (Baek *et al.*, 2014).

I.1 - Les contaminations aux éléments traces métalliques et émergence d'une contamination à l'antimoine

Chez les mammifères, l'exposition à l'antimoine réside majoritairement sur le passage par les voies respiratoires et l'inhalation (ATSDR, 2019). Une fois intégré dans l'organisme, les composés d'antimoine peuvent subir une réduction de Sb(V) en Sb(III) par le biais de mécanismes nano-enzymatiques comme la thiolation (Ferreira *et al.*, 2003). L'inhalation d'aérosols contenant des composés d'antimoine chez l'Homme semble être la principale source d'exposition et cela pourrait avoir des conséquences sur la santé (Fort *et al.*, 2016). Il a par exemple été observé que l'exposition chronique à des particules contenant des espèces de Sb comme le trioxyde de diantimoine (Sb_2O_3) semble avoir un effet sur la structure des poumons avec l'induction de processus inflammatoires et de fibroses. Par exemple, des employés de l'industrie du verre, d'usine fabriquant du trioxyde d'antimoine ou dans l'industrie du plastique montrent des marqueurs immunologiques associés à une exposition à l'antimoine (Wu and Chen, 2017). Les études génotoxiques sur les composés d'antimoine donnent des résultats non consensuels et sont très peu nombreuses. Des résultats récents semblent montrer des dommages de l'ADN des travailleurs exposés à Sb_2O_3 (El Shanawany *et al.*, 2017), suggérant un effet génotoxique de cet élément avec un impact cancérigène cutané similaire à l'exposition à As(III). Néanmoins, la plupart des données disponibles semblent indiquer que les composés d'antimoine ne génèrent pas de phénomènes directs de mutation génétique mais ont plutôt des effets génotoxiques pouvant être liés à des modes d'action indirects tels que la génération excessive d'espèces réactives de l'oxygène, l'expression génique altérée ou l'interférence avec les processus de réparation de l'ADN (Boreiko and Rossman, 2020). Le caractère cancérigène de l'antimoine chez l'Homme n'a pas encore été clairement déterminé, même si des observations chez l'animal ont montré que l'antimoine pourrait être impliqué dans l'apparition des tumeurs, classant de fait les substances Sb_2O_3 comme étant potentiellement cancérigène pour l'Homme (Selon le Centre International de Recherche sur le Cancer).

La présence d'antimoine dans les composants du milieu routier associée à des connaissances incomplètes sur le transfert et l'exposition des populations à l'antimoine en milieu urbain font de l'antimoine un élément d'intérêt pour la santé publique. De plus, le manque d'informations sur la toxicologie de Sb en fonction de sa concentration et de l'espèce de Sb limite la compréhension de son potentiel impact sanitaire.

L'antimoine est un élément clé dans la fabrication de nombreux éléments tels que le plastique, les retardateurs de flamme, les munitions, les appareils numériques ou les plaquettes de freins (Audion, 2012). Par conséquent, Sb a fait l'objet de nombreuses études en milieu minier et dans les stands de tirs, mais reste néanmoins peu étudié en milieu urbain (Ackermann *et al.*, 2009; Resongles *et al.*, 2014).

Il est pourtant concerné par des réglementations sur les rejets dans les eaux de surface et dans les eaux de consommation et potentiellement toxique. Sb a été mesuré dans les rivières urbaines avec des concentrations 5 fois plus élevées que le fond géochimique dans les particules en suspension de l'Orge (Île-de-France) et sa présence semble être corrélée au gradient d'urbanisation (Froger *et al.*, 2018; Le Pape *et al.*, 2012).

Malgré le fait que la source routière soit reconnue comme une des sources principales d'émission de Sb dans l'environnement (Jeong and Ra, 2022; Sánchez-Rodas et al., 2017), très peu d'études existent sur le transfert de Sb de source routière jusqu'aux eaux de surface.

I.2 LA CONTAMINATION DANS LE CONTEXTE ROUTIER – LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET FOCUS SUR L'ANTIMOINE

Les contaminations d'origine routière ne se limitent pas seulement à l'environnement routier direct mais peuvent également impacter les rivières par ruissellement (Faure *et al.*, 2000; Lerat-Hardy *et al.*, 2021). Pour comprendre l'ampleur des contaminations liées au trafic routier, il est utile de faire une estimation du parc automobile français. En 2015, la France se trouvait en 3^{ème} position des pays européens en nombre de véhicules en circulation avec 32 millions de véhicules particuliers pour une population de 66,381 millions d'habitants (OICA). En 2019, près de 2,8 millions de nouveaux véhicules neufs ont été enregistrés ou vendus en France, ce qui représente environ 15 % du marché de l'Union européenne. Le trafic routier français est donc conséquent et source d'émissions polluantes dans son environnement direct et distant (Kam *et al.*, 2012; Thorpe and Harrison, 2008; Werkenthin *et al.*, 2014).

Le trafic routier est en général associé à de multiples émissions liées aux gaz d'échappement comme les émissions d'oxydes d'azotes (NO_x), de composés organiques volatils (COV), de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde de carbone (CO₂) (Kean *et al.*, 2000). La part de contamination routière liée aux autres types d'émissions est moins prise en compte par les politiques de réduction de l'impact de l'activité routière sur la santé et l'environnement (Amato *et al.*, 2014). Ainsi, certaines émissions telles que le plomb par l'essence ou l'émission de particules fines, *e.g.* dont le diamètre est inférieur à 10 micromètres (PM₁₀), ont pu être contrôlées et/ou fortement limitées par les réglementations récentes (EURO 1 à 6d), imposant aux constructeurs de modifier leurs installations. Malgré ces réglementations, l'impact historique des essences plombées est toutefois toujours visible dans l'environnement urbain (Ayrault *et al.*, 2012; Resongles *et al.*, 2014) et au-delà (De Vera *et al.*, 2021).

Des études démontrant que les métaux contenus dans les particules émises par les voitures pourraient être à l'origine d'une toxicité pour l'Homme (Cohen *et al.*, 2017; Daellenbach *et al.*, 2020), ce qui pourraient favoriser des évolutions des réglementations pour limiter l'impact du trafic routier sur l'environnement.

Chapitre I - Etat de l'Art

I.2.1 La contamination routière hors échappements

En sus des produits émis par le moteur, le trafic routier génère des émissions dans l'environnement dues aux véhicules (Figure I.1) mais également aux infrastructures routières (Figure I.2) (Branchu et al., 2013). De plus, le salage des routes en hiver (NaCl, CaCl₂) peut également mener à une contamination de l'environnement proche des routes ou à la modification de la mobilité des métaux présents en milieu routier (modification du pH, alcalinité des eaux, modification de l'activité des communautés bactériennes) (Acosta *et al.*, 2011; Bäckström *et al.*, 2004; Kim and Koretsky, 2013; Ramakrishna and Viraraghavan, 2005).

En supplément des émissions chroniques de contaminants (lixiviation du matériel routier par les pluies, détérioration mécanique de la route), le milieu routier est également sujet à des pollutions accidentelles, entre autres, *via* les accidents routiers ou les fuites d'huile/carburants des véhicules.

I.2.1.1 Les chaussées

La chaussée, *per se*, est une source de particules émises dans l'environnement. Effectivement, l'enrobé routier est un mélange à 95 % de granulats (sable, gravillons, pierres concassées), de particules fines (diamètre <63µm issues de roches (Somé, 2012)) et à 5 % d'un liant de bitume (mélanges d'hydrocarbures dont les compositions chimiques varient en fonction des matières premières utilisées (pétroles)) pouvant apporter des éléments exogènes aux environnements se trouvant à proximité des routes. Bien que les composants majoritaires des bitumes soient le carbone (80 à 87 % en équivalent massique), on trouve également des composés à base d'hydrogène (8 à 12 %), de soufre (1 à 9 %), d'oxygène (0,5 à 1,5 %), d'azote (0 à 1,5 %) ainsi que des métaux tels que le vanadium (10 – 2000 mg.kg⁻¹) ou du nickel (20 – 200 mg.kg⁻¹) (Somé, 2012)). Les chaussées sont, de par leur composition, sources d'émission d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) (Kibblewhite, 2018). Par ailleurs, les peintures de signalisation peuvent être source d'émission de métaux dans l'environnement routier tels que Zn, Pb, Ba, Cd, Cu, Cr et Sb (Adachi and Tainosho, 2004; Dong et al., 2017; Kibblewhite, 2018; Kumar et al., 2013; Mangani et al., 2005; Turner and Filella, 2020; Zhang et al., 2004). L'entretien des bas-côtés implique parfois l'utilisation d'herbicides et pesticides (Hwang et al., 2019). La friction engendrée par le roulement des véhicules sur les chaussées génèrent des particules qui

I.2 - La contamination dans le contexte routier – les éléments traces métalliques et focus sur l'antimoine

peuvent être incrustées dans d'autres particules comme celles des pneus (Kovochich et al., 2021).

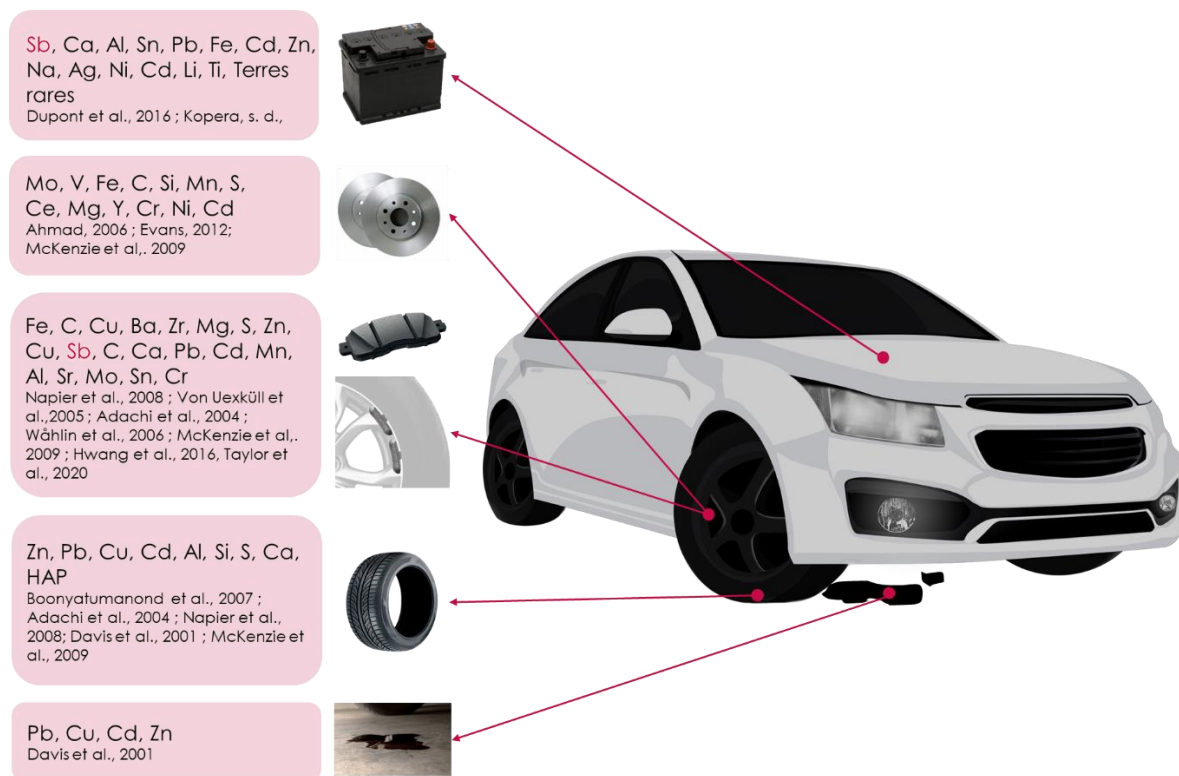


Figure I.1 : Représentation des éléments dans les différents composants d'une voiture

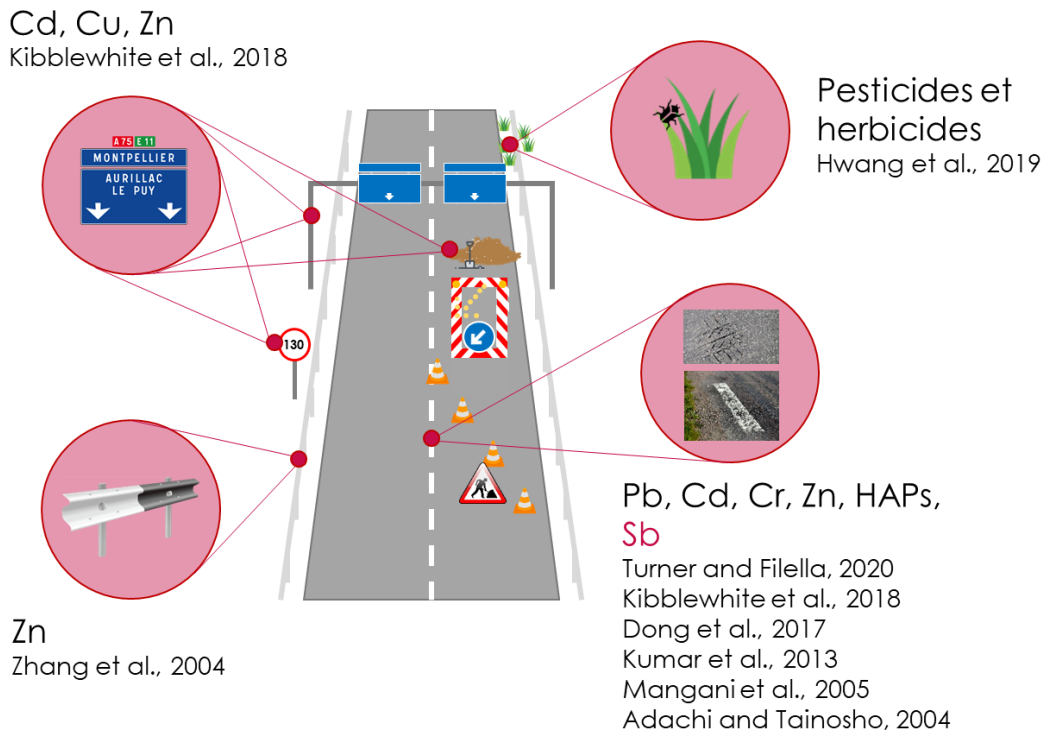


Figure I.2 : Principaux contaminants reliés aux infrastructures routières

I.2.1.2 Les véhicules

L'utilisation du plomb dans les véhicules automobiles a été grandement limitée en Europe par la directive européenne 2000/53/CE. Ainsi, les voitures entrées en circulation après 2003 contiennent très peu de plomb dans les pièces d'usure, il en est de même pour les pièces de remplacement utilisées pour les véhicules plus anciens. Malgré ces dispositions, des traces de plomb sont toujours mesurables dans certaines pièces d'usure telles que les pneus ou les systèmes de freinage (Figure I.1).

Les poussières générées par l'abrasion des pneus sont riches en minéraux et asphaltes avec des concentrations élevées en Al, Si et Ca mais aussi Fe, S, Mg et Zn en plus faible quantité (Adachi and Tainosho, 2004; Jeong and Ra, 2022). De plus, les pneus sont sources d'émission de microplastiques vers l'environnement (Rødland *et al.*, 2022; Son and Choi, 2022).

D'autres émissions liées au trafic routier ont été relevées, dont celles de l'émission de particules chargées en cuivre et en antimoine liées à l'abrasion des plaquettes de freins lors du freinage (Adachi and Tainosho, 2004).

I.2 - La contamination dans le contexte routier – les éléments traces métalliques et focus sur l'antimoine

Les composants routiers génèrent l'émission de particules assez lourdes pour se déposer sur les surfaces routières. Ces particules sont à l'origine des sédiments de routes (notés RDS par la suite pour « road dust sediment »).

I.2.2 Emission d'antimoine par le trafic routier

I.2.2.1 Les plaquettes de freins

Du fait de sa présence dans certains composants des véhicules (Figure I.1), l'antimoine est émis en association avec d'autres métaux constituant d'alliages. Plus précisément, l'antimoine proviendrait particulièrement de l'abrasion des plaquettes de freins en céramiques lors du freinage des véhicules (Dousova *et al.*, 2020). En effet, Sb est utilisé dans les lubrifiants des plaquettes de frein (Sb_2S_3) depuis l'interdiction de l'utilisation de l'amiante (Chan and Stachowiak, 2004; Lee *et al.*, 2013) dans les alliages contenant entre autre de la baryte ($BaSO_4$), de la calcite ($CaCO_3$), du Cu métallique, du zircon ($ZrSiO_4$), de la sphalérite (ZnS) et du périclase (MgO) (Amato *et al.*, 2012; Österle *et al.*, 2001). Le composé Sb_2S_3 améliore la stabilité des freins à haute température grâce à la formation d'oxydes de Sb agissant comme lubrifiant (Cho *et al.*, 2006). Avec l'augmentation de la température générée lors du freinage, une tribo-oxydation du lubrifiant Sb_2S_3 a lieu avec l' O_2 de l'air et transforme Sb_2S_3 en Sb_2O_5 et Sb_2O_3 ou Sb_2O_4 en fonction de la température et de la composition initiale des plaquettes de frein (Cho *et al.*, 2006; Ingo *et al.*, 2004; Martinez and Echeberria, 2016). En Europe, il n'existe pas encore de réglementation visant à réduire les émissions de Sb par abrasion des plaquettes de freins (contrairement aux États-Unis, réglementation EPA 2010 : « Copper-Free Brake Initiative » visant à réduire l'impact des systèmes de freinage vis-à-vis de l'émission en Cu, Ni, Zn et Sb), les plaquettes de freins en céramique contenant de l'antimoine, et ayant une forte stabilité thermique ainsi qu'une forte dureté, sont donc les modèles les plus fréquemment utilisés pour les véhicules particuliers (Chan and Stachowiak, 2004).

L'émission de particules lors de freinage est corrélée à la densité du trafic, mais aussi à l'intensité de freinage, elle-même conditionnée par la météo (pluie, verglas) et la limite de vitesse autorisée (Dousova *et al.*, 2020; Hagino *et al.*, 2016). L'émission de Sb de source « plaquettes de freins » peut donc fluctuer en fonction de la vitesse (*i.e.*, type de route) et des saisons.

Chapitre I - Etat de l'Art

I.2.2.2 Les voies de dispersion de Sb en milieu routier

Des études antérieures ont démontré qu'une majeure partie de l'antimoine est émise lors du freinage sous la forme de particules chargées en métaux comme le cuivre, le zinc ou le plomb suffisamment lourdes pour se déposer à la surface de la route après son émission par abrasion (Tableau I.5) (Hagino *et al.*, 2016; Napier *et al.*, 2008; Thorpe and Harrison, 2008). Le Tableau I.6 synthétise les résultats des études ayant analysé la concentration en antimoine dans la partie superficielle des sols à proximité directe des surfaces de roulement. Une synthèse des voies d'émission est présentée dans la Figure I.3. Une corrélation inverse existe entre la distance à la route et la concentration en métaux (Viard *et al.*, 2004), il en est de même pour l'antimoine dans les sols de bord de route (Földi *et al.*, 2018). Généralement, la concentration diminue fortement dans les sols dans les 2 premiers mètres de distance à la route. L'antimoine s'accumule principalement dans les 5 premiers centimètres du sol, ce qui pourrait témoigner, pour certains auteurs, de la faible mobilité du métalloïde dans ces conditions de bord de route (Amereih *et al.*, 2005b).

Tableau I.5 Concentrations en antimoine (Sb), cuivre (Cu), cadmium (Cd), plomb (Pb), zinc (Zn) et chrome (Cr) dans les sédiments de routes (RDS)

Auteur	Lieu	Fraction analysée	Sb	Cu	Cd	Pb	Zn	Cr
(Padoan <i>et al.</i> , 2017)	Turin, Italie	<150 µm	16-189	17-717	0,2-1,7	16-189	51-827	299-1248
(Kasimov <i>et al.</i> , 2020)	Moscou, Russie	Toutes (PM ₁ à PM>50)	2,7-6,8	40-181	0,27-1,5	20-130	160-705	32-74
(Liu <i>et al.</i> , 2019)	Nanjing, Chine	<100 µm	-	38-209,1	0,54-1,83	54,6-1013,7	191,9-768,1	86,8-356,3
(Men <i>et al.</i> , 2018)	Beijing, Chine	<1000 µm	-	26-284,5	0,18-1,80	22,4-261,3	96,3-2197,4	52,3-144,8
(Quiroz <i>et al.</i> , 2013)	Valparaiso, Chili	PM ₁ à PM ₁₀	2,5-30	-	-	-	-	-

I.2 - La contamination dans le contexte routier – les éléments traces métalliques et focus sur l'antimoine

Tableau I.6 : Concentrations en antimoine (Sb), cuivre (Cu) cadmium (Cd), plomb (Pb), zinc (Zn) et chrome (Cr) en $mg.kg^{-1}$ dans la partie superficielle (quelques cm de profondeur) des sols à proximité directe des surfaces de roulement

Auteur	Lieu	Distance à la	Sb	Cu	Cd	Pb	Zn	Cr
		route						
			$mg.kg^{-1}$					
Profondeur								
(Kadi, 2009)	Arabie Saoudite	Non renseignée	1,36-2,76	-	-	0,3-104,9	56,6-456,9	7,6-93,8
(Amereih <i>et al.</i> , 2005a)	Australie	0,2-2 m 0 - 5 cm	1,52-8,68	-	-	-	-	-
(Hjortenkrans <i>et al.</i> , 2008)	Suède	0-5 m 0,4 - 1,5 cm	1,3-8,2	25-63	0,11-0,22	29 - 65	110-260	17-53
(Hjortenkrans <i>et al.</i> , 2006)	Suède	0,5 m 0-3 cm	0,25-37	9,1-510	0,076-3,3	10-200	54-870	9,7-180
(Wang, 2011)	Chine, Xuzhou	0 - 10 cm	0,79-53	-	-	-	-	-
(Padoan <i>et al.</i> , 2017)	Turin, Italie	0-2 m 0-5 cm	1,5-13	26-433	0,2 1,9	38 - 1213	96-618	147-1048
(Yan <i>et al.</i> , 2018)	Shanghai, Chine	0 – 10 m 0-10cm	0,34-34,2	23,5-156,9	0,09-1,84	21,1-370,6	103,5-707,8	21,4-117,9

Des concentrations non négligeables en antimoine sont également mesurées dans les particules en suspension dans l'air (PM_{10}) de grandes agglomérations (jusqu'à $154 \mu g.m^{-3}$, Tableau I.3). Par exemple, au Royaume-Uni, Sb présente un facteur d'enrichissement (FE, enrichissement d'un élément donné par rapport à sa concentration naturelle sans impact des activités anthropiques, définition donnée dans le chapitre II) de 40 000 dans les PM_{10} , dépassant fortement ceux du plomb (330), du cuivre (6 000) et du fer (50) (Dong *et al.*, 2017) dans les mêmes échantillons. Ces observations ne sont pas en accord avec les études menées en laboratoire par Hagino *et al.* (2016), montrant qu'une faible fraction de particules était émise directement sous forme de $PM_{2.5}$ (particules $< 2,5 \mu m$) à PM_{10} à partir des freins, et que ces fractions différaient en fonction des véhicules étudiés (Hagino *et al.*, 2016). Ces disparités entre faibles émissions directes et mesure de concentrations élevées pourraient être expliquées, au moins partiellement, par la re-suspension de particules présentes sur la couche de roulement (Beddows and Harrison, 2019; Dong *et al.*, 2017; Hussein *et al.*, 2008; Thorpe and Harrison, 2008). En effet, ces particules, dont la taille a pu être modifiée par

Chapitre I - Etat de l'Art

d'autres processus de friction, pourraient être remises en suspension par le passage des véhicules sous forme de particules atmosphériques par temps secs, mais aussi et surtout par lessivage de la chaussée par temps de pluie comme indiqué sur la Figure I.3 (Mamoon *et al.*, 2019; Mangani *et al.*, 2005).

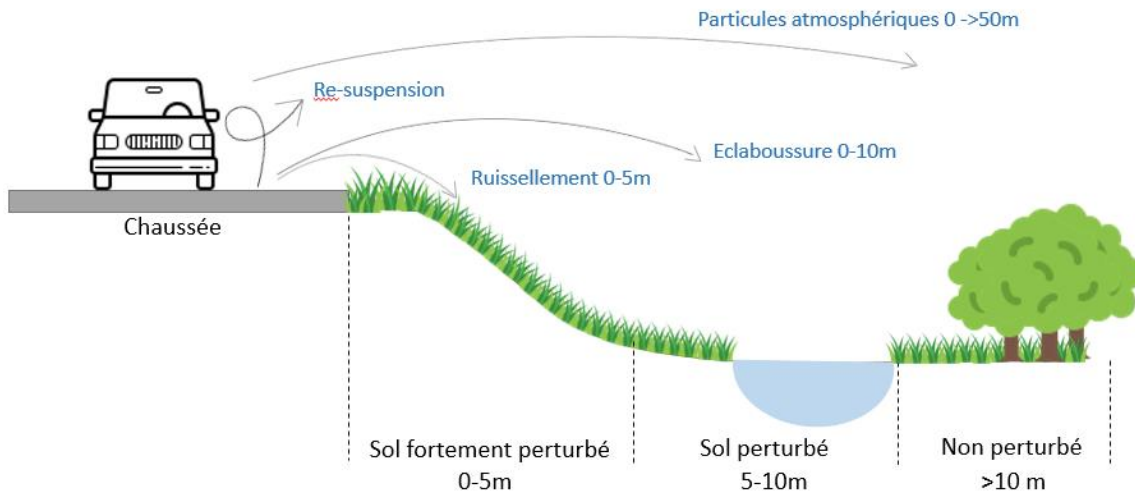


Figure I.3: Représentation des voies de dispersion des polluants en milieu routier (adapté de la figure de Werkenthin et al. (2014))

Lors d'épisodes pluvieux, il n'y a pas ou très peu d'infiltration en raison de l'imperméabilité de la couche de roulement. Les particules se trouvant sur la couche de roulement mais également sous forme de particules en suspension dans l'air sont alors lessivées (Hwang *et al.*, 2016), canalisées dans des gouttières, puis stockées dans des bassins de rétention des eaux pluviales ou rejetées directement sur l'accotement. Peu de données sont disponibles sur le transport de l'antimoine par les eaux de ruissellement en milieu routier. Il est donc important d'étudier les teneurs en antimoine dans les eaux de ruissellement lors d'évènements de lessivage, mais également de quantifier ses émissions vers les bassins de rétention des eaux routières en tant que milieux accumulateurs de la contamination routière (Barbier, 2019; Wałęga and Wachulec, 2018).

I.2.3 Les bassins de rétention : modèles de milieux accumulateurs de la contamination routière

De nombreux bassins de rétention sont visibles sur le bord des routes françaises. En effet, la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau, révisée depuis dans les articles L214-1 à L214-6 du code de l'environnement en 2017, impose une prise en charge des eaux de ruissellement lors de la construction d'ouvrages modifiant les ruissellements, comme un axe

I.2 - La contamination dans le contexte routier – les éléments traces métalliques et focus sur l'antimoine

routier. De plus, l'eau est inscrite depuis 1992 dans le patrimoine commun de la nation, exigeant sa protection contre toute pollution et la préservation des écosystèmes liés. C'est dans ce contexte que les bassins de rétention des eaux routières ont été mis en place. D'après le rapport de 2014 intitulé « Etat des lieux et rôle des bassins routiers de gestion des eaux pluviales » du département de Seine-et-Marne, ils ont notamment pour but de garantir :

- La sécurité des usagers des routes en évacuant l'eau qui pourrait s'accumuler sur la chaussée
- La pérennité des routes en limitant le ruissellement pouvant entraîner des dégâts sur les couches de roulement
- La protection de l'environnement en limitant l'infiltration d'eaux polluées, en réduisant les particules en suspension, en contenant les pollutions accidentelles et en réduisant le risque d'inondation dans les zones fortement imperméabilisées

I.2.3.1 Typologie des bassins

Les bassins recueillent les eaux de ruissellement. Ils servent donc de zone tampon avec le milieu naturel. Ils sont dimensionnés en fonction de la surface de captage drainée. En fonction des systèmes de rétention utilisés, on peut retrouver plusieurs bassins en série, différentes zones de stockage de l'eau et des sédiments, et plusieurs points alimentations. Tous les types de bassins peuvent être étanchéifiés par géo-membrane ou non. Même s'il n'existe pas de typologie officielle des bassins de rétention, il est possible d'en distinguer les principales typologies (Ruban, 2009) :

- Les bassins secs : ils ont pour vocation de limiter de potentielles inondations, ils restent secs le reste de temps. Certains bassins bâchés placés en dérivation servent de réserve en cas de pollution accidentelle.
- Les bassins permanents : ils servent à la décantation par sédimentation des particules en suspension. Une lame d'eau doit être maintenue dans ces bassins (30 cm dans les bassins de Cofiroute).
- Les bassins de filtration : Les bassins de filtration n'ont pas d'exutoire visible, l'eau s'infiltre ce qui permet une filtration des particules. Les eaux sont ensuite récupérées via des drains avant d'être rejetées dans le milieu naturel.

Chapitre I - Etat de l'Art

Certains systèmes possèdent à la fois des spécificités de décantation et de filtration, par exemple pour permettre de réguler le flux d'eau en cas de fortes pluies en plus de décanter et filtrer les eaux (Figure I.4).

Dans certains cas, les bassins sont végétalisés, ce qui permet de limiter la mobilité des contaminants inorganiques et de les bio-assimiler *via* les réseaux racinaires (Ruban, 2009). Les roseaux, souvent utilisés dans les système de filtration, peuvent bio-assimiler l'antimoine (Ghassemzadeh *et al.*, 2008) jusqu'à un certain niveau de concentration ($\sim 5-10 \text{ mg.L}^{-1}$) au-delà duquel le développement du roseau peut être perturbé (Shetty *et al.*, 2021). En outre, certaines plantes comme des fougères, le blé ou le seigle, peuvent bio-assimiler l'antimoine en fonction de sa forme chimique et l'accumuler dans les tissus (racine/tige/feuille) sous différentes formes chimiques (ou spéciation, dans l'état d'oxydation III et/ou V) (Müller *et al.*, 2013; Shtangeeva *et al.*, 2012). De plus, la matière organique présente dans ces bassins et possiblement produite par les végétaux peut impacter la mobilité de l'antimoine (Tella, 2009).

Toutefois, l'efficacité de drainage et de stockage des bassins n'est pas totale, car des pertes existent comme l'indique l'étude de Barbier (2019) (*e.g.* rejet par surverse, relargage de métaux par ajout de sels en hiver). Contrairement aux sols de bord de route, l'état hydrologique et d'accumulation de sédiments et contaminants dans les bassins varie fortement avec les saisons.

I.2 - La contamination dans le contexte routier – les éléments traces métalliques et focus sur l'antimoine

I.2.3.2 L'antimoine dans les bassins de rétention routiers



Figure I.4 : Photographie du a) bassin de filtration drainant l'A10 à Bréthencourt, b) bassin permanent de décantation et de régulation hydraulique drainant la N118 à Orsay, c) Bassin permanent de décantation drainant l'A10 à Bréthencourt

Peu de données sont disponibles sur la concentration en antimoine dans les bassins de rétention des eaux routières. Les études portent de façon générale sur les sédiments de routes ou les concentrations dans les sols de bords de routes mais peu s'intéressent aux bassins de rétention. Les études existantes ne se concentrent pas spécifiquement sur l'antimoine mais portent sur un cortège d'éléments issus de la pollution routière tels que l'antimoine, le cuivre, le chrome, le cadmium, le zinc ou encore le plomb (Kamalakkannan *et al.*, 2004; Nielsen *et al.*, 2015; Perron and Pick, 2020; Stachel *et al.*, 2010).

Dans le Tableau I.7, les valeurs minimales et maximales des concentrations dans l'eau en $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour Sb, Cd, Cr, Cu Pb et Zn issues de la littérature dans les eaux des bassins de décantation et/ou filtration sont présentées. En fonction des études réalisées, les eaux ont été filtrées à 11 μm (Kamalakkannan *et al.*, 2004), non filtrées avant analyse (Nielsen *et al.*, 2015), ou les informations sur le protocole de filtration n'ont pas été communiquées (Perron and Pick, 2020; Stachel *et al.*, 2010). Les concentrations les plus élevées, en gras dans le

Chapitre I - Etat de l'Art

Tableau I.7, sont obtenues dans les eaux non filtrées, ce qui laisse penser qu'il pourrait exister une affinité de Sb pour les particules en suspension. Le trafic de nos bassins routiers est inférieur à celui des 3 premiers bassins du tableau (entre 42 000 et 57 000 véhicules par jour), mais reste du même ordre de grandeur.

Tableau I.7 : Concentrations en métaux et métalloïdes dans des bassins de décantation et de filtration dans des bassins de rétention européens et canadiens

	<i>Eaux de bassins de décantation et de filtration Hambourg, Allemagne (Stachel et al., 2010)</i>	<i>Eaux de bassin de rétention Oxted, Royaume-Unis (Kamalakkannan et al., 2004)</i>	<i>Bassin de rétention Gårda, Suède (Nielsen et al., 2015)</i>	<i>Bassin de rétention Järnbrott, Suède (Nielsen et al., 2015)</i>	<i>Bassin de rétention Ottawa, Canada (Perron & Pick, 2020)</i>
<i>Spécificité des bassins</i>		Bassin de filtration argileux planté, sec hors temps de pluie			41 bassins dont 31 résidentiels, 9 commerciaux et 1 routier
<i>Trafic journalier</i>	63 000 – 101 000	120 000	100 000	40 000	Non communiqué
<i>Nature surface drainée</i>	Routière	Routière	Routière	30% Industrielle/commerciale 70% résidentielle	résidentielles, commerciales, et routière
<i>Contexte de prélèvement</i>	Entre Mai 2007 et mars 2008	Eté 2002 Pas d'orage	Printemps 2013 Pendant un orage	Printemps 2013 Pendant un orage	Juin/juillet sept-19
<i>Filtration</i>	Non spécifié	Filtré 11µm	Non filtré	Non filtré	Non spécifié
<i>Sb (µg.L⁻¹)</i>	0,70 - 1,1	0,67 – 8,19	6,5-11	<1,3 – 2,7	7,11 - 9,24
<i>Cd (µg.L⁻¹)</i>	<0.05	0,9 – 7,2	<1,3	<1,3	< 0,20 - 0,50
<i>Cr (µg.L⁻¹)</i>	0,13 - 1,2	9,2- 32,5	9,4 - 25	<1,3 – 4,8	< 0,1
<i>Cu (µg.L⁻¹)</i>	3,3 - 70	14 - 78	64 - 140	15 - 53	0,13 - 1,60
<i>Pb (µg.L⁻¹)</i>	2,7 – 90	38 - 185	5,8 - 16	2,2 - 6,3	0,68 - 8,6
<i>Zn (µg.L⁻¹)</i>	<0,05 - 195	8,3 - 24,1	270 - 460	50 - 220	< 0,1 - 0,55

Tableau I.8 : Concentrations en métaux et métalloïdes dans les sédiments d'un bassin de rétention au Royaume-Uni, à Oxted en juillet 2002 (Kamalakkannan et al., 2004). Le bassin se trouve à 50m du London Orbital (autoroute M25) au trafic journalier moyen de 120 000 véhicules

<i>Auteur</i>	<i>Lieu</i>	<i>Fraction</i>	<i>Sb (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Cu (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Cd (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Pb (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Zn (mg.kg⁻¹)</i>	<i>Cr (mg.kg⁻¹)</i>
<i>Kamalakkannan</i>	Oxted, Royaume Unis	Sédiments de bassin de rétention	1,44 - 2,01	98 - 114	32,7 - 45,2	30,6 - 52,1	721 - 914	164 - 189

I.2 - La contamination dans le contexte routier – les éléments traces métalliques et focus sur l'antimoine

Seul un papier présente des concentrations en antimoine dans les sédiments d'un bassin de rétention (Kamalakkannan *et al.*, 2004). Les concentrations mesurées en antimoine sont à peu près constantes allant de $1,44 \text{ mg.kg}^{-1}$ à $2,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ au sein du même bassin de rétention (Tableau I.8). La concentration en Sb est légèrement plus élevée dans les sédiments proches de l'exutoire du bassin. Cette variation n'est pas expliquée par les auteurs. Les auteurs ont également prélevé des sédiments à l'extérieur du bassin de rétention, dans un bassin où eaux souterraines et eaux « traitées » du bassin de rétention se rejoignent et ont mesuré une concentration de $0,72 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Sb. Les sédiments du bassin de rétention des eaux routières sont donc plus de 2 fois plus enrichis en Sb, indiquant une contamination du bassin en antimoine.

Malgré le peu de données disponibles sur l'antimoine dans les sédiments de bassins de rétention, on peut identifier des concentrations supérieures au fond géochimique de la croûte terrestre ($0,22 \text{ mg/kg}$ (Taylor and McLennan, 1995)) qui témoignent de l'effet concentrateur des bassins de rétention des eaux routières.

En Norvège, de nombreux tunnels routiers ont été construits afin de s'adapter au relief montagneux mais aussi pour réduire la pollution sonore et la pollution de l'air. Les chaussées de ces tunnels sont régulièrement nettoyées (à l'aide d'une balayeuse puis nettoyeurs haute pression) et les eaux sont stockées dans des bassins avant d'être rejetées dans des cours d'eaux (Meland *et al.*, 2010). Une étude visant à mesurer l'impact du nettoyage des chaussées dans un tunnel norvégien a mis en évidence la source routière de la contamination en antimoine dans les bassins de rétention (Meland *et al.*, 2010). Les concentrations en antimoine et autres éléments ont été mesurées dans les eaux du bassin de rétention avant le lavage et après le lavage. Les facteurs d'enrichissement par rapport aux concentrations dans le bassin avant lavage du tunnel sont représentés dans le Tableau I.9. Pour l'antimoine, il a été observé un facteur d'enrichissement supérieur à 20 correspondant à un niveau d'enrichissement extrême. Une filtration des échantillons a permis d'identifier que l'antimoine était dans ce cas contenu en totalité dans la phase dissoute. Cela indiquerait donc que de l'antimoine est présent sur les chaussées et pourrait être transporté par les eaux de ruissellement vers les bassins de rétention, dans le cas présent, car il est facilement solubilisé.

Tableau I.9 : Facteurs d'enrichissement dans les eaux de rejet de lavage d'un tunnel norvégien (Meland *et al.* (2010))

Elément	Facteurs d'enrichissement
Sb	>20
Cd	>2
Cr	>2
Cu	>5
Pb	>5
Zn	>50

L'usure des véhicules et des chaussées émet des contaminants dans l'environnement (*e.g.* métaux, métalloïdes, HAP, microplastiques). Ces contaminations sont en majorité émises sous forme particulaire (résidus d'abrasion) et sont mesurables dans les environnements proches routiers comme l'air (Ayrault *et al.*, 2010), les sols de bord de route (Amereih *et al.*, 2005b; Turer *et al.*, 2001), les eaux de ruissellement (Bäckström *et al.*, 2003; Lerat-Hardy *et al.*, 2021) ou les bassins de rétention des eaux routières (Clozel *et al.*, 2006; Hares and Ward, 1999).

Les bassins de rétention des eaux pluviales ont une capacité d'épuration/rétention de nombreux métaux mais cette capacité a très peu été étudiée dans le cas de l'antimoine. De fait, peu d'évaluations des propriétés d'épuration des bassins de rétention des eaux pluviales sont disponibles, et en particulier concernant l'antimoine. La mobilité d'un élément dépend de sa spéciation et peut être différente en fonction des conditions considérées : oxygène-anoxique (Arsic *et al.*, 2018), pH (Diquattro *et al.*, 2021; Hu *et al.*, 2015; Karimian *et al.*, 2019), présence d'autres éléments comme la matière organique (Filella and Williams, 2012), le salage des routes (Acosta *et al.*, 2011). Il est néanmoins notable que les bassins de rétention sont des milieux accumulateurs de la contamination à l'antimoine et pourraient permettre d'étudier la spéciation de Sb en milieu urbain afin de mieux comprendre son transfert depuis son émission jusqu'au milieu récepteur naturel, les rivières.

I.3 EVALUATION DE L'IMPACT DE LA CONTAMINATION ROUTIERE, TRAÇAGE DES SOURCES ET ETUDE DE MOBILITE

I.3.1 Détermination du niveau de contamination : le facteur d'enrichissement

L'utilisation du Fe est courante dans la détermination de l'impact des activités anthropiques sur les contaminations en éléments traces métalliques dans l'environnement. Il permet de comparer la concentration mesurée dans un échantillon à la concentration du fond géochimique local (Salma and Maenhaut, 2006) en s'affranchissant des effets granulométriques. Effectivement, la granulométrie a un impact important sur la concentration d'un élément puisque les éléments traces métalliques ont généralement une plus grande affinité pour les fractions les plus fines avec des particules ayant les plus grandes surfaces de contact avec la solution (on parle de surface spécifique) (Qian *et al.*, 1996; Zhao *et al.*, 2022) bien que ce ne soit pas toujours vérifié dans le cas des bassins de rétention (Clozel *et al.*, 2006). Pour les particules plus fines, il s'agit notamment des minéraux argileux (dans ce cas, l'élément de référence sera constitutif de l'argile, par ex. l'aluminium). Effectivement, une des sources d'éléments métalliques dans le bassin étant l'abrasion des pièces automobiles ou des infrastructures, les particules les plus concentrées peuvent avoir des tailles plus grossières.

I.3.2 Traçage des sources

I.3.2.1 Traçage de la contamination routière : L'isotopie du plomb

La mesure des abondances relatives en isotopes stables d'un même élément s'avère être une manière efficace pour de tracer les sources de différents éléments traces (Phillips *et al.*, 2005; Walraven *et al.*, 1997). La composition isotopique d'un élément peut donner une information sur sa source si l'élément arbore un aspect dit conservatif, c'est-à-dire que son ratio isotopique se conserve lors de son transfert. Dans le cas contraire, si des modifications sur les ratios isotopiques sont observées (fractionnement isotopique), l'élément peut donner des informations sur des processus biogéochimiques spécifiques responsables d'un type de fractionnement particulier (Wiederhold, 2015). Le plomb est fréquemment utilisé pour le traçage des sources car ses isotopes ^{204}Pb (non radiogénique), ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb (radiogéniques) sont indépendants des processus biogéochimiques lors de son transfert dans l'environnement. Ainsi, l'isotopie du plomb a largement été utilisée en environnement urbain

Chapitre I - Etat de l'Art

pour déterminer l'impact de la contamination routière marquée par la signature des essences plombées (interdite depuis début 2000 en France, arrêté du 23 décembre 1999) mais aussi sa rémanence pour les études plus récentes (Ayrault *et al.*, 2012; Jeong *et al.*, 2022; Le Cloarec *et al.*, 2011; Resongles *et al.*, 2021). Effectivement, les essences plombées utilisées en France, plus enrichies en isotopes lourds, imposaient un ratio lourd sur léger élevé, ce qui rendait cette source identifiable. Suite à l'interdiction des essences plombées, l'émission de plomb dans l'environnement par le trafic routier en entraîné la baisse de la signature isotopique de Pb dans les sédiments de surface en environnements urbains a été modifiée comme observé dans les sédiments de la Seine : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,152 \pm 0,002$ en 1979 (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1986a) contre une moyenne de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre $1,1845 \pm 0,0010$ et $1,1525 \pm 0,0077$ en 2017 dans les particules en suspension de l'Orge, affluent de la Seine (Froger *et al.*, 2018). Dans les sédiments et les particules en suspension, l'étude des ratios isotopiques du plomb constitue donc des archives des activités anthropiques (Ayrault *et al.*, 2012).

I.3.2.2 L'isotopie de l'antimoine

L'antimoine est le 51^{ème} élément du tableau périodique, il possède deux isotopes stables ^{121}Sb and ^{123}Sb avec des abondances respectives de 57,213 % et 42,787 % (Liu *et al.*, 2020) et 42 isotopes radioactifs (Beaugelin-Seiller and Garnier-Laplace, 2004). Les isotopes utilisés dans cette étude sont ses deux isotopes stables, dont l'abondance relative est notée $\delta^{123}\text{Sb}$ (détaillée dans le chapitre II de ce manuscrit). La mesure des abondances relatives des isotopes stables de l'antimoine sur des échantillons faiblement concentrés ($<100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les sols ou sédiments et $<300 \text{ng.L}^{-1}$ pour les eaux) est difficile car les isotopes ont une faible différence de masse (1,6 %), ce qui engendre un fractionnement de masse important dans la nature (Rouxel *et al.*, 2003). Les valeurs d'isotopie mesurées sur des références et différents matériaux sont présentées en Figure I.5.

Les mesures d'isotopie de l'antimoine ont été peu utilisées par la communauté scientifique pour déterminer son origine. Effectivement, quelques études sur le traçage de pollutions dues à d'anciennes mines sont disponibles dans des rivières (Resongles *et al.*, 2015b) ou encore dans le cas d'études historiques sur l'utilisation de l'antimoine dans la fabrication du verre (Dillis *et al.*, 2019; Lobo *et al.*, 2013a) mais aucune ne concerne le traçage des pollutions à l'antimoine en milieu urbain.

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

Les isotopes de Sb ont déjà été utilisés dans le but de tracer à la fois des sources et des processus d'oxydation ou de réduction dans des eaux naturelles (Resongles *et al.*, 2015b; Rouxel *et al.*, 2003). Pour un même gisement minier, Resongles *et al.* (2015b) ont mesuré un fractionnement entre le gisement et l'eau de la crique avec un alourdissement de la signature dans l'eau. Néanmoins, cette signature montre très peu de changement dans la rivière en s'éloignant de la source de contamination lié au comportement mobile des espèces Sb(V) dans les eaux oxygénées naturelles. Les auteurs ont alors pu utiliser l'isotopie de Sb dans le but de déterminer l'apport de deux rivières à la contamination en antimoine en utilisant la signature $\delta^{123}\text{Sb}$ de chaque affluent. $\delta^{123}\text{Sb}$ a également été utilisé dans les eaux des criques minières comme traceurs de processus biogéochimiques impliqués dans la dissolution de Sb. Ces résultats ont depuis été renforcés par des données théoriques suggérant un enrichissement significatif en isotope lourd lors de la dissolution oxydative de la stibine puis de la précipitation des oxydes Sb(III) et Sb(V) subséquente dans les environnements sulfurés. (Ferrari *et al.*, 2022). Contrairement à ces résultats, il a été démontré par d'autres auteurs que l'adsorption de Sb aux oxydes d'aluminium ne provoquerait pas de phénomène de fractionnement isotopique de Sb (Zhou *et al.*, 2022).

Au vu des résultats observés dans la littérature, Sb pourrait être utilisé à la fois pour retracer des sources dans des environnements oxygénés comme les rivières et comme traceurs de processus biogéochimiques. Cependant, les processus de fractionnement de Sb doivent encore être étudiés pour déterminer les différentes implications de changements physico-chimiques sur l'isotopie de l'antimoine. Par exemple, dans le milieu routier, les processus de transport par les eaux de ruissellement ainsi que la décantation et la filtration des eaux dans les bassins entraînent-ils un fractionnement isotopique significatif de Sb dans les sédiments et/ou dans l'eau ?

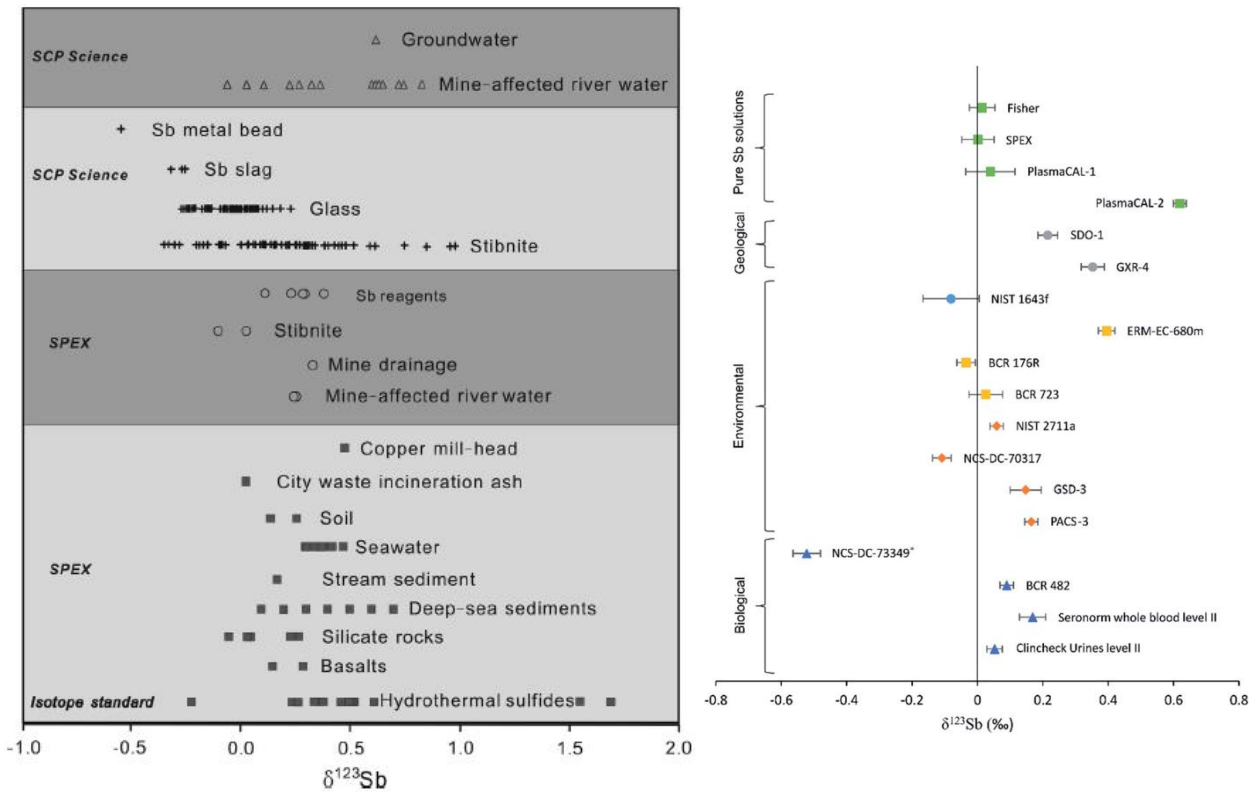


Figure I.5 : Résumé des valeurs de $\delta^{123}\text{Sb}$ dans différents échantillons analysés par différents groupes de recherche (Asaoka et al., 2011; Degryse et al., 2015; Ferrari et al., 2021; Lobo et al., 2012, 2013b, 2014; Resongles et al., 2015b; Rouxel et al., 2003; Tanimizu et al., 2011). Figure de gauche Wen et al., 2018 et droite Ferrari et al., 2021.

I.3.2.3 Les ratios élémentaires : Cu/Sb

Dans la littérature, le ratio géochimique Cu/Sb est utilisé comme traceur des émissions routières Cu et Sb étant principalement utilisés dans les plaquettes de freins (Dong *et al.*, 2017; Hjortenkrans *et al.*, 2007). Les données de la littérature concernant la mesure de ce ratio sont résumées dans le Tableau I.10. Dans la croûte continentale, le ratio Cu/Sb est très éloigné de celui retrouvé en milieu routier, avec une valeur de 25 (Froger *et al.*, 2018). Certains auteurs indiquent que les valeurs de Cu/Sb dans des poussières de bord de route semblent pointer vers les « plaquettes de freins » comme source d'émission (Voutsas *et al.*, 2002). Néanmoins, le ratio Cu/Sb varie en fonction des constructeurs de plaquettes (Dong *et al.*, 2017; Földi *et al.*, 2018; Hjortenkrans *et al.*, 2006) et génère une gamme large de Cu/Sb comme reporté dans le Tableau I.10 (2,9 à 17,4). L'hétérogénéité des ratios Cu/Sb mesurés

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

dans les plaquettes de freins et dans les poussières routières font du rapport Cu/Sb un outil imprécis pour le traçage de la source plaquettes de freins dans l'environnement routier.

Tableau I.10 : Ratios Cu/Sb dans le cadre d'études de la pollution avec pour origine les plaquettes de freins

<i>Auteur</i>	<i>Source visée</i>	<i>Mesure</i>	<i>Ratio relevé et associés aux freins</i>	<i>Fraction</i>
<i>(Dong et al., 2017)</i>	Freins	Cu/Sb	Marylebone (UK) Kensington (UK) 5,8-8,3	PM ₁₀
<i>(Hjortenkrans et al., 2007)</i>	Freins	Cu/Sb	Stockholm (Suède) 5,3	Modèle de prédiction
<i>(Sternbeck et al., 2001)</i>	Freins	Cu/Sb	Suède 2,9-3,4	Aérosols tunnels
<i>(Salma and Maenhaut, 2006)</i>	Freins	Cu/Sb	Freins 4,6±1,2	PM ₁₀ PM ₂ Aérosols Particules grossières
			Cologne 4,9±1,7	
			Tunnels allemands 5,6	
			Budapest 4,6±1,0 PM ₁₀₋₂ jour	
			Budapest 3,7±0,2 PM ₂ jour	
<i>(Weckwerth, 2001)</i>	Freins	Cu/Sb	Budapest 4,1±0,4 PM ₁₀₋₂ nuit	
			Budapest 3,3±0,7 PM ₂ nuit	
<i>(Gómez et al., 2006)</i>	Trafic	Cu/Sb	Freins 4,6±1,2	PM _{10-2.5}
			Cologne 4,86±1,17	
<i>(Voutsas et al., 2002)</i>	Trafic	Cu/Sb	Buenos-Aires 5,6-8	PM ₁₀
			Thessaloniki 13,2-17,4	PM ₁₀

I.3.2.4 La spéciation comme indicateur géochimique des sources

Afin de mieux comprendre la mobilité de Sb mais également les formes chimiques aboutissant à sa toxicité pour les écosystèmes, déterminer sa spéciation dans les échantillons impactés par la contamination d'origine routière est primordiale. Effectivement, la forme chimique de Sb (état redox, ligands, et phase porteuse) va avoir un impact direct sur sa mobilité dans les sols, sédiment, l'eau mais aussi sur sa biodisponibilité et sa bioaccumulation (Zhu *et al.*, 2020).

La spéciation d'un élément recouvre l'ensemble de ses espèces chimiques dans un système géochimique donné, ici les environnements de surface, ou la « zone critique ». La présence et la prévalence d'une espèce chimique dépend des phases porteuses minérales ou

Chapitre I - Etat de l'Art

organiques présentes, et des paramètres physico-chimiques locaux tels que le potentiel rédox, le pH ou la présence d'oxygène (Filella *et al.*, 2002b).

La détermination de la spéciation de Sb a déjà été utilisée comme traceur géochimique des émissions anthropiques dans les PM₁₀ (Sánchez-Rodas *et al.*, 2017). Dans cette même étude, menée à Grenade et à Cordoue en Espagne, l'analyse de la spéciation de l'antimoine dans les PM₁₀ en suspensions dans l'air a été faite par HPLC-HG-AFS (chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec génération d'hydrure (HG) spectrométrie de fluorescence atomique (AFS)), dans le but de différencier les sources industrielles (métallurgie) et routières. Comme résumé dans le Tableau I.11, le trafic routier présente la plus faible proportion de Sb(V) (64-73 %) comparé aux zones industrielle (85-86 %) et urbaines (74-77 %). Les auteurs font l'hypothèse que l'utilisation de la spéciation dans les PM₁₀ peut permettre de déterminer les mélanges de sources issues du trafic routier (plus de Sb(III)) et de la source industrielle (plus de Sb(V)).

Tableau I.11 : Pourcentage d'espèces Sb(III) et Sb(V) mesuré dans les PM₁₀ proches du trafic routier, d'une zone industrielle et d'une zone urbaine (Sánchez-Rodas et al. (2017))

	Sb(III) (%)	Sb(V) (%)
Trafic routier	27-36 %	64-73 %
Industrielle	14-15 %	85-86 %
Urbaine	23-26 %	74-77 %

Toutefois, déterminer la source d'émission de Sb en fonction de la spéciation de Sb dans un échantillon naturel comporte des biais importants car cela nécessite de faire l'hypothèse que les formes chimiques de Sb n'ont pas changé entre l'émission et le prélèvement. Or, cela apparaît comme peu probable compte tenu du fait que Sb est un élément rédox sensible (Sb(III)/Sb(V)), et qui présente des formes chimiques/minérales de solubilités très diverses dans l'environnement (Filella *et al.*, 2002a; He *et al.*, 2019).

I.3.3 Mobilité et transfert de Sb : les phases porteuses

A priori, dans les milieux anoxiques et en conditions réductrices, nous pourrions nous attendre à ne trouver que des espèces réduites Sb(III). A l'opposé, en milieu oxygène, *i.e.* conditions oxydantes, on s'attend à trouver des espèces Sb(V). Cette interprétation de base peut être bien exemplifiée par le diagramme Eh-pH de la Figure I.6 (Filella *et al.*, 2002b). Cependant, dans les faits, des espèces réduites Sb(III)-S peuvent être observées dans les

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

sédiments en milieu oxygène, et des espèces Sb(V)-O semblent persister en milieu anoxique (Arsic *et al.*, 2018). Cette observation, caractéristique des environnements de surface, témoigne de systèmes hors équilibre d'un point de vue thermodynamique (Filella *et al.*, 2002a). Il est donc intéressant d'étudier les différents paramètres entrant en jeu dans le contrôle cinétique des processus géochimiques de réduction ou d'oxydation de l'antimoine dans l'environnement. Dans les eaux naturelles, des études montrent que le taux d'oxygène dissous n'est pas la seule cause de l'oxydation rapide de Sb(III) en Sb(V) mais que d'autres phénomènes tels que la présence de matière organique, la formation d'oxydes (fer, manganèse, aluminium) ou la présence de bactéries entrent en jeu dans l'oxydation de Sb(III), que ce soit en milieu oxygène ou anoxique (Burton *et al.*, 2019a; Hockmann *et al.*, 2020; Kong and He, 2016; Leuz and Johnson, 2005).

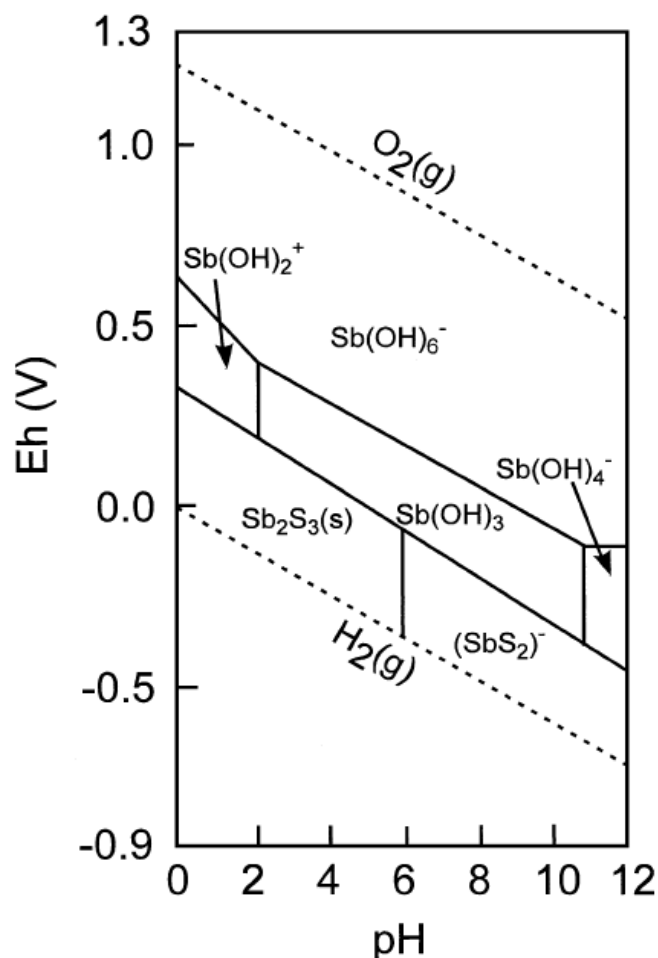


Figure I.6 : Diagramme Eh-pH du système Sb-S-H₂O (concentration Sb dissous 10⁻⁸ mol.L⁻¹ et sulfure dissous 10⁻³ mol.L⁻¹) (Filella *et al.*, 2002b)

Chapitre I - Etat de l'Art

I.3.3.1 Sb et les oxy(hydroxy)des de fer

Dans les milieux naturels les oxy(hydroxy)des de fer et de manganèse sont des adsorbants majeurs de l'antimoine (Belzile *et al.*, 2001; Guo *et al.*, 2014; Ilgen and Trainor, 2012; Zhou *et al.*, 2022). Une synthèse des principaux articles traitant des interactions de Sb avec les oxyhydroxydes de fer en expériences de laboratoire est proposée en Tableau I.12.

Deux types d'associations sont possibles entre les espèces dissoutes ou complexées en solution et les surfaces minérales comme illustré en Figure I.7. Les espèces peuvent former des complexes de sphère interne, c'est-à-dire avec une liaison directe entre la surface et les espèces adsorbées ou des complexes de sphère externes, c'est-à-dire que l'espèce adsorbée conserve sa sphère de molécules d'eau, et se trouve donc à une plus grande distance de la surface. Dans le cas des complexes de sphère interne, une liaison monodentate signifie qu'il n'y a qu'une seule liaison avec la surface et bidentate qu'il existe 2 liaisons avec les molécules de surface.

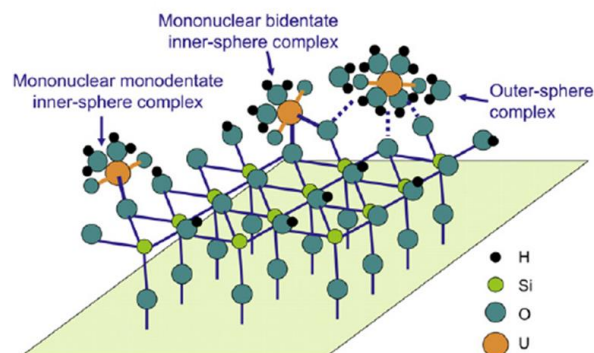


Figure I.7 : Schéma de représentation des complexes de sphère interne (inner-sphere) ou de sphère externe (outer-sphere) avec l'exemple de la sorption d'U(VI) sur une surface de silice inspiré de (Payne *et al.*, 2013)

Incorporé dans les structures cristallines, les octaèdres de Sb peuvent présenter une coordination en edge-sharing avec les octaèdres, c'est-à-dire par leurs arrêtes (Figure I.8, en haut) ou par leurs sommets, corner-sharing (Figure I.8, en bas).

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

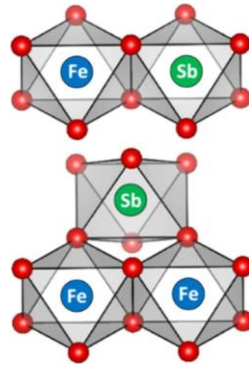


Figure I.8 : Modèle structural de l'environnement local de coordination de Sb impliquant le edge-sharing (en haut) et double corner-sharing (en bas) entre les octaèdres $Sb-O_6$ et $Fe-O_6$ (les atomes O sont représentés en rouge) (d'après Burton *et al.*, 2020)

Dans les milieux impactés par la contamination en Sb tels que les sites miniers, la ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer) est une phase porteuse majeure, notamment sous forme co-précipitée avec Sb (Mitsunobu *et al.*, 2010b, 2010a). En conditions oxygènes et à des pH neutres (pH 7), Sb(III) et Sb(V) sont rapidement adsorbés par les oxy(hydroxy)des de fer (Guo *et al.*, 2014). En présence d'oxygène, Sb(III) adsorbé aux oxyhydroxydes peut être oxydé par O_2 selon Guo *et al.* (2014), mais d'autres processus sont possibles comme le transfert d'électrons entre Fe et Sb ou Mn et Sb lors de l'adsorption aux oxy(hydroxy)des de fer de manganèse (Belzile *et al.*, 2001; Kong *et al.*, 2016; Leuz *et al.*, 2006; Yin *et al.*, 2021). Toujours en présence d'oxygène, la présence de Sb(V) en solution modifie également les minéraux secondaires formés lors du vieillissement de la ferrihydrite à des pH donnés (4, 7 et 12) (Bolanz *et al.*, 2013). A pH 7, et à relativement forte concentration de Sb (6 mM), la ferrihydrite est rapidement transformée en feroxyhyte (100 % en 10 jours) alors que les produits de transformation seront la goethite et l'hématite en présence de concentrations plus faibles (0,225 mM) ou sans Sb(V) (Bolanz *et al.*, 2013). Lorsque Sb(V) est présent sous forme de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V), la cinétique de transformation vers la goethite et l'hématite à pH 6 n'est pas impactée (Mitsunobu *et al.*, 2013).

En milieu anoxique, la dissolution réductive des oxy(hydroxy)des de Fe(III) rend Fe(II) disponible en phase dissoute. La présence de Fe(II) en solution conduit ensuite à la transformation des oxy(hydroxy)des de fer(III) en minéraux secondaires plus stables (Burton *et al.*, 2019a; Handler *et al.*, 2009; Hockmann *et al.*, 2021; Sheng *et al.*, 2020). En l'absence de Sb, l'ajout de Fe(II) en solution catalyse la transformation de la ferrihydrite en goethite avec la formation de lépidocrocite en minéral intermédiaire (Burton *et al.*, 2020; Hockmann

et al., 2021). Lors de l'ajout de Sb(V) dans la phase dissoute avec la ferrihydrite, les processus de transformation sont accélérés, et de la feroxyhite se forme en plus de la goethite co-précipitée avec Sb. De plus, la quantité de lépidocrocite intermédiaire formée diminue avec la quantité de Sb ajoutée. La formation de feroxyhite au détriment de la goethite a également été observée par Bolanz *et al.* (2013), notamment à des fortes concentrations en antimoine en milieu abiotique mais aussi en milieu biotique par Burton *et al.* (2019). Par ailleurs, la présence de fortes concentrations d'acides humiques (AH) en milieu anoxique peut retarder les processus de transformation de la ferrihydrite (Karimian *et al.*, 2019a). Effectivement, en l'absence de Fe(II) en solution ou à faible concentration de Fe(II), la présence d'AH génère une désorption graduelle de Sb. Dans les systèmes riches en Fe(II) et en AH, la formation de la tripuhyte (FeSbO_4) est favorisée, tandis qu'en absence d'AH la formation de la goethite est favorisée (Karimian *et al.*, 2019b, 2019a). L'interaction de Sb avec la magnétite n'a pas été très étudiée. La magnétite est un des minéraux secondaire formés par réduction de la ferrihydrite après l'hématite et la goethite (Han *et al.*, 2018a). Cependant, en conditions anoxiques et à pH neutre, Zegeye *et al.* (2021) observent qu'un ratio molaire Sb/(Fe+Sb) de 0,04 à 0,1 dans la ferrihydrite co-précipité avec Sb(V) inhibe la bio-réduction en magnétite et favorise la formation de goethite et de rouille verte carbonatée ($[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}][4\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}_3]$). Kirsh *et al.* (2008) observent une réduction de Sb(V) par la magnétite corrélée à l'augmentation du pH (jusqu'à pH 6,5). Néanmoins, Ye *et al.* (2020), n'observent pas de réduction de Sb(V) en Sb(III) par la magnétite. Cette différence peut être liée à la réactivité de surface plus faible de la magnétite (<32 %) utilisée par Ye *et al.* (2020) comparée à la nano magnétite utilisée par Kirsch *et al.* (2008) (100 %), limitant le transfert d'électrons entre Sb(V) et Fe(II) (Karimian *et al.*, 2017; Ye *et al.*, 2020).

En plus des phénomènes rapides d'adsorption et de co-précipitation de Sb avec les oxy(hydroxy)des de fer, des processus longs (~40 jours) d'incorporation de Sb(V) dans la structure cristalline d'oxyhydroxydes de fer en milieu oxique ont été observés (Verbeeck *et al.*, 2021). Sb(V) initialement adsorbé aux oxyhydroxydes de fer remplace Fe(III) dans la structure de la ferrihydrite par diffusion micropore intraparticulaire. La taille de l'ion Sb(V) est comparable à celle de Fe(III), ce qui favorise la substitution de Fe(III) octaédrique par Sb(V).

Dans la majorité des études, indépendamment des minéraux secondaires formés, Sb s'incorpore dans la structure cristalline en remplaçant un atome de fer par un atome

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

d'antimoine (Bolanz *et al.*, 2013; Burton *et al.*, 2020, 2019b; Hockmann *et al.*, 2021; Mitsunobu *et al.*, 2010b; Yin *et al.*, 2021). Ces processus peuvent être rapides dans le cas de la co-précipitation, ou lents lorsqu'il n'y a pas de relargage de Sb dans la fraction dissoute (Mitsunobu *et al.*, 2013).

Chapitre I - Etat de l'Art

Tableau I.12 : Synthèse d'articles traitant de l'interaction de Sb avec les oxy(hydroxy)des de fer (1 sulfure de fer dans Kirsch et al. 2008)

Auteurs	Espèces étudiées	pH T(°C)	Durée	Oxique Anoxique	Autres paramètres	Résultats principaux
(Belzile <i>et al.</i> , 2001)	Fe-oxyhydroxydes extraits de sédiments de lac contaminés (mine)	5,1 7,2 9	7 jours	Oxique	Dopage solution avec Sb ₂ O ₃ (Fe:Sb 4500)	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation de Sb(III) en Sb(V) en quelques jours • Oxydation moins rapide à pH faible (oxyhydroxydes moins stables) • Oxydation par FeOOH naturels plus lente que FeOOH synthétiques (FeOOH naturels mieux cristallisés et/ou ions et matière organique adsorbée) • MnOOH et FeOOH adsorbent Sb(III) et l'oxyde en Sb(V)
(Leuz <i>et al.</i> , 2006)	Goethite synthétisée	3 7,3 9,9 25°C	30 jours	Oxique Anoxique		<ul style="list-style-type: none"> • Sb(V) et Sb(III) forment des complexes de surface de sphère interne (Figure I.7) avec la goethite • Adsorption forte de Sb(III) de pH 3 à 12. • Maximum d'adsorption de Sb(V) pH<7
(Kirsch <i>et al.</i> , 2008)	Magnétite et mackinawite synthétisées	4,1-8,4	67 jours	Anoxique	Magnétite et mackinawite mise en contact avec Sb(III) ou Sb(V)	<ul style="list-style-type: none"> • Sb(V) réduit en Sb(III) par les deux minéraux • Magnétite : degré de réduction augmente avec le pH et est total à pH ≥6,5
(Mitsunobu <i>et al.</i> , 2010b)	Ferrihydrite (Fh) co-précipitée Sb(V) Fh ads. Sb(V) Goethite (Gt) synthétisée Sols impactés par une mine d'antimoine					<ul style="list-style-type: none"> • À pH 7,5 : Sb(V) adsorbé à Fh et Gt par complexes de surface de sphères internes • Dans des sols contaminés proche d'une mine : Sb(V) est incorporé dans la structure cristalline d'oxyhydroxydes de fer(III)

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

Tableau I.12 : Suite

Auteurs	Espèces étudiées	pH T(°C)	Durée	Oxique Anoxique	Autres paramètres	Résultats
(Bolan <i>et al.</i> , 2013)	Fh 2L synthétisé dopée à pH 4 avec Sb(V)	4 7 12 70°C	16 jours	Oxique	Ajout de Sb à des concentrations entre 0 et 6 mM	<ul style="list-style-type: none"> Sb(V) favorise la formation de Gt, feroxyhite et tripuhyite : ratio Sb:Fe 0,12 Réaction dépend du pH et de la concentration en Sb(V) : pH 4 haute concentration (Sb 6 mM, 726 mg.L⁻¹): 100 % Feroxyhite à 6 jours pH 4 faible concentration (Sb 0,225 mM, 27 mg.L⁻¹) : 100 % d'hématite à 8 jours pH 7 haute concentration (Sb 6 mM, 726 mg.L⁻¹): 100 % de feroxyhite à 10 jours pH 7 faible concentration (Sb 0,225 mM, 27 mg.L⁻¹) : Goethite + hématite à 10 jours pH 12 haute concentration (Sb 6 mM, 726 mg.L⁻¹): peu de transformation, un faible fraction de goethite à partir d 8 jours pH 12 faible concentration (Sb 0,225 mM, 27 mg.L⁻¹) : 100 % de Goethite à 2 jours Substitution de Fe(III) par Sb(V)
(Mitsunobu <i>et al.</i> , 2013)	Fh co-précipitée Sb(V)	6 50°C	10 semaines	Oxique	Sb:Fe = 0,001, 0,005 et 0,01 Vieillessement dans bains agités	<ul style="list-style-type: none"> Ferrihydrite => Goethite et hématite en présence de Sb(V) Vitesse de transformation identique avec ou sans Sb(V) Pas de désorption de Sb(V) mesurée : incorporation de Sb(V) dans la structure cristalline de la goethite ou/et hématite
(Guo <i>et al.</i> , 2014)	Fe-Oxyhydroxydes, Fe-oxydes synthétisés	3-12 20,5°C	24 h	Solutions initialement purgées avec N ₂ puis laissées en milieu oxique.	Adsorption effectuée dans 0,01 M KClO ₄ pour Sb(V) et 0,2 M NaCl pour Sb(III) Concentration Sb(V) et Sb(III) 50 et 10 µmol.L ⁻¹ Agitation rotative (110 rpm)	<ul style="list-style-type: none"> Adsorption de Sb(V) favorisée à pH acide Adsorption de Sb(III) constante en fonction du pH pH>7 : Adsorption de Sb(III) par Goethite et ferrihydrite Sb(III) presque entièrement oxydé
(Kong <i>et al.</i> , 2016)	Sb ₂ O ₃	1-10 25°C	30 min	Anoxique	Solution contenant Fe(III) et de Sb(III) mise devant Néon 500 W	<ul style="list-style-type: none"> •Cl₂⁻ et •OH générés par la photocatalyse de FeCl₂²⁺ et FeOH²⁺ oxydent Sb(III) à pH 1-3 Fe(III) se transforme en hydroxyde ferrique colloïdal et ferrihydrite à pH 4-10 Photooxydation de Sb : transfert d'électron entre Sb(III) et Fe(III) et réduction de Fe(III) en Fe(II) par un transfert de charge ligand-métal.

Chapitre I - Etat de l'Art

Tableau I.12 : Suite

Auteurs	Espèces étudiées	pH T(°C)	Durée	Oxique Anoxique	Autres paramètres	Résultats
(Burton <i>et al.</i> , 2019a)	Fh adsorbée Sb(V)		20 jours	Anoxique	Fe(III):Sb(V) Fh = 10:1 <i>Shewanella putrefaciens</i> et Fh (1g) en solution dans 40 mL d'eau souterraine artificielle	<ul style="list-style-type: none"> • Peu de réduction de Sb(V) en Sb(III) en milieu biotique et abiotique • Fe(II) dans la phase dissoute produit par l'activité microbiologique et ajouté manuellement : transformation de Fh en ferohyhte et Gt • Ferohyhte favorisée par Sb(V) • ↓ de Sb en phase aqueuse et de Sb adsorbé • Substitution de Fe(III) par Sb(V) dans la structure cristalline
(Karimian <i>et al.</i> , 2019b)	Ferrihydrite co- précipitée Sb(V) Acide humique (AH)	6 et 8	30 jours	Anoxique	Fe:Sb ferrihydrite 4:1 [Fe(II)] aqueux : 1, 1 et 10 mM [AH] : 0, 20 et 88 ppm Agitation orbitale Abiotique	<ul style="list-style-type: none"> • pH 8 + 10 mM de Fe(II) : Fh remplacée par Gt, lépidocrocite et magnétite sur un grand intervalle de concentration en AH • pH 6 + 10 mM de Fe(II) : Fh remplacée par Gt et lépidocrocite en l'absence ou avec peu d'AH • À hautes concentrations d'AH et 1 mM de Fe(II) : retardement des processus de transformation à pH 6 et 8 • Dans les traitements les plus concentrés en AH et Fe(II) à pH 8 : 60 % de réduction de Sb, liée à l'augmentation de la fraction facilement extractible (adsorbée) • pH 6 : peu de réduction à haute concentration de AH. 30-40 % de réduction avec concentration intermédiaire de AH • Forte concentration de AH : promotion de la part de Sb colloïdal
(Karimian <i>et al.</i> , 2019a)	AH-Sb(V)-Fe(III) coprécipité synthétisé	7	15 jours	Anoxique	AH-Sb-Fe : Fe:Sb = 4, C:Fe = 0, 0,3, 0,8 et 1,3 Réaction avec 0, 1 ou 10 mM de Fe(II)	<ul style="list-style-type: none"> • Initialement : 4/5 Fh et 1/5 de triphuite indépendamment de la concentration en AH • Triphuite persiste pendant toute l'expérience • Fh remplacée par Gt avec ajout d'1 ou 10 mM de Fe(II) • Formation max. de Gt (50 %) sans AH et 10 mM de Fe(II) • Sb aqueux plus important avec 1 mM Fe(II) et ratios élevés de AH:Fe • AH élevé et 10 mM Fe(II) : réduction la plus importante de Sb(V) en Sb(III) (37 %)
(Hockmann <i>et al.</i> , 2020)	Fh co-précipitée Sb(V) (KSb(OH) ₆) Réaction avec S(-II)	6 et 8	32 jours	Anoxique	Fe:Sb Fh 400 Fe(III):S(-II) 0,2, 0,5 et 1	<ul style="list-style-type: none"> • Ajout de S(-II) conduit à la réduction rapide de Fe(III) • Précipitation de mackinawite (FeS) et pyrite (FeS₂) • Formation de Gt, d'hématite
(Ze geye <i>et al.</i> , 2021)	Fh co-précipité Sb(V)	7,2 T° ambiante	25 jours	Anoxique	Ratio molaire Sb/(Sb+Fe) = 0, 0,04, 0,06 et 0,1	<ul style="list-style-type: none"> • Sb(V) ralenti les processus de bio-réduction de Fe(III) + augmente le taux réduit • Sb(III) et Sb(V) mesurés à la surface des minéraux formés • Sb/(Sb+Fe) = 0 : formation de magnétite (91 %) ; à partir de Sb/(Sb+Fe) = 0,04 pas de magnétite, goethite (35-54 %) et green rust (39-47 %) carbonatée formées

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

I.3.3.2 Sb et la présence d'espèces sulfurées

La présence de sulfures (sulfures $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$, polysulfures S_n^{2-} , mackinawite (FeS), pyrite (FeS_2)) joue un rôle important dans le cycle biogéochimique du fer. Par exemple, Kirsch et al. (2008) observent que la mackinawite (FeS), en tant que donneur d'électron, a la possibilité de réduire Sb(V) en Sb(III) indépendamment du pH et de la durée d'incubation. En milieu minier, la présence de sulfures en solution peut mener à l'oxydation de Sb(III) lors de la dissolution de la stibnite formant des thioantimoniates (Sb(V)-S) (Mosselmans *et al.*, 2000). Le type de thioantimoniate formé semble être dépendant du pH (Mosselmans *et al.*, 2000) et sensible à la présence ou non d'oxygène, de lumière et à la température (Planer-Friedrich and Wilson, 2012). A pH basique, Sb(III) semble former des complexes de surface avec les sulfures de fer comme la mackinawite (Han *et al.*, 2018b), dont la formation peut être encouragée par la réduction de Fe(III) par S(-II) (Hockmann *et al.*, 2020). À l'inverse, à pH acide, Sb(III) précipite avec les sulfures relargués en solution par la dissolution de la mackinawite. Le passage de conditions anoxiques à oxiques de sédiments induit une oxydation rapide (quelques heures) de Sb(V)-S en Sb(V)-O accompagné d'un relargage de Sb dans la fraction dissoute, bien que ce relargage soit inférieur à 2 % de la concentration totale en antimoine (Ye *et al.*, 2020). De plus, les espèces Sb(III)-O présentes dans les sédiments s'oxydent en Sb(V)-O (~1 jour) et subissent une plus faible réduction en Sb(III)-O lors du passage anoxique en présence de fortes concentrations de Sb. Une compétition semble exister entre Sb et As sur les processus de thiolation dans les environnements faiblement concentrés en sulfures (Planer-Friedrich and Wilson, 2012; Ye *et al.*, 2020). Des interactions entre Sb(III) et les sulfures ont également été observées en condition anoxique dans des incubations de sédiment (Arsic *et al.*, 2018). Dans les sédiments, la proportion de Sb(III)-S augmente avec la profondeur. En milieu anoxique, Sb(III)-S est détectable en surface du sédiment à 0-1 cm tandis que cette forme chimique est détectable seulement à partir de 1-2 cm en milieu oxique. Les auteurs interprètent les espèces Sb(III)-S comme pouvant être du Sb(III) complexé à des sulfures et/ou aux groupements thiols de la matière organique.

Les processus de changements de spéciation sont fortement dépendants de la présence des bactéries utilisant le fer, le soufre et l'antimoine. Par exemple, l'oxydation biotique de Fe(II) couplée à l'oxydation abiotique de Sb(III) a été observée en solution en milieu acide (pH 2,3) (Asta *et al.*, 2012).

I.3.3.3 Le contrôle de la microbiologie sur la spéciation de Sb

La microbiologie intervient principalement indirectement dans les processus de spéciation de Sb. Effectivement, le plus souvent, les bactéries rentrent en jeu dans le cycle du fer en provoquant, en milieu anoxique, la dissolution réductrice de Fe(III) (souvent ferrihydrite) en Fe(II), ainsi induisant la reprécipitation de minéraux secondaires (goethite, ferroxhyhite) couplée à l'oxydation de Sb (Burton *et al.*, 2019a). Les bactéries peuvent également permettre la remobilisation de Sb(V) dans la phase dissoute par la mise en solution de sulfures (Ye *et al.*, 2019). La présence de microorganismes producteurs de sulfures permet par exemple en milieu anoxique la remobilisation de Sb(V) adsorbé à la goethite, menant ensuite à la formation secondaire de thioantimonates. Ces changements dépendants du pH modifient la coordination de Sb(V) (passage de coordination 6 à 4), réduisant ainsi l'affinité de Sb pour les oxydes de Fe et donc augmentant la fraction de Sb en solution (Ye *et al.*, 2019). Récemment, un nouveau processus d'oxydation et de mobilisation engendré par la présence de bactéries de type *Shewanella oneidensis* MR-1 à pH 8,5 en présence d'oxyhydroxydes de fer a été mis à jour (Ye *et al.*, 2021). Ce processus implique des bactéries réduisant préférentiellement S(0) par rapport à Fe(III). Cette réduction génère des espèces HS⁻ entraînant la formation de thioantimonite (Sb(III)-S) qui est ensuite oxydée (par transfert d'électron de Sb à S) en thioantimoniate (Sb(V)-S). Les espèces Sb(III)-S et Sb(V)-S peuvent alors former des complexes par partage de ligand soufre et empêcher la polymérisation de Sb₂S₃, entraînant une augmentation de la mobilité de Sb (Ye *et al.*, 2021). En milieu légèrement acide (6,5), *Shewanella oneidensis* MR-1 utilise principalement Fe(III) comme accepteur d'électron : la cinétique de réduction de Fe(III) est 10 fois supérieure à celle de S(0). Ainsi, le relargage de Sb dans la phase dissoute est principalement inhibée par la précipitation de Sb₂S₃ rendue possible par la présence de sulfure biogénique (Ye and Jing, 2022). Par ailleurs, des bactéries utilisant Sb(V) comme accepteur final des électrons de la chaîne de la respiration, permettent la précipitation de Sb(III), moins soluble que Sb(V), sous forme de microcristaux de Sb₂O₃ (Abin and Hollibaugh, 2014) ou de Sb₂S₃ amorphe (Kulp *et al.*, 2014). D'autres bactéries vont catalyser l'oxydation de Sb(III) en Sb(V) (Loni *et al.*, 2019; Nguyen and Lee, 2015; Terry *et al.*, 2015).

Deng et al. (2022) ont observé dans les zones humides des bactéries capables d'effectuer de la sulfato-réduction, de la ferriréduction, aboutissant à la réduction de Sb contenu dans le sol dans un processus qui implique également son relargage en solution. Dans les sédiments de rivière, les auteurs ont détecté des bactéries utilisant uniquement

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

l'énergie libérée par l'oxydation de Sb(III) pour se développer de manière autotrophe et des bactéries participant à l'oxydation des sulfures (Deng *et al.*, 2022).

Dans les environnements naturels, plusieurs communautés bactériennes et processus biologiques sont impliqués dans la réduction de Sb(V) (Yang *et al.*, 2021). Effectivement, des études effectuées sur des communautés des bactéries prélevées dans les eaux porales de rivières impactées ou non impactées par une contamination en Sb, ont montré la présence de 2 processus en simultané : 1 - la réduction et la précipitation via une réduction directe de Sb(V) par respiration anaérobie, 2 - la réduction indirecte de Sb(V) par les sulfures produits par l'activité biologique. Ces résultats soulignent l'importance de l'étude des communautés microbiennes présentes dans l'environnement pour une meilleure compréhension de la spéciation de Sb.

I.3.3.4 Sb et les argiles

De par leurs présences ubiquistes dans les environnements de surface et leurs fortes réactivités, les argiles peuvent avoir un rôle important dans la spéciation des éléments traces dans les milieux naturels. Par exemple, Sb(V) forme des complexes de surface de sphères externes (à pH élevé) et internes (à pH faible) avec la kaolinite (Xi *et al.*, 2010). Néanmoins, l'adsorption de Sb(V) à la kaolinite est fortement impactée par la compétition avec d'autres espèces ioniques en solution et fortement dépendante du pH (Xi *et al.*, 2010). La capacité d'adsorption de Sb par la kaolinite diminue de pH 3,6 à 9,2. Les auteurs ont observé une désorption de Sb(V) de la kaolinite à pH 9,2 associée à la charge de surface positive diminuée de la kaolinite mais aussi au passage d'oligomères d'oxyanions Sb(V) à des monomères plus facilement désorbables par hydrolyse de l'eau (Xi *et al.*, 2010). De plus, à force ionique importante en solution (concentration de tous les ions en solution en tenant compte de leurs charges), la capacité d'adsorption est plus faible potentiellement du fait de la compétition avec les autres espèces en solution sur les complexes de sphères externes (liaisons plus faibles).

L'adsorption de Sb(V) à la kaolinite est faiblement impactée par la présence d'acide humique en solution. Ilgen et Tranor (2012) observent une adsorption lente (à l'échelle de quelques jours) de Sb(V) et Sb(III) aux argiles kaolinite (KGa-1b) et à la nontronite riche en Fe (NAu-1). Dans cette étude, les auteurs montrent que Sb(V) et Sb(III) forment des complexes bidentates de sphère interne par des liaisons corner-sharing avec à pH 5,5 et 8 bien que l'adsorption soit favorisée à pH plus acide (Figure I.9). A pH faible (3,5), les liaisons

formées sont des complexes de sphères externes, moins fortes (Xi *et al.*, 2010). Ilgen et Tranor (2012) ont également observé un impact de l'état d'oxydation du Fe dans la nontronite (O'Reilly *et al.*, 2005) sur l'adsorption de Sb : en présence de Fe(II), la capacité de l'argile à adsorber Sb(III) diminue légèrement tandis que celle à adsorber Sb(V) augmente drastiquement. Ainsi, les argiles ont une grande capacité à immobiliser Sb(III) et Sb(V) et la présence d'argiles riches en Fe(II) peut donc fortement impacter les processus d'adsorption de Sb(V) dans l'environnement.

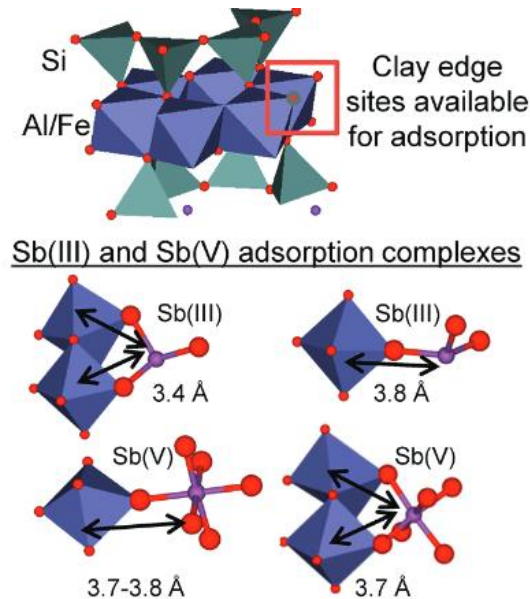


Figure I.9 : Complexes de sorption de Sb(III) et Sb(V) à la surface de la kaolinite et de la nontronite (Ilgen and Trainor, 2012)

I.3.3.5 Sb et la matière organique

Les acides humiques ont une forte affinité pour Sb(III) dans les gammes de pH rencontrés dans les environnements naturels (Buschmann and Sigg, 2004; Tella and Pokrovski, 2009). Toutefois, Sb(V) semble avoir moins d'affinité avec les acides humiques à pH 6-8 (Tella and Pokrovski, 2012; Tighe *et al.*, 2005). Des sols de bord de route ont été prélevés aux Etats-Unis pour étudier Sb lié aux acides humiques (Ceriotti and Amarasiriwardena, 2009). Dans ces sols, l'espèce dominante est Sb(V) en surface comme en profondeur (0-3m), avec une plus forte concentration dans les 20 premiers centimètres. La matière organique est impliquée dans les processus d'oxydation de Sb(III) en présence de lumière (Buschmann *et al.*, 2005) comme dans la fraction colloïdale (<0,1 μm , >1 kDa) des eaux par le biais de groupes actifs de la matière organique ($^3\text{DOM}^*$) ou dans la fraction

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

dissoute (<1kDa) par des espèces réactives de l'oxygène ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) (Wang *et al.*, 2020b). Les acides humiques ont également un impact dans les processus de réduction du fer et leurs présences modifient le type d'espèce secondaire formée en fonction du pH, de la quantité d'acide humique et de Fe(II) (Karimian *et al.*, 2019b, 2019a) (Tableau I.12). Ainsi, une concentration élevée en acides humiques et Fe(II), accélère la réduction de Sb(V) en Sb(III).

En milieux réducteurs riches en matière organique et en sulfure, les groupements fonctionnels carboxyles/phénols et thiols jouent un rôle important de séquestration de Sb. En présence de faible quantité d'oxy(hydroxy)des et dans les environnements riches en matière organique, Sb(III) se complexe aux groupements carboxyles/phénols s'il y a peu de groupements thiols de la matière organique dissoute ou colloïdale (Besold *et al.*, 2019b).

I.3.4 Spéciation de Sb dans les eaux de surface

I.3.4.1 Les rivières

Dans la littérature, la spéciation de l'antimoine est en général étudiée dans des milieux proches de zones fortement contaminées comme les anciennes mines ou les mines encore en exploitation (Asaoka *et al.*, 2012; Ashley *et al.*, 2007; Lalinská-Voleková *et al.*, 2012; Resongles *et al.*, 2015b; Ye *et al.*, 2020)

Dans une rivière (rivière Ichinokawa, Japon) impactée par une ancienne mine de stibnite abandonnée en 1957, l'antimoine des sédiments est porté en majorité par des oxy(hydr)oxides de fer et Sb(III) n'a pas été détecté dans les eaux de la rivière (Asaoka *et al.*, 2012). Les données ont permis aux auteurs de mettre en place un modèle prédisant les espèces présentes sous conditions réductrices ou oxydantes en fonction de la conductivité de l'eau à pH 7. Des conditions réductrices vont favoriser la présence des espèces réduites Sb(III) et l'association de Sb avec la phase solide (particules en suspension) comparé à la fraction dissoute (K_d plus élevé en conditions réductrices). Dans les rivières les conditions étant principalement oxydantes, cela augmente la présence de Sb en phase dissoute car Sb(V) est plus soluble.

En Australie, des prélèvements ont été effectués dans la rivière Macleay impactée par une ancienne mine exploitée dans les années 1900 (Ashley *et al.*, 2007; Johnston *et al.*, 2020). La proportion de Sb(V) dans la phase dissoute augmente en allant de l'amont vers

Chapitre I - Etat de l'Art

l'aval de la rivière tandis qu'elle diminue dans les sédiments (Johnston *et al.*, 2020). Ces observations indiquent une solubilisation progressive du Sb.

Dans le sud de la France, la rivière Amous est impactée par une ancienne mine de stibnite, affluent du Gardon. Les espèces Sb(III) présente dans les eaux proches de la mine s'atténuent vers l'aval jusqu'à disparition de cette forme chimique dans la phase dissoute en aval du site contaminé (150 m).

I.3.4.2 Les lacs

Les formes de Sb ont été déterminées dans les eaux porales, sédiments et colonne d'eau de deux lacs canadiens (Clearwater lake et McFarlane lake, à Sudbury) drainant une ancienne mine d'or dont le gisement contient environ 5-15 % de minéraux sulfurés dont la stibnite (Chen *et al.*, 2003). Les eaux des lacs ont été fortement acidifiées dans le passé par les émissions atmosphérique (pH 4,2 dans les années 1970, 6,2 en 2003 pour le premier lac et 7,5 pour le second). Sb est majoritairement sous forme Sb(V) dans le sédiment, les eaux porales et la colonne d'eau même en conditions anoxiques. Dans un des lacs, une part mineure d'espèces Sb(III)-S a été détectée dans le sédiment, interprétée comme s'étant formé dans le sédiment et non originaire de la stibnite du gisement. Dans cette dernière étude, la stabilité des espèces Sb(V)-O dans les sédiments est associée à la formation de complexes de surfaces forts avec les oxy(hydroxy)des de fer ou à d'autres espèces pouvant se former dans les déchets miniers (schafarzite (FeSb_2O_4), $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, and $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) (Fawcett *et al.*, 2015).

I.3.5 Spéciation de Sb dans les stands de tirs

Dans les sols de stands de tirs, les principales espèces de Sb observées sont des espèces Sb(V) adsorbées à des oxydes de fer et de l'antimoine métallique Sb(0) (Scheinost *et al.*, 2006). Dans cette dernière étude de 2006, Sb(III) n'a pas été détecté dans les sols. Dans une étude plus récente, il a été démontré que Sb émis par les balles de plomb donne un produit transitoire sous forme de Sb(III) dans les eaux de ruissellement mais aussi à la jointure entre balle et sol (Barker *et al.*, 2020). Néanmoins, Sb(III) est rapidement oxydé car seules des espèces Sb(V) sont ensuite mesurées dans les eaux des bermes de stands de tirs. Cette rapide oxydation peut également expliquer pourquoi Sb n'est pas ou très peu détecté dans les sols de la berme, la lixiviation du Sb(V) soluble est rapide.

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

Une étude d'engorgement de stand de tir par les eaux a été menée par Wan et al. (2013) pour observer la biodisponibilité de Sb pour deux espèces de plantes (*Lolium perenne* L. et *Holcus lanatus* L.). L'étude a montré une diminution de Sb total dans les eaux interstitielles des sols ($\sim 110 \mu\text{g.L}^{-1}$ à t1 à $< 20 \mu\text{g.L}^{-1}$ à t7) au bout d'une semaine suivie d'une ré-augmentation ($< 20 \mu\text{g.L}^{-1}$ à t7 à $\sim 20-40 \mu\text{g.L}^{-1}$ à t35) liée à la dissolution des oxy(hydroxy)des de fer si l'étude est étendue dans la durée. L'étude de Wan et al. (2013) indique également une plus forte affinité des plantes pour Sb(III).

I.3.6 Spéciation de Sb en milieu routier

En milieu routier, très peu de données sur la spéciation de Sb sont disponibles. Pour le peu d'études existantes, la majorité utilise des techniques d'analyse de la spéciation liquide avec une mise en solution des matériaux solides ne garantissant pas entièrement la conservation de la spéciation de Sb initiale (Amereih *et al.*, 2005a; Ceriotti and Amarasiriwardena, 2009; Fang *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2000). Seule une étude de spéciation solide (spectroscopie d'adsorption des rayons X, XAS) existe sur des particules en suspension dans l'air (Varrica *et al.*, 2013).

Dans les sols de bord de route d'une route autrichienne (Knittelfeld) Sb(V) a été déterminée comme étant l'espèce majoritaire avec une concentration décroissante avec la distance à la route (de 9 mg.k^{-1} en bord de route à moins de 2 mg.kg^{-1} à 10 m de la route (Amereih *et al.*, 2005b). La quantité d'espèces Sb(III) est homogène ($100-200 \mu\text{g.kg}^{-1}$) par rapport à la distance à la route contrairement aux espèces Sb(V) dont la concentration décroît avec la distance, indiquant une plus forte mobilité de Sb(V) (Amereih *et al.*, 2005a). La spéciation de Sb a également été étudiée dans des carottes de sols de bords de route dans l'ouest du Massachusetts (Etats-Unis) (Ceriotti and Amarasiriwardena, 2009). Les concentrations totales en Sb ne sont pas indiquées dans l'article. Les espèces Sb(V) ont été mesurées comme étant majoritaires dans les échantillons et principalement contenues dans les 20 premiers centimètres du sol. Les concentrations en Sb(III) étaient proche de la limite de détection ($\sim 0,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Dans cette étude, Sb est interprété comme principalement lié aux acides humiques. Sb(V) semble également plus mobile que Sb(III) dans les sols en milieu routier.

La spéciation de Sb dans la fraction particulaire atmosphérique PM_{2.5} a été étudiée dans plusieurs travaux de recherche. Une étude de 2019 menée sur des échantillons de la zone urbaine de la ville Ningbo en Chine indique que Sb(V) et Sb(III) sont mesurées dans les

PM_{2.5} Sb(V) étant l'espèce majoritaire (69-87 % de Sb total extrait) (Fang *et al.*, 2019). Sb(V) est également l'espèce majoritaire dans les particules en suspension dans l'air prélevées à Tokyo, Japon (Zheng *et al.*, 2000). Varrica et al. (2013) présentent la seule étude ayant mesuré la spéciation de Sb en milieu routier par spéciation solide dans les particules atmosphériques (PM₁₀ et PM_{2.5}). Les auteurs trouvent également que les PM₁₀ et PM_{2.5} sont composées d'un mélange d'espèces Sb(III) et Sb(V) en abondance variable en fonction des échantillons (Tableau I.13). Dans les données de l'article, Sb(V) n'est pas toujours l'espèce dominante dans les PM₁₀ et PM_{2.5}. De plus, les auteurs donnent les compositions des plaquettes de freins, de poussières prélevées sur les roues et de sédiments de route (Road dust sediment, RDS), les résultats sont présentés en Tableau I.13. Les plaquettes de freins présentent un mélange d'espèces Sb(III)-O et Sb(III)-S avec des proportions allant de 30 à 59 % et 41 à 70 % respectivement. Les poussières récoltées sur les roues, incluant donc des poussières émises lors du freinage contiennent de 42 % à 61 % de Sb(V)-O et 40 % à 59 % de Sb(III)-O. Dans les particules en suspension les auteurs mesurent principalement des espèces Sb(V)-O, de 26 % à 73 % et Sb(III)-O de 28 % à 77 % mis à part pour un échantillon où Sb(III)-O et Sb(III)-S sont mesurés à 76 % et 24 %. Ces informations sont importantes pour nos travaux puisqu'ils pourraient nous permettre de quantifier la part d'apport de la contamination routière dans les bassins (traçage des sources) ou les processus de modification de spéciation depuis son émission jusqu'aux bassins de rétention (traceur de processus biogéochimiques).

Tableau I.13 : Abondances relatives des phases détectées (Sb₂O₃, Sb₂O₅ et Sb₂S₃) telles que dérivées des résultats des ajustements par combinaisons linéaires. On rapporte également la somme des concentrations (S), qui est proche de 100 % pour tous les échantillons, et la valeur du carré χ réduit (χ_v^2), les deux indiquant de bonnes correspondances avec les spectres expérimentaux (Varrica et al., 2013)

	Sample	Sb ₂ O ₅ %	Sb ₂ O ₃ %	Sb ₂ S ₃ %	Σ %	$\chi_v^{22} \times 10^3$
Brake pads	BP1	—	30	70	100	1.4
	BP2	—	59	41	100	1
Wheel Wheel rims dust	WRD1	61	40	—	101	3.5
	WRD2	42	59	—	101	4.2
	WRD3	59	41	—	100	3.6
Particulate matter	PM _{2.5} D ₁	49	54	—	103	4.9
	PM _{2.5} D ₂	—	76	24	100	4.7
	PM _{2.5} D ₃	73	28	—	101	5.5
	PM ₁₀ G ₁	26	77	—	103	4.8
	PM ₁₀ G ₂	33	67	—	100	2
	PM ₁₀ G ₃	65	—	38	103	5
Road dust	RD	48	55	—	103	5.7

I.3 - Evaluation de l'impact de la contamination routière, traçage des sources et étude de mobilité

I.3.7 Changements de spéciation et fractionnement isotopique

Il existe très peu de données concernant le fractionnement de Sb lors de changements de spéciation. A ce jour, un seul article existe et concerne le fractionnement de Sb lors de l'adsorption aux oxydes d'aluminium (Zhou *et al.*, 2022). Dans ces travaux, il n'a pas été mis en évidence de fractionnement significatif lors de l'atteinte de l'équilibre en fin d'expérience. Les auteurs proposent comme explication que cela serait dû au fait que Sb formerait un complexe de sphère externe avec les l'oxyde d'aluminium.

Cette synthèse bibliographique permet de dire que :

1) Sb semble fortement concentré en milieu routier, plus particulièrement dans les bassins de rétention des eaux de ruissellement routières.

2) Il n'existe pas d'outil permettant de retracer précisément la source « plaquettes de freins » de la contamination urbaine à l'antimoine. Les outils Cu/Sb et spéciation de l'antimoine donnent des informations qualitatives mais pas quantitatives.

3) La spéciation de Sb dans l'environnement est complexe et dépend de nombreux facteurs comme le pH, les phases porteuses présentes, les communautés bactériennes présentes, et les processus de compétitions avec les co-contaminants de Sb (*e.g.* As).

4) La spéciation de Sb en milieu routier est peu étudiée et il n'existe pas d'études faites dans les bassins de rétention, modèle de milieu récepteur de premier ordre avant dispersion dans l'environnement.

I.4 OBJECTIF DE LA THESE ET APPROCHES

De nombreux éléments sont manquants pour mieux comprendre l'impact de la contamination routière en milieu urbain et les modalités de son transfert depuis son émission jusqu'au milieu naturel. Aucun outil n'a permis à ce jour de retracer sans ambiguïté de façon précise et quantitative l'antimoine émis par la source « plaquettes de freins », semblant être une des sources principales d'émission de Sb en milieu urbain, vers l'environnement. Ensuite, la spéciation de Sb n'est pas bien connue dans les environnements de surface en milieu urbain exposés au ruissellement sur les routes. Cette thèse a pour but de caractériser la source de Sb en milieu routier. De plus, ces travaux ont également pour objectif de déterminer la spéciation de Sb depuis son émission jusqu'au milieu naturel et les processus (bio)géochimiques associés. Pour ce faire, ce doctorat s'est organisé en deux temps.

La première étape de ces travaux de doctorat a concerné l'analyse d'échantillons provenant de campagnes de prélèvement sur le terrain. Trois bassins ont été étudiés dans ces travaux, tous se trouvant au bord d'axes routiers présentant un trafic supérieur à 40000 véhicules par jours dans le bassin versant de l'Orge. Des échantillons de sédiments, d'eau et de RDS ont été prélevés à différents endroits le long du continuum route-bassin. Ces échantillons ont été analysés par ICP-MS afin d'obtenir des mesures d'isotopies du plomb dans le but de caractériser l'âge et la nature des surfaces drainées. La minéralogie des sédiments a été étudiée par diffraction des rayons X sur poudre pour définir les phases minérales majoritaires. Le caractère accumulateur de la contamination à l'antimoine des bassins a été déterminé par le calcul des facteurs d'enrichissement de Sb en comparaison des facteurs d'enrichissement d'autres contaminants routiers (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd et pb). L'isotopie de l'antimoine a été analysée dans les échantillons d'eau et sédiments des bassins par HG-MC-ICP-MS (Génération d'hydrures couplée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif multi-collecteurs) afin de déterminer la pertinence de l'utilisation de $\delta^{123}\text{Sb}$ comme traceur de la source routière de la contamination à l'antimoine. La spéciation de Sb a été mesurée dans les sédiments par spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) sous rayonnement synchrotron et dans les eaux filtrées des bassins par HPLC-ICP-MS (Chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif).

I.4 - Objectif de la thèse et approches

La seconde étape concerne la compréhension approfondie de l'impact de la forme d'apport de Sb dans les bassins (dissoute, particulaire) et l'impact des paramètres physicochimiques au sein des sédiments de bassin, comme la présence ou l'absence d'oxygène, ainsi que l'impact des modifications liées aux changements météorologiques comme l'assèchement des bassins, le rabattement de la colonne d'eau par évaporation ou l'apport de NaCl représentatif du salage des routes en hiver. Pour cela, des expériences de vieillissement en incubateurs ont été mises en place au laboratoire avec un sédiment préalablement collecté dans un des bassins cible de l'étude. Des analyses géochimiques et minéralogiques ont été faites sur les incubations à différentes temporalités de prélèvement : 1 jour, 7 jours, 28 jours et 210 jours pour observer le vieillissement de Sb dans l'eau et dans le sédiment.

Chapitre II

Matériels et méthode

Chapitre II - MATERIELS ET METHODES

II.1 CONTEXTE ET PRESENTATION DES SITES D'ETUDE

Trois sites d'études de type bassins de rétention routiers localisés en Île-de-France entre l'Essonne et les Yvelines ont été sélectionnés pour le projet de thèse (Figure II.1). Ils sont situés dans le bassin versant de l'Orge (Figure II.2) dont les études précédentes nous ont permis d'avoir une bonne connaissance de l'occupation des sols, de la géologie, et de la dynamique spatiale et temporelle des contaminations d'origine anthropique (*e.g.* métaux et HAP) (Froger *et al.*, 2018, 2019; Le Pape *et al.*, 2012; Priadi *et al.*, 2011). L'Orge est un cours d'eau prenant sa source à Saint-Martin-de-Bréthencourt, dans les Yvelines, et qui se jette dans la Seine à Viry-Châtillon dans l'Essonne. La gestion des bassins d'Orsay et de Marcoussis (SUR et SUO) est assurée par la DIRIF (direction des routes d'île de France) tandis que ceux de Saint Martin de Bréthencourt sont gérés par Cofiroute (VINCI Autoroutes). Des contacts avec le personnel de la DIRIF et de Cofiroute ont permis d'accéder aux sites et d'obtenir, lors de visites de site et d'échanges en présentiel ou en visio, des informations importantes sur ces infrastructures, comme par exemple les années de construction ou encore les fréquences de curage. En fin de projet, nous avons restitué nos résultats aux responsables de ces sites.

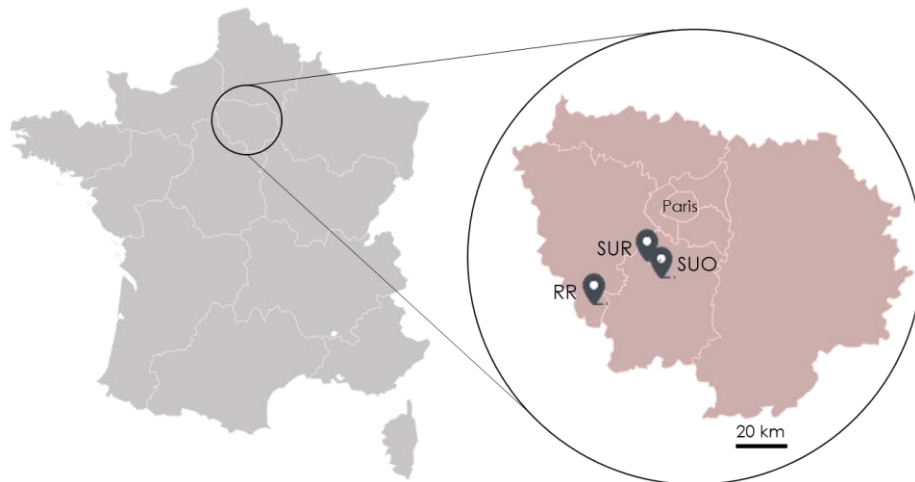


Figure II.1 : Géolocalisation des sites d'étude : Semi-rubain récent (SUR), semi-urbain ancien (ou old, SUO), rural récent (RR)

II.1 - Contexte et présentation des sites d'étude

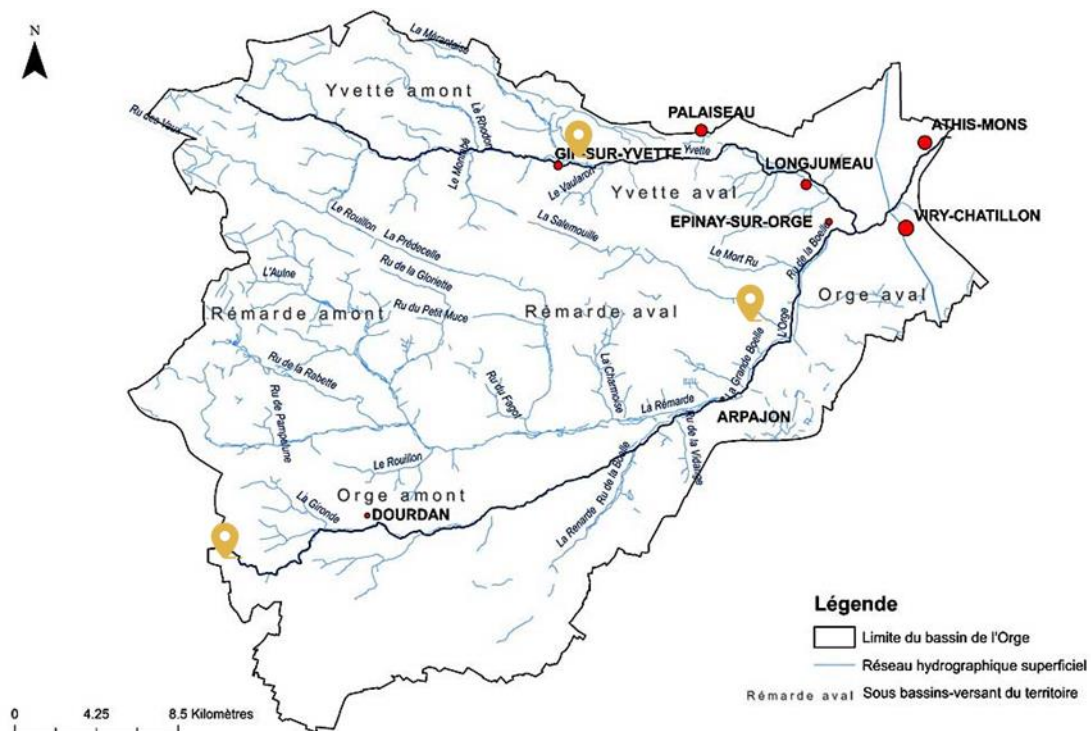


Figure II.2 : Carte des cours d'eau du bassin-versant de l'Orge (Source : www.orge-yvette.fr). Les puces indiquent la position des bassins de l'étude

Les trois sites de bassins de rétention sélectionnés diffèrent par la nature et l'emprise des zones sur lesquelles les eaux de ruissellement sont drainées (urbaine + routière – Orsay (SUR), majoritairement routière – Marcoussis (SUO), ou 100 % routière – St Martin de Bréthencourt (RR)), mais également par leur conception (présence ou non de bassins de décantation, de bassins de filtration, ou de bassins en bêche polyéthylène) et leur année de construction (années 1980 (SUR, SUO), début 2000 (SUR), et 2012 (RR)). Tous se trouvent sur des tronçons routiers à forte densité journalière de véhicules (Tableau II.1). Le bassin semi-urbain récent (SUR) se trouve à proximité d'un radar ponctuel et le bassin semi-urbain ancien (SUO) dans une zone radar tronçon.

Tableau II.1 : Caractéristiques des différents lieux de prélèvements concernés par l'étude. La présence de radar est à noter dans le cadre d'une source de contamination liée au freinage

Dénomination	Site	Type(s) de bassin(s)	Type de route	Eaux drainées	Véhicules/j (2017)	Radar ?
Semi-urbain, récent (SUR) ORSAY	Bassin N118	Décantation	Nationale	Routières + urbaines	54 187	Oui
Semi_urbain, ancien (Old) (SUO) MARCOUSSIS	Bassin A N104	Décantation	Nationale	Routières	56 595	Oui
Rural, récent (RR) SAINT MARTIN DE BRETHENCOURT	Bassins Autoroute	Décantation + filtration	Autoroute	Routières	42 225	Non

II.1.1 La géologie des sites

La géologie des formations sédimentaires du département de l'Essonne est principalement composée des Limons des plateaux, des Sables de Fontainebleau, des Argiles à Meulière et du Calcaire de Brie et de Sannois. Dans les plaines alluviales, on trouve également des colluvions de versant et de fond de vallon, des alluvions, et des affleurements de Sables de Lozère colluvionnés (Figure II.3). Au niveau minéralogique, les limons des plateaux (Loess) sont composés de quartz et de phyllosilicates, les argiles à meulière de phyllosilicates et de quartz microcristallin, les Sables de Fontainebleau de quartz et de feldspaths potassiques, et les calcaires sont composés de calcite et de dolomie avec une composante mineure de phyllosilicates. Pour finir, les colluvions, provenant de l'altération des formations suscitées sont composés de quartz, phyllosilicates et de calcite.

Le système de bassins d'Orsay (SUR) est situé sur une formation de calcaires d'Étampes et est potentiellement soumis aux apports minéralogiques des formations situées topographiquement au-dessus comme les argiles à meulière, les Limons des plateaux et les Sables de Lozère (Figure II.3). Les sites de Marcoussis (SUO) sont situés sur les Sables de Fontainebleau. Le substratum des bassins de Bréthencourt (RR) est composé essentiellement d'argiles à meulière (voir Figure II.3), mais d'autres formations affleurent à proximité telles que les Limons des plateaux, les Sables de Fontainebleau et de Lozère, ainsi que le calcaire d'Étampes.

II.1 - Contexte et présentation des sites d'étude

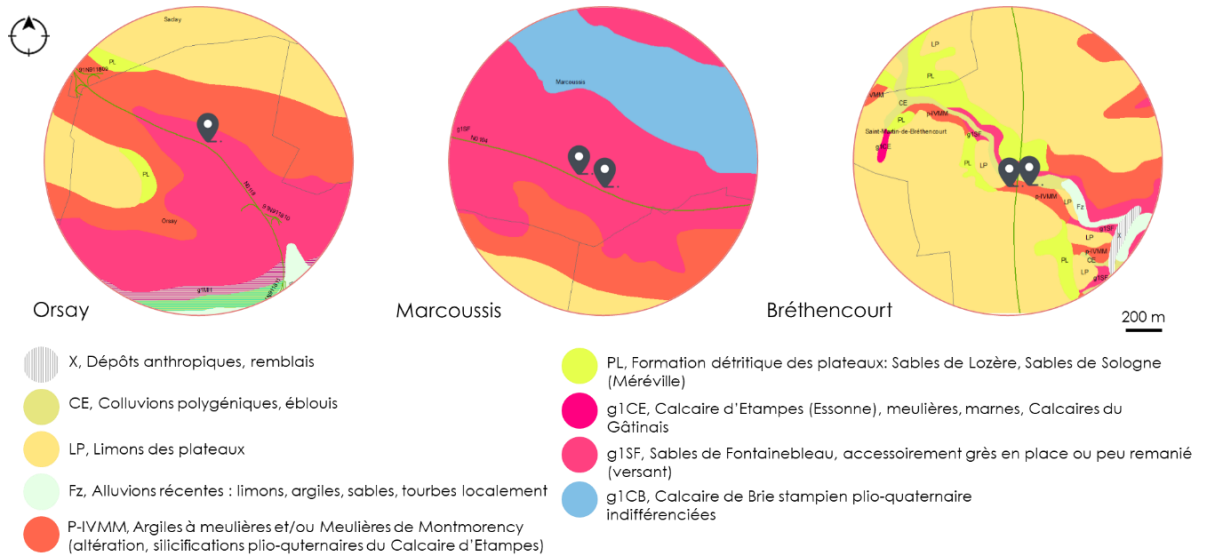


Figure II.3 : Géologie du substratum au niveau des sites d'Orsay, de Marcoussis et de Saint-Martin de Bréthencourt

II.1.2 Conception des sites d'étude

II.1.2.1 Orsay : bassin semi-urbain récent (SUR)

La série de bassins du site d'Orsay est dimensionnée pour limiter l'inondation des zones urbaines de la ville d'Orsay se trouvant en aval du plateau de Saclay. Le site est considéré comme un ouvrage de gestion des milieux aquatiques et prévention des inondations (GEMAPI). Un radar se trouve dans la zone drainée par le bassin. Le bassin draine également en partie la plaine de la Corbeville ayant accueilli jusqu'en 2009 le centre de physique électronique et corpusculaire (CEPEC) et le département de physique appliquée de la Télégraphie sans Fil (CSF), ancêtre de Thompson-CSF et de Thalès (source : Wikipédia et présentation 2019 Paris-Saclay sur la Zac de Corbeville) (Figure II.4). La nationale 118 dans son tracé actuel est apparue entre les années 1969 et 1974. Un premier système de bassins semble visible en 1987, l'exploitant nous indique qu'il a été rénové et redimensionné dans les années 2000.

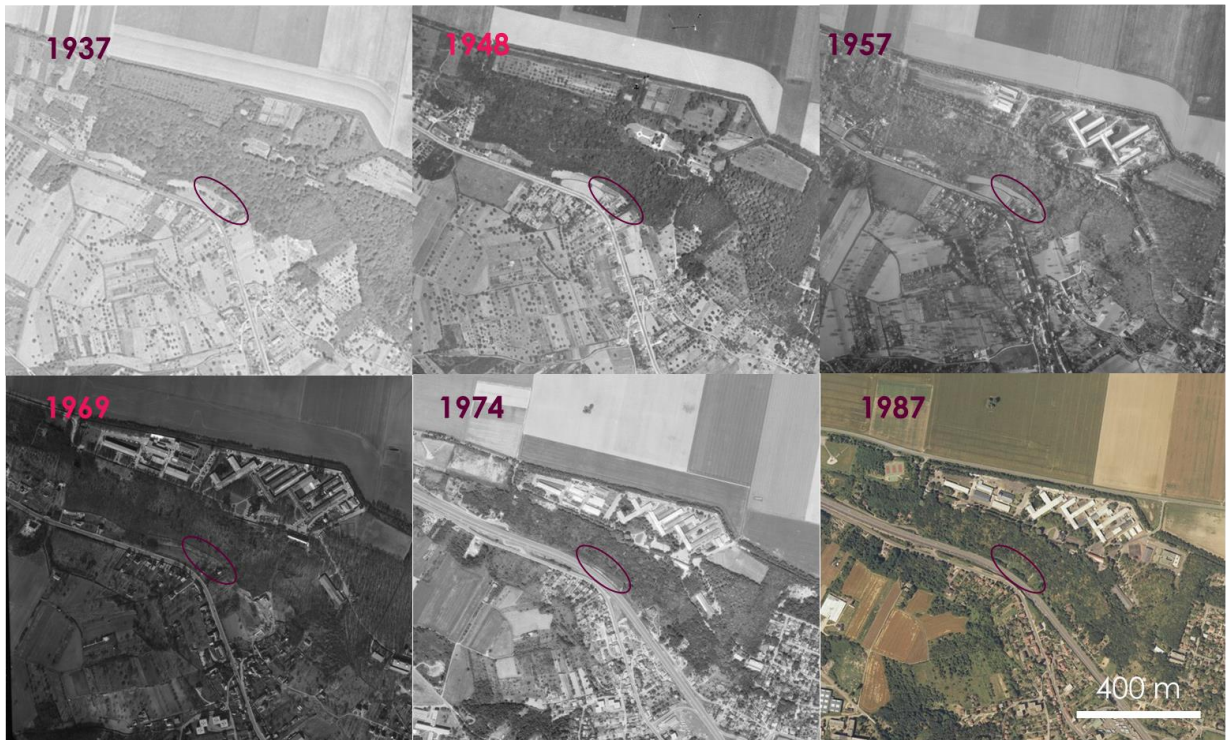


Figure II.4 : Evolution de la nationale 118 de 1937 à 1987. Construction du centre de la Télégraphie sans Fil (CSF) dans les années 50 et modification du tracé de la nationale entre 1969 et 1974. L'emplacement actuel du système de rétention est indiqué par l'ellipse violette. (Source : Remonter le temps, IGN)

L'ouvrage est constitué de 3 bassins en série (Figure II.5), et d'une mare formée naturellement alimentée par une source, résurgence de la nappe des Sables de Fontainebleau sur laquelle se trouve la plaine de Corbeville. Les bassins sont bâchés. La DiRIF (Direction des routes Île-de-France) nous indique que la zone d'emprise hydrologique des bassins englobe la rue de Versailles (Orsay) mais également une partie du plateau d'activité de Palaiseau, sans que nous soyons en mesure de vérifier ces informations. Effectivement, l'ouvrage ayant subi de multiples modifications depuis 2000, il est possible que certaines buses aient pu être ensevelies, entre autres celles alimentant le bassin 2 (B2). Ces buses draineraient les coteaux de Palaiseau et la route de Monthlery en contre-haut.

Ci-dessous, la description des bassins :

- Bassin 1 : Le bassin 1 est le plus en amont des 3 bassins par rapport au sens d'écoulement de l'eau. Il est alimenté par un tuyau captant les eaux de la N118 par une rigole en béton sur le bas-côté.

II.1 - Contexte et présentation des sites d'étude

- Bassin 2 : Le bassin 2 est un bassin planté de roseaux, notamment au niveau de son exutoire vers le bassin 3. Il est approvisionné par B1 et comporte probablement d'autres sources ensevelies drainant la plaine de Corbeville (buses) ou les coteaux situés à l'aplomb.
- Bassin 3 : Le troisième bassin est celui qui compte le plus d'apports différents. Il est alimenté par les eaux du bassin 2, et potentiellement par des eaux de ruissellement provenant d'anciens sites industriels et du campus en contre-haut via la mare et la nappe des sables de Fontainebleau. A la surface de l'eau, du côté l'entrée du bassin, des flottants de type « hydrocarbures » ont été observés. L'eau semblait plutôt claire, le fond était visible, la lame d'eau mesure environ 30 cm à l'entrée du bassin et 50 cm à la sortie du bassin, et le sédiment de fond présente une épaisseur d'environ 20 cm. Des roseaux sont présents dans le bassin principalement sur les berges et au niveau de la sortie vers la rivière de l'Yvette.
- Mare et cascade : la mare se trouve en contre-haut parallèle au niveau du bassin 3. Une source d'origine naturelle selon la DiRIF, appelée « Cascade », vient alimenter la mare dont l'exutoire alimente le bassin 3. La mare n'a pas été dimensionnée lors de la conception du système de bassin et ne fait originalement pas partie de l'ouvrage.

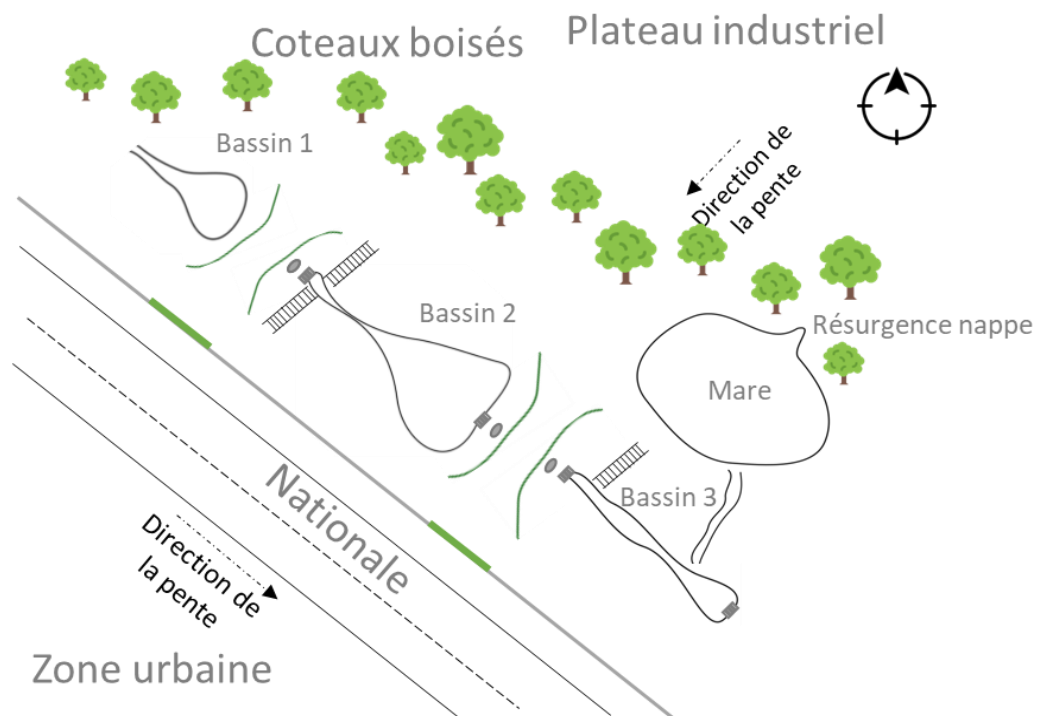


Figure II.5 : Schéma représentant la conception du système d'Orsay (en haut) et photographique aérienne Google maps 2022 (en bas)

II.1.2.2 Marcoussis : bassin semi-urbain ancien (SUO)

Deux bassins de rétention des eaux routières ont été choisis au bord de la N104 à proximité de Marcoussis. Non prévus dans le projet de thèse initial, ces bassins nous ont été

II.1 - Contexte et présentation des sites d'étude

présentés par la DiRIF lors de la visite exploratoire du système d'Orsay. Nous les avons sélectionnés car ils ont des caractéristiques d'âge et d'aménagement complémentaires aux autres systèmes. Ces bassins ont été mis en place dès la construction de la N104 en 1980 (Figure II.6). Ils drainent principalement les eaux de la N104 qui se trouve en contre-haut dans le sens Evry-Versailles, un autre bassin est présent dans l'autre sens de circulation mais n'a pas été étudié dans cette étude. L'eau est dirigée jusqu'aux bassins par canalisation des eaux de ruissellement dans des fossés en terre ou bétonnés localisés en contrebas et connectés à la route par des descentes tuilées. Ces bassins se trouvent au sein d'une zone d'environ 2,95 km de long contrôlée par des radars tronçons dans les deux sens de circulation (Figure II.7).

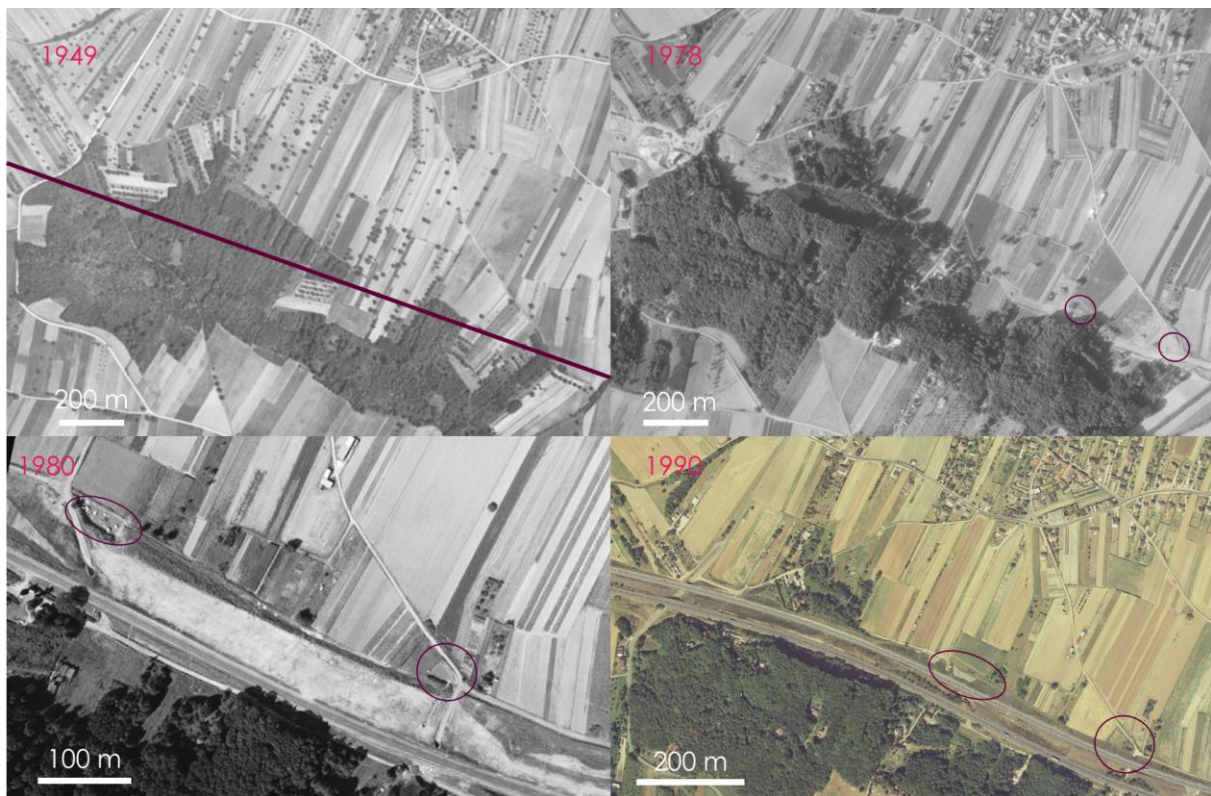


Figure II.6 : Evolution historique de la N104 (Francilienne) entre 1949 et 1990. En 1949 le trait violet représente le futur tracé de la route. An 1978 nous pouvons remarquer le début de la construction de la route et en 1980 les bassins étaient déjà existants au bord de la route 2 fois 1 voie. Ils sont toujours présents en 1990 alors que la nationale est passée en 2 fois 2 voies. (Source : Remonter le temps IGN)

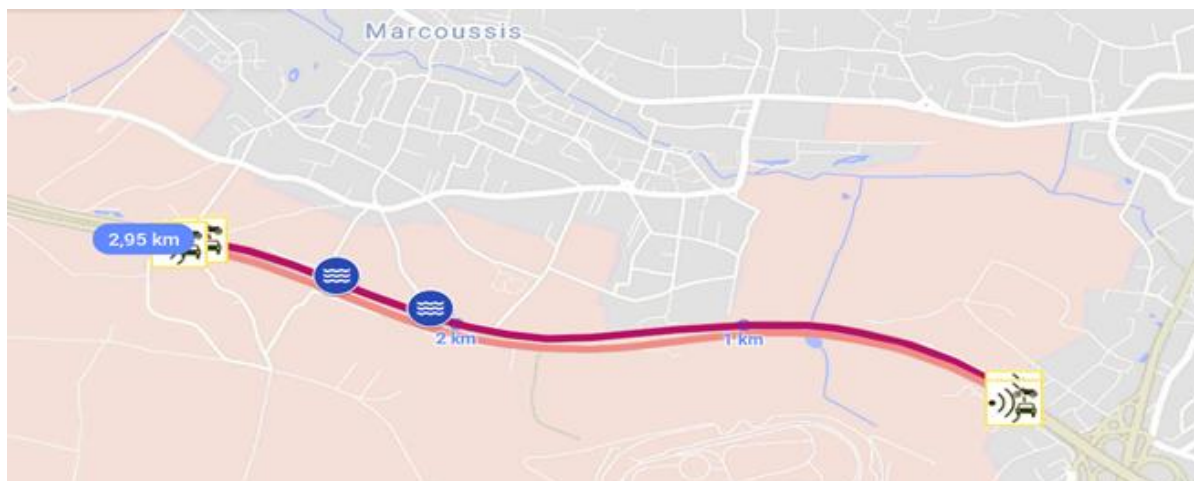


Figure II.7 : Zone de contrôle radar de la vitesse des véhicules sur les 2,95 km entourant les deux bassins de rétention de Marcoussis (ou système de bassins semi-urbain ancien) Source My maps, Google. Le tronçon représenté en rose clair n'est pas intercepté par nos bassins

Le bassin A est représenté en Figure II.8. Le fond du bassin de « Marcoussis A » semble être composé de gravats ; il n'y a pas de bêche dans le fond ou sur les berges (Figure II.9). Un fossé creusé directement dans la terre se déverse dans le bassin, alimenté par la route via des descentes tuilées. Une buse se trouve en dessous de ce fossé, mais nous n'avons pas identifié la provenance de l'eau apportée par cette buse. Une descente tuilée se jette directement depuis la N104 dans le bassin (Figure II.10). L'exutoire est composé d'une trappe permettant de gérer le flux de sortie du bassin vers le réseau des eaux usées voire de le stopper complètement en cas d'accident de la route.

II.1 - Contexte et présentation des sites d'étude

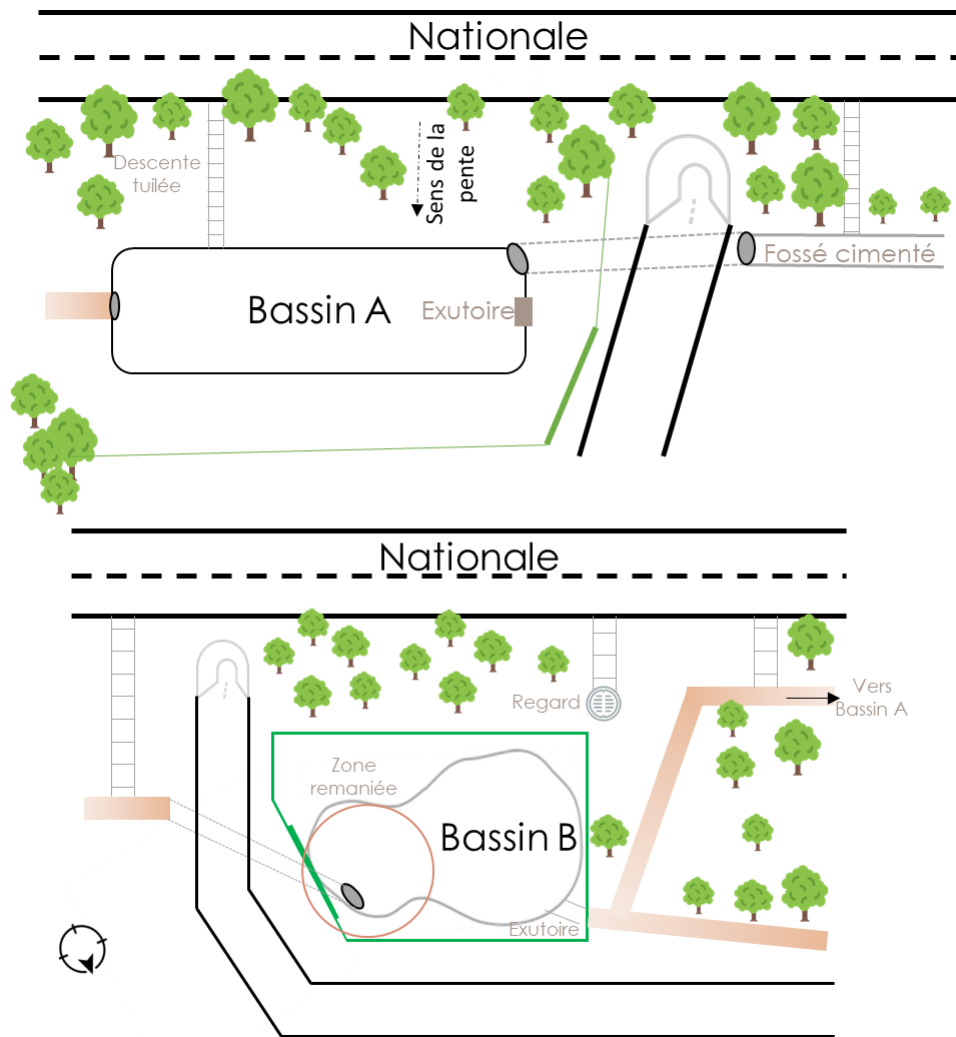


Figure II.8 : Schéma représentant la conception des systèmes de Marcoussis



Figure II.9 : Bassin non bâché de Marcoussis A (SUO) et zoom, à droite, sur le fossé en terre drainait les eaux de la route subjacente (01/2020).



Figure II.10 : Photographies de la descente tuilée se jetant directement depuis la N104 jusqu'à Marcoussis A à gauche (03/2021) et exutoire + buse d'apport d'eau de ruissellement de la route à droite (01/2020)

II.1 - Contexte et présentation des sites d'étude

Les sédiments du bassin ont été prélevés à deux périodes distinctes. Une première fois en février 2020 et une seconde fois en mars 2021.

Le bassin B représenté en Figure II.8 se trouve à moins de 500 m du bassin A dans le même sens de circulation et sa construction date de la même période. Le schéma du site est représenté en Figure II.8. Une partie du bassin a été remaniée à la fin 2019/début 2020. Des traces de pelleteuse pour installer le nouveau portail sont encore visibles, proche de la buse. Cette zone de remaniement se limite aux alentours de la grille d'accès, le reste de bassin ne semblant pas avoir été modifié. Le bassin est toujours en eau bien qu'une partie ait été purgée peu de temps avant le prélèvement en février 2020 (visible sur les berges).

L'exutoire n'est pas composé d'une buse, mais seulement d'un renforcement du sol créant une surverse menant directement sur le milieu naturel (Figure II.11).

L'inclinaison des berges est importante et le fond du bassin très vaseux, complexifiant l'accès à l'eau et aux sédiments. Concernant les flux d'entrée et de sortie de l'eau dans le site, il y a une part d'incertitude. Du côté du portail on peut distinguer l'arrivée d'une buse conduisant probablement les eaux des descentes tuilées se trouvant à l'aval du bassin (direction Linas vers Marcoussis) (Figure II.11). Entre la route et le bassin, à l'extérieur des clôtures se trouve une descente tuilée se terminant sur un regard. Pour le moment, l'exutoire du regard n'est pas identifié. Le bassin fait parfois l'objet de dépôts sauvages comme illustré en Figure II.12. Ces dépôts peuvent être une source non routière d'antimoine.



Figure II.11 : Exutoire du bassin B à gauche et buse conduisant probablement les eaux

des descentes tuilées se trouvant à l'aval du bassin à droite (13/02/2020)

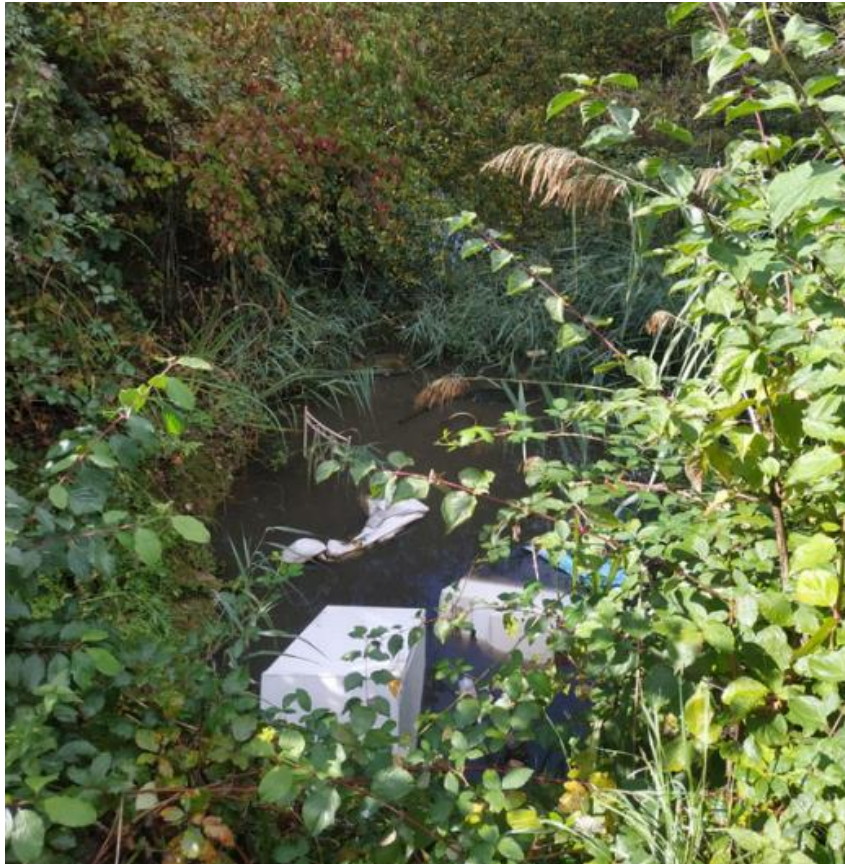


Figure II.12 : Dépôts sauvages d'électro-ménager dans la zone remaniée du bassin Marcoussis B du système SUO (01/10/2020)

II.1.2.3 Saint-Martin de Bréthencourt : bassin rural récent (RR)

Le site de Saint Martin de Bréthencourt au bord de l'autoroute A10, géré par COFIROUTE est constitué de bassins dans les deux sens de circulation. Nous avons défini le « sens 1 » comme le sens Paris-Orléans et le « sens 2 » comme le sens Orléans-Paris (Figure II.13). Les bassins en eau sont bâchés en leur fond et sur les berges et équipés d'un système d'isolement en cas de déversement de solutions aqueuses polluantes sur les chaussées. L'autoroute A10 date du début des années 70 et les bassins sont déjà visibles en 2006 (Remonter le temps, IGN). Le concessionnaire nous indique qu'ils ont été entièrement refaits en 2012 en même temps que la rénovation du tronçon intercepté par le bassin et qu'un curage est planifié tous les 10 ans.

Le système du sens 1 est composé d'un seul couple de bassins comme visible sur le schéma de la Figure II.13 : un planté de roseau, en eau pour la décantation, et un second

II.1 - Contexte et présentation des sites d'étude

drainant pour la filtration. Les eaux sont rejetées dans le milieu naturel après être passées par les deux bassins (hors conditions de déversement accidentel sur la chaussée).

Dans le sens 2, il y a 2 couples de bassins symétriques par rapport au ruisseau du Patineau dans lequel les eaux des bassins sont rejetées en cas de surverse. Le système de bassins de gauche sur la Figure II.13 a été nommé « Orléans » et le second système de bassins « Paris ». Le bassin de décantation dans lequel arrivent les eaux doit toujours être préservé sous une lame d'eau de minimum 30 cm afin qu'il puisse toujours assurer son rôle de décantation en cas de pluies dès l'entrée des premières eaux dans le bassin. Le bassin de filtration est lui composé de graviers et reste à sec. Les deux systèmes du sens 2 ont été construits pour être équivalents d'un point de vue conception au système du sens 1. Le bassin de décantation côté Paris présente une turbidité plus importante que celui d'Orléans, on ne peut pas voir le fond et cela même sur les berges contrairement au bassin côté Orléans.

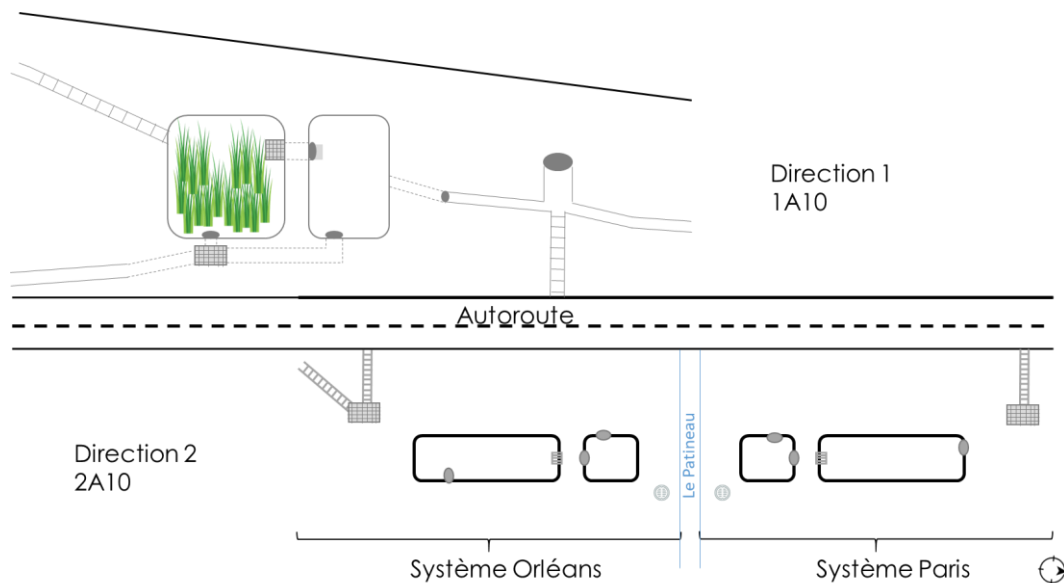




Figure II.13 : Vue aérienne et schéma représentant la conception des systèmes de Bréthencourt

II.2 ECHANTILLONNAGES ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

L'objectif de ce travail de thèse étant de suivre les voies de transfert de l'antimoine et les changements éventuels de formes chimiques associés le long du continuum route-bassin, notre stratégie de prélèvements à consister à prélever des échantillons du plus proche de la source routière sur le bas-coté de la route (*e.g.* plaquettes de freins) jusqu'aux zones de sortie des bassins. Des échantillons ont été collectés sur les 3 sites d'études décrits précédemment. Ceux-ci ont été prélevés le 23 janvier 2020 pour SUR, les 28 janvier 2020 (A) et 13 février 2020 (B) pour SUO et les 13 mars 2020 (sens 2) et 16 septembre 2020 (sens 1) pour RR. Pour chaque prélèvement nous avons collecté différents échantillons :

- Échantillons d'eaux filtrées (0,22 μm) et acidifiées (HNO_3) sur site pour analyse des éléments dissous
- Échantillons d'eau filtrée (0,22 μm) et acidifiés à l'EDTA et acide acétique pour la spéciation liquide de l'antimoine (10 mL) mesurée à Hydrosociences Montpellier (HSM)
- Échantillons d'eau de 1 à 2 L filtrés à 0,45 μm et acidifié au HCl pour l'isotopie de l'antimoine à HSM
- Échantillons d'eau en plus grand volume (~ 2 L) pour filtration au laboratoire et prélèvement des matières en suspension (MES)
- Échantillons de sédiments prélevés dans les bassins sous eau, avec la colonne d'eau subjacente pour transport et mise en séchage en atmosphère anoxique dans le but de conserver l'état redox des espèces sensibles à l'oxygène.
- Échantillons de sédiments secs ou de bord de route déposés sur les surfaces (poussières émises par le trafic, RDS)
- Échantillons de croûtes de sédiments prélevés dans les descentes tuilées connectant la route et le système de bassin

La température et le pH des eaux ont été systématiquement mesurés dans l'eau des échantillons sur site, les données sont regroupées dans le Tableau II.2. Dans la mesure du possible, pour chaque échantillon de sédiments se trouvant en conditions suboxiques ou anoxiques car submergés, une aliquote conservée sous eau est transférée et séchée en boîte-à-gants afin de limiter les risques d'oxydation par l'air des formes réduites de l'antimoine ou des éventuels minéraux accessoires sensibles à l'air (par exemple sulfures de fer, sidérite, argiles riches en Fe(II)).

Tableau II.2 : Caractérisation des eaux brutes avant filtration : paramètres physico-chimiques

Système	Nom échantillon	T (°C)	Cond. (µS/cm)	pH	pH (mV)	ORP	Lieu de filtration
SUR	W-B1-118	10	445	7,5	-31	109	Laboratoire
	W-B2I-118	10	562	7,5	-33	92,5	Laboratoire
	W-B2O-118	10	526	6,8	8,6	150	Laboratoire
	W-B3I-118	9	505	7,0	-0,5	77	Laboratoire
	W-B3O-118	12	555	6,7	14	190	Laboratoire
	W-P-118	10	375	7,3	-22,7	128	Laboratoire
	W-W-118	11	612	7,3	-43	150	Laboratoire
SUO	W-B-104	19	446	6,2	40,2	233	Laboratoire
RR	W-DBSI-1A10	ND	ND	7,3	ND	152	In situ
	W-DBM-1A10	ND	ND	7,0	ND	138	In situ
	W-DBSO-1A10	ND	ND	7,2	ND	173	In situ
	W-DBFO-2A10	13	465	7,6	ND	-112	In situ
	W-DBP-2A10	14	257	8,8	ND	10,5	In situ
	W-DBO-2A10				ND		
	W-DBFP-2A10				ND		

ND = Non déterminé

Les échantillons ont été dénommés en respectant la nomenclature suivante dont les détails sont rappelés dans le Tableau II.3 : (1) la matrice du sédiment « S-» pour sédiments, « W-» pour la fraction dissoute, « P-» pour la fraction particulaire, « M-» pour la boue, « CDC» pour les croute des descentes tuilées, « RDS» pour la poussière prélevée sur la route et « V-» pour les végétaux ; (2) le nom de l'échantillon comprend le code du bassin dans lequel l'échantillon a été prélevé soit « B1 », « B2 », « B3 », « W » ou « P » pour SUR, « B » et « A » pour SUO et « DB » (bassin de décantation) ou « FB » (bassin de filtration) pour RR ; (3) Pour certains, la structure la plus proche ou dans laquelle ils se trouvent, comme un déversoir « S » (spillway) ou une buse « F » (flume) ou P (« pipe »), est indiquée après le code bassin ; (4) la position de l'échantillon en entrée « I » (input), sortie « O » (output) ou milieu « M » du bassin ; et (5) le code du bassin considéré, « 118 » pour SUR, « 104 » pour

II.2 - Echantillonnages et conservation des échantillons

SUO et « 1A10 » ou « 2A10 » pour RR. La liste de tous les échantillons prélevés est présentée en Annexes dans le Tableau A.2.

Tableau II.3 : Détails des composantes des noms des échantillons. Les éléments apparaissent dans l'ordre suivant : 1-2(3)4-5

1		2		3		4		5	
Matrice	Préfixe	Type de bassin	Code	Structure proche	Code	Position dans le bassin	Code	Bassin	Code
Sédiment	S-	Bassin 1	B1	Buse	S-	Sortie	O	SUR	118
Dissoute	W-	Bassin 2	B2	Déversoir	W-	Entrée	I	SUO	114
Particulaire	P-	Bassin 3	B3			Milieu	M	RR sens 1	1A10
Boue	M-	Cascade	W					RR sens 2	2A10
Croûte	CDC	Mare	P						
Poussières de route	RDS	Marcoussis A	A						
Végétaux	V-	Marcoussis B	B						
		Décantation	DB						
		Filtration	FB						

II.2.1 Bassin semi-urbain récent d'Orsay (SUR)

Sur le site d'Orsay, nous avons prélevé des échantillons d'eau et de sédiments mais pas de RDS faute d'avoir accès à la chaussée (Figure II.14). En revanche, ont été prélevées des poussières sur un portail exposé aux projections directes depuis la route (environ 2 à 3 m du bord de route), cet échantillon sera considéré comme une poussière de route pour la suite de l'étude. Lorsque cela était possible, nous avons prélevé les échantillons de sédiment et d'eau en entrée et en sortie de bassin.

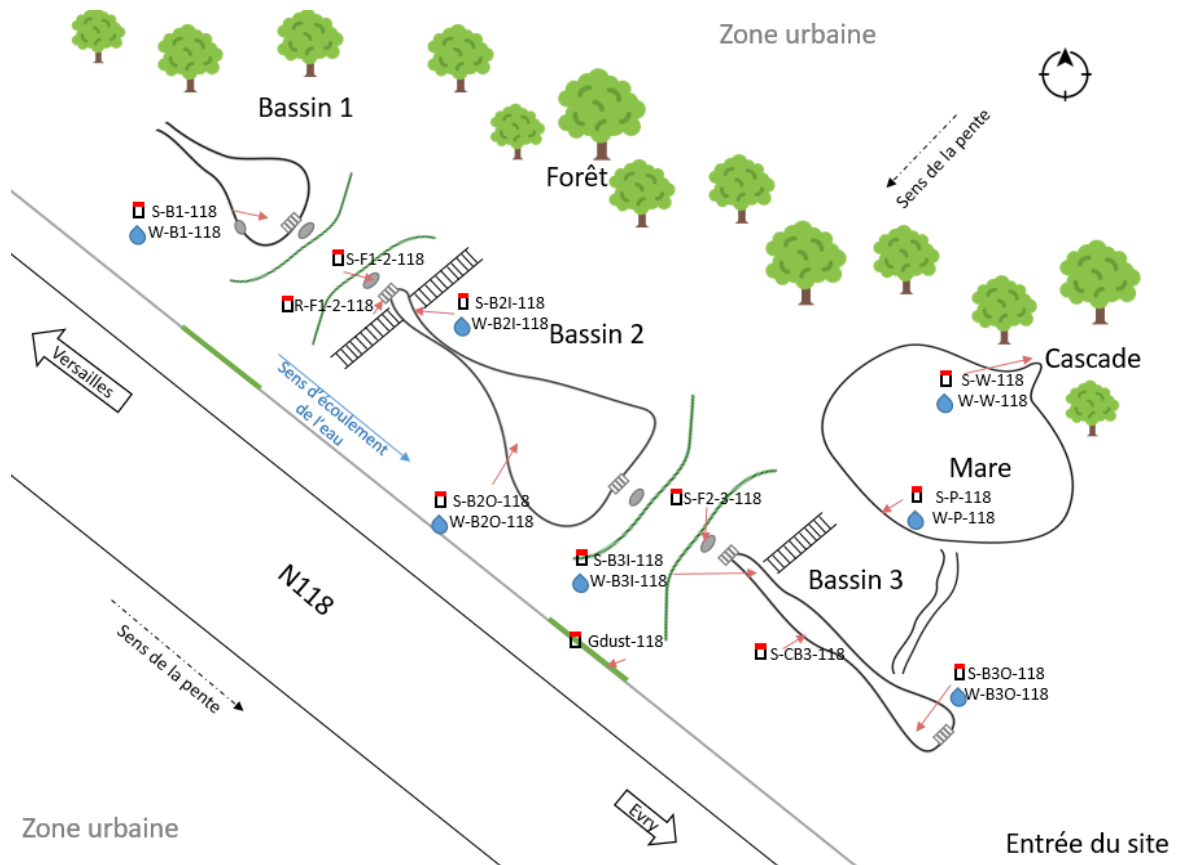


Figure II.14 : Position des prélèvements des sédiments (flacons bouchons rouges) et d'eau (gouttes d'eau) sur le site d'Orsay

II.2.2 Bassins semi-urbain ancien de Marcoussis (SUO)

Le site de Marcoussis A a été curé les semaines précédant les prélèvements, mais la date exacte ne nous a pas été communiquée. Un échantillon de sédiment a été prélevé au pied de la descente tuilée en faisant l'hypothèse que ce point pourrait avoir reçu des particules représentatives du matériel charrié par le ruissellement sur la chaussée routière. Un échantillon de RDS a été prélevé en bord de route ainsi qu'une « croûte » grattée sur la descente tuilée. Les lieux de prélèvements sont représentés par 3 photographies sur la Figure II.15. Le sédiment S-CDA-104 a été prélevé une seconde fois en grande quantité le 4 mars 2021 pour les expériences d'incubations. Quatre pots de 250 mL ont alors été prélevés, remplis à ras bord avec une petite colonne d'eau sur le dessus pour conserver au maximum l'anoxie. Ils ont ensuite été centrifugés et placés en atmosphère anoxique dans les 2 h après leur prélèvement.

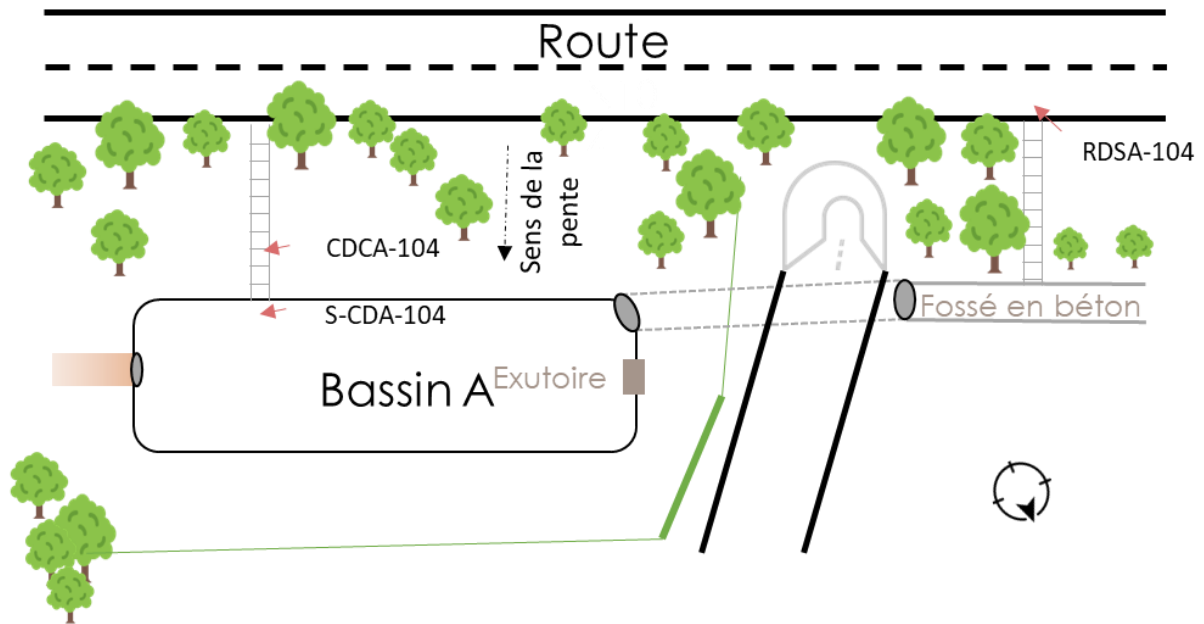


Figure II.15 : Position des prélèvements des sédiments du bassin A de Marcoussis

Sur le site de Marcoussis B, les points prélevés nous permettent de représenter la continuité route-bassin, comme nous pouvons le voir en Figure II.16 : Croûte descente tuilée, RDS, boue fossé, sédiment de berge et sédiment bassin B.

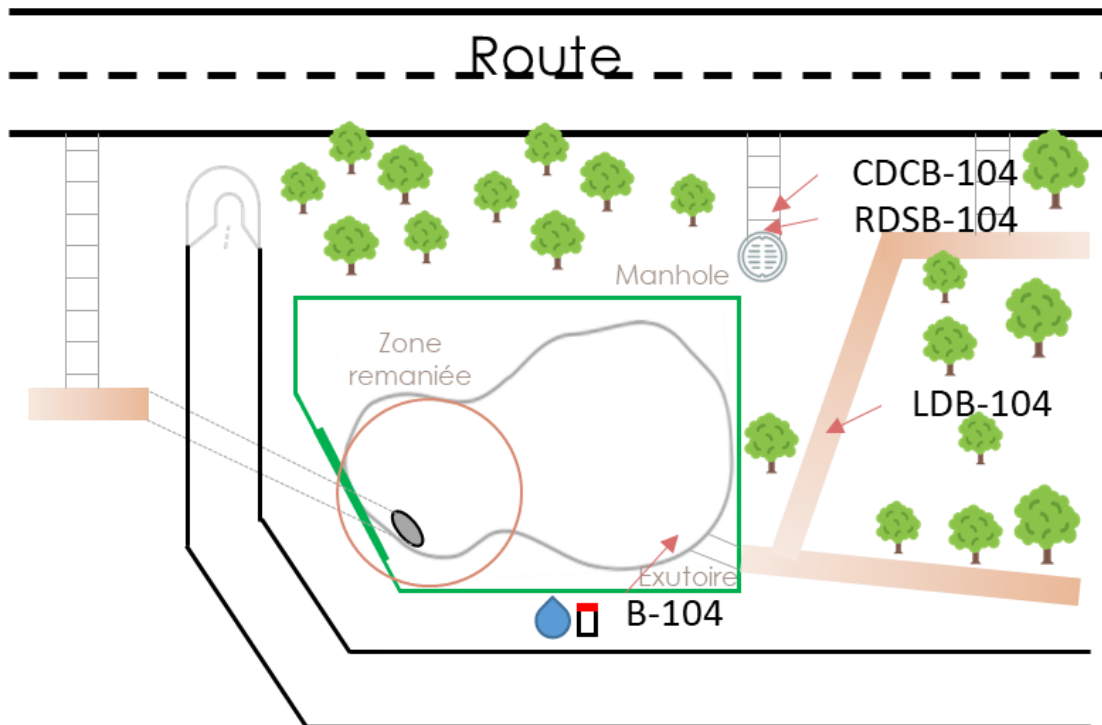


Figure II.16 : Position des prélèvements des sédiments et eaux du bassin B de Marcoussis

II.2.3 Bassins ruraux récents de Bréthencourt (RR)

Dans le sens 1 de ce site, des échantillons de sédiments, d'eau pour le dissous et les MES ainsi que des plantes (feuilles, mousses) ont été prélevés dans le bassin de décantation, le bassin de filtration, les déversoirs et sur les couloirs bétonnés (Figure II.17). La liste des échantillons prélevés est présentée ci-dessus en Figure II.17. Les végétaux composés de mousses et de plantes récoltées dans le bassin de filtration du sens 1 des bassins RR, sur les descentes tuilées de la sortie du bassin et au niveau de l'exutoire (représentés par des feuilles sur la Figure II.17) ont été prélevés dans un but prospectif pour évaluer leur éventuelle capacité à bioaccumuler l'antimoine. Pour chaque échantillon sont indiqués : le code échantillon ainsi que la matrice, le bassin, la route, la date de prélèvement et la condition de conservation, en anoxie ou non, après prélèvement.

II.2 - Echantillonnages et conservation des échantillons

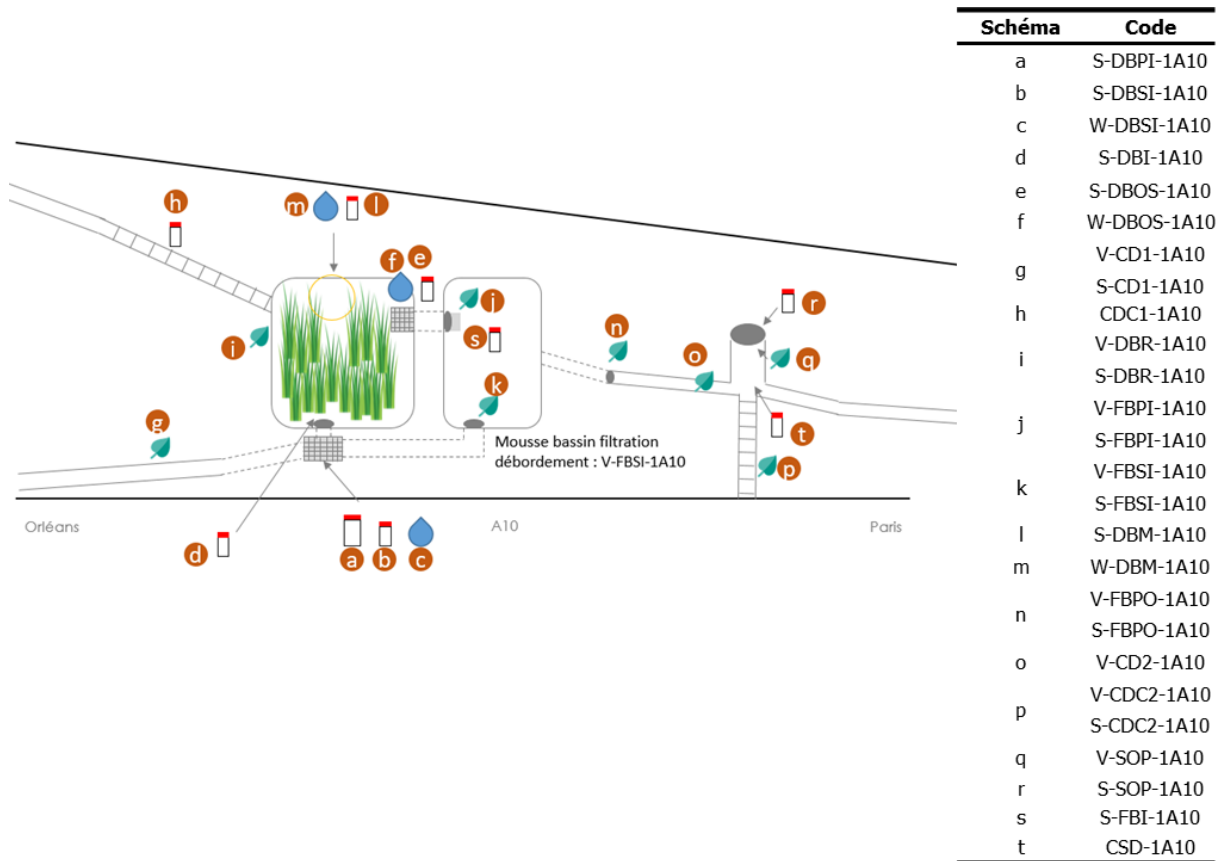


Figure II.17 : Position des différents échantillons prélevés dans le bassin de Bréthencourt sens 1 et noms associés. Les gouttes représentent des échantillons d'eau, les pots des sédiments et les feuilles des végétaux

Dans le sens 2, nous avons prélevé des sédiments et la fraction particulaire et dissoute des points DBO et DBFO, des sédiments des points FBFO et FBP et la fraction dissoute et particulaire des points DBP et DBFP. Le résumé des échantillons prélevé est visible dans la Figure II.18.

Chapitre II - Matériels et méthodes

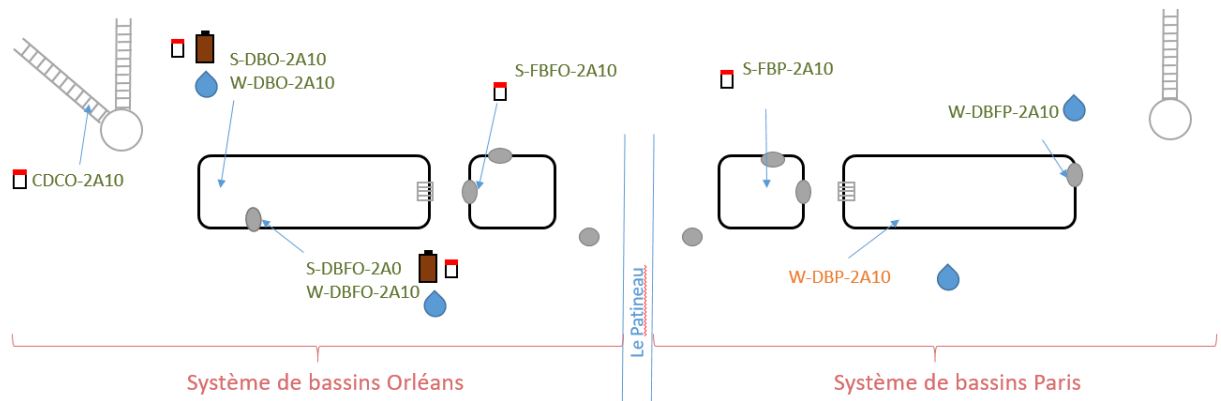


Figure II.18 : Lieux de prélèvement des sédiments et eaux des bassins de Bréthencourt sens 2

II.2.4 Prélèvement pour les expériences d'incubation de sédiments en milieu contrôlés en laboratoire

Le bassin retenu pour le prélèvement du sédiment à incuber est le bassin Marcoussis A du système SUO en raison de la présence d'importante quantité de sédiment, permettant le prélèvement de plusieurs centaines de grammes. La concentration préalablement mesurée en antimoine lors de la campagne d'échantillonnage était de $5,1 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Pour l'expérience d'incubation (Chapitre IV), le sédiment a été prélevé le 4 mars 2021 matin alors qu'une colonne d'eau d'une vingtaine de cm se trouvait au-dessus du sédiment. Quatre flacons de prélèvement de 250 mL ont été remplis de sédiments avec une pelle en plastique, et ont été complétés à ras bord d'une colonne d'eau pour limiter les changements de spéciation liés à la présence d'oxygène (Figure II.19). Les paramètres physico-chimiques mesurés dans l'eau du bassin lors du prélèvement sont renseignés dans le Tableau II.4.

II.2 - Echantillonnages et conservation des échantillons



Figure II.19 : Point de prélèvement du sédiment pour les expériences d'incubation (bassin A du système SUO), et photographie des 4 pots de 250 mL d'échantillonnage

Tableau II.4 : Paramètres physico-chimiques mesurés dans l'eau lors du prélèvement de sédiments pour les expériences d'incubation dans le bassin Marcoussis A

Paramètre	Valeur
Température	7°C
Conductivité	569 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
pH	6,8
Potentiel redox	223

II.2.1 Préparation des échantillons de terrain

II.2.1.1 Les sédiments

Les sédiments échantillonnés sous eau sont, dans la mesure du possible, centrifugés le plus vite possible, dans la journée du prélèvement et entrés en boîte-à-gants en anoxie pour séchage sous vide au dessiccateur (Figure II.20). Lorsqu'il n'est pas possible de les placer en

Chapitre II - Matériels et méthodes

boîte à gants (BAG) le jour même, les échantillons sont conservés couverts par leur colonne d'eau à 4°C pour limiter la diffusion rapide de l'oxygène et les changements redox des éléments sensibles (*e.g.* Fe, S). Après séchage, les échantillons sont conservés dans des flacons en verre fermés hermétiquement en BAG.

Les échantillons prélevés humides mais au contact de l'air sont séchés à l'étuve à 40°C ou au dessiccateur pendant 2 à 4 jours en fonction de l'humidité de l'échantillon. Ils sont ensuite conservés en atmosphère oxiq.

Le sédiment destiné aux expériences d'incubations est séché au dessiccateur en anoxie, émotté et concassé en BAG. Il est ensuite tamisé en plusieurs étapes jusqu'à 360 µm afin de réduire les hétérogénéités liées aux différences granulométriques ; puis homogénéisé selon un protocole décrit dans la littérature (Simmons, 1990). L'échantillon est conservé en BAG dans un flacon en verre fermé hermétiquement.

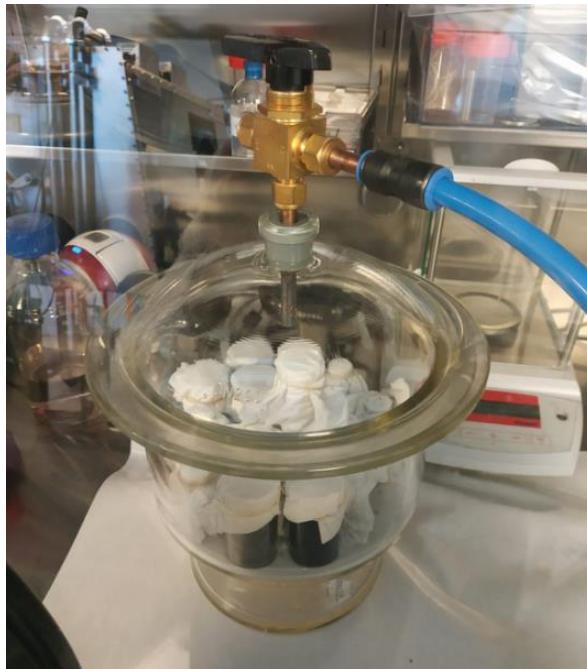


Figure II.20 : Séchage des échantillons sous vide dans un dessiccateur en boîte à gants.

II.2.1.2 Fraction dissoute

Comme mentionné précédemment, 50 mL d'eau sont filtrés directement sur site et acidifiés à 1,68 M avec HNO₃ afin d'éviter tout phénomène de précipitation dans l'échantillon (Figure II.21). Les échantillons sont ensuite stockés à 4°C.

II.2 - Echantillonnages et conservation des échantillons



Figure II.21 : Filtration des échantillons d'eau sur site (Orsay) à l'aide d'une seringue de 50 mL et de filtres PES 0,22 μ m

II.2.1.3 Fraction particulaire

Dans les heures suivants le prélèvement, des échantillons de matières en suspension (MES) ont été obtenus par filtration (en laboratoire) d'environ 2 L d'eau non traitée (parfois moins en cas de colmatage du filtre) à travers des filtres en quartz préalablement séchés et pesés (Pallflex® Tissuquartz™) à l'aide de tulipes en verre ou en plastique préalablement rincées à l'acide nitrique 0,5 N et d'une pompe. Le volume filtré a été mesuré par pesée. Après filtration, les filtres ont été séchés avant minéralisation totale (Priadi *et al.*, 2011).

II.3 METHODES ANALYTIQUES

Des analyses élémentaires, minéralogiques et cristallographiques ont été mises en œuvre sur les fractions dissoutes, particulaires et solides des échantillons prélevés dans les bassins et des incubations.

II.3.1 Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif – LSCE, HSM

II.3.1.1 Principe

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) repose sur la séparation des différents ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) puis à leur détection *via* un spectromètre de masse. Pour ce faire, les solutions sont vaporisées en fines gouttelettes par un flux d'argon (pureté 99,994 % de marque Messer) à grande vitesse dans le nébuliseur. L'échantillon vaporisé est ensuite introduit dans la torche où les éléments contenus dans les échantillons sont ionisés par un plasma (~ 7500 K). Les ions sont dirigés par une suite de lentilles focales et cônes vers le spectromètre de masse. Le spectromètre de masse est un quadripôle, il est composé de quatre barreaux de molybdène disposés en carré où chaque paire de barreau est en tension opposée ou en opposition de phase. La séparation des ions se fait le long de l'axe du quadripôle. La vitesse de séparation est fonction de l'énergie et de la masse (m/z). A l'entrée du multiplicateur, le tube a la forme d'un entonnoir où viennent frapper les ions, il y a alors éjection d'un ou plusieurs électrons secondaires qui vont à leur tour frapper la paroi et éjecter d'autres électrons. Il se forme une avalanche exponentielle d'électrons qui crée une saturation au fond du tube. Les signaux sont transmis vers un amplificateur. L'analyse par ICP-MS permet de doser les éléments à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les échantillons dissous, correspondant à du $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les échantillons solides mis en solution.

En analyse par ICP-MS il existe plusieurs types d'interférences pouvant perturber l'analyse (Darrouzès and McCurdy, 2006):

- Isobariques : deux isotopes d'éléments distincts ont la même masse (*e.g.* ^{116}Sn et ^{116}Cd)
- De double charge : lorsqu'un élément s'ionise deux fois (*e.g.* $^{138}\text{Ba}^{2+}$ génère une interférence de $m/z = 69$ qui est également la masse de gallium $^{69}\text{Ga}^+$)
- D'oxydes : Un élément possédant une forte affinité avec l'oxygène peut s'associer

II.3 - Méthodes analytiques

avec O ; résultant ainsi d'une modification de sa masse (e.g. $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}$ interfère avec ^{173}Yb)

- Les interférence polyatomiques : combinaison de deux ou plusieurs ions

L'ICP-MS du LSCE utilisé pour l'analyse multi-élémentaire et l'isotopie du plomb est un iCAP™ TQ de Thermo Scientific™ permettant de réduire ces interférences par le biais de 3 quadripôles (Figure II.22). Deux filtres permettent d'isoler les ions (Q1 et Q3) et un pôle permet, selon le gaz introduit dans la cellule, des collisions (pour éliminer les interférents polyatomiques) et/ou des réactions (avec l'oxygène) pour modifier la masse des éléments (Q2). Trois modes sont disponibles : le mode simple quad, généralement pour les analyses de routine sans cellule de collision ou de gaz (Q1 transmet toutes les masses), le mode TQ « mass mode » utilisant un gaz pour éliminer sélectivement les interférences à la masse de l'élément analysé (Q1 et Q3 sont réglés à la même masse) et le mode TQ « mass shift mode » permettant la réaction de l'élément à analyser avec du gaz pour en modifier sa masse et donc réduire les potentielles interférences à une masse donnée (Q1 et Q3 sont réglés à des masses différentes).

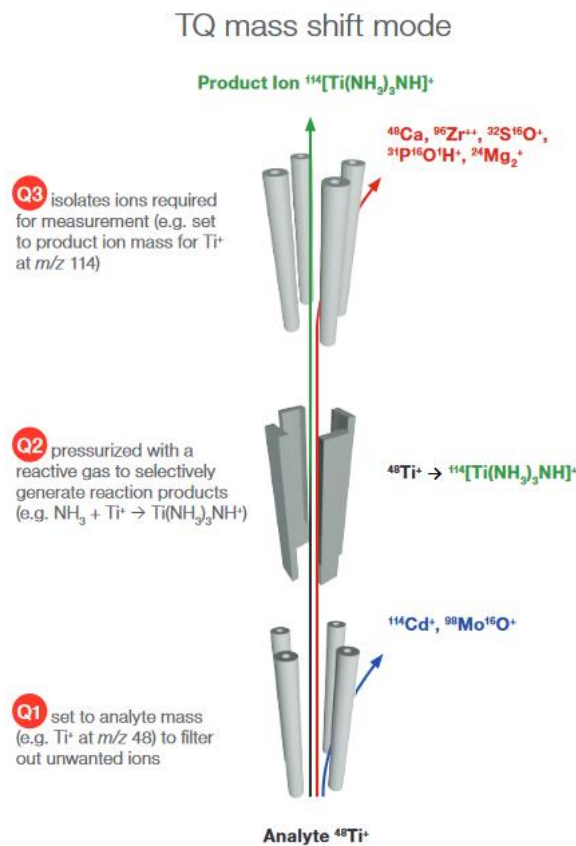


Figure II.22 : Schéma des trois pôles et de leur rôle (Source : Thermo Fischer)

L'ICP-MS utilisé pour l'analyse de l'isotopie de l'antimoine est un HG-MC-ICP-MS (générateur d'hydrures couplé à un plasma inductif et spectromètre de masse multicollection) sur la plateforme AETE-ISO (OSU OREME, Université de Montpellier). Il permet la mesure en simultané de plusieurs masses et permettre également d'obtenir des mesures précises de ratio.

II.3.1.2 Analyses par ICP-MS

Multi-élémentaires

L'ICP-TQ-MS a été utilisé pour l'analyse élémentaire dans la fraction dissoute, dans la fraction particulaire (matières en suspension) et dans la fraction solide (sédiments/sols) après minéralisation par digestion acide des échantillons solides (sédiments, RDS, croûtes des descentes tuilées et poussières, matière en suspension (MES) sur filtre). Environ 100 mg de sédiment, RDS ou croûtes, préalablement tamisés à 2 mm avec un tamis plastique, ont été broyés dans un mortier d'agate avant digestion (Le Pape et al., 2012). La digestion totale des échantillons solides a été réalisée en trois étapes à l'aide de réactifs ultra purs pour éviter toutes contaminations : 4 mL de HF (30 %) et 2 mL de HClO₄ (67 %) chauffés à 150°C pendant 320 minutes, 3,75 mL de HCl (30 %) et 1,25 mL de HNO₃ (67 %) chauffés à 120°C pendant 180 minutes puis à 110°C avec addition de 1 mL de HNO₃ (67 %) pendant 55 minutes. Les solutions finales ont été transférées dans des tubes Falcon® (polyéthylène) de 50 ml et complétées à 50 ml avec de l'acide nitrique 0,5 N (Le Pape et al., 2012). Des aliquotes de deux standards (sédiment de lac SL1-ATEA et poussière de chaussée BCR 723) ont été ajoutés dans chaque lot de minéralisation, en même proportion que la masse d'échantillon, pour qualifier son efficacité. Des blancs ont été réalisés dans chaque lot. Un filtre a été ajouté au blanc pour les lots de MES.

Un mélange d'étalons internes (In, Ge, Rh et Re) a été préparé et ajouté automatiquement aux échantillons pour vérifier l'absence de dérive du signal. La qualité de la procédure de digestion et de l'analyse a été vérifiée à l'aide de 3 matériaux de référence différents : NIST 1640a pour les échantillons dissous, SL1 et BCR-723 pour les sédiments (100 mg) et pour les MES (10 mg). Ainsi, les erreurs analytiques étaient inférieures à 15 % sauf pour Ag (19 %) et pour les mesures sur les MES (<32 %) en raison de la masse plus faible d'échantillon récupéré sur les filtres. Les erreurs sur les mesures sont renseignées en Annexes dans le Tableau A.1.

II.3 - Méthodes analytiques

Isotopie du Plomb

Les rapports isotopiques radiogéniques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) ont été mesurés par ICP-TQ-MS dans des échantillons préalablement minéralisés pour les analyses multi-élémentaires. Les solutions de digestion ont été diluées pour obtenir une concentration en Pb de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$. Afin de contrôler le biais de masse et/ou la dérive de l'instrument, une solution à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Pb correspondant à la minéralisation d'un matériau de référence Pb, NIST NBS 981, a été mesurée tous les trois échantillons. Les valeurs moyennes des incertitudes sur les ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ par rapport aux valeurs certifiées sont de 1,3 % et 0,5 % respectivement. Le standard SL1 a été mesuré afin d'évaluer la fiabilité des mesures sur une matrice proche de nos échantillons, en se basant sur les résultats de la littérature $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,037 \pm 0,008$ (Farmer *et al.*, 2002), $2,038 \pm 0,012$ (Viczián *et al.*, 1990) et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,217 \pm 0,003$ (Farmer *et al.*, 2002). Les valeurs moyennes des rapports $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du SL1 ($n = 15$) de ces travaux sont de $2,0352 \pm 0,0049$ et $1,2193 \pm 0,0028$ respectivement. Les ratios isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ont également été mesurés dans le BCR-723 et comparées aux données de la littérature ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,1392 \pm 0,0018$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1186 \pm 0,0010$ (Vanderstraeten *et al.*, 2020)). Les valeurs moyennes du BCR-723 de cette étude ($n=3$) sont $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,1439 \pm 0,0025$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1162 \pm 0,0013$.

Isotopie de l'antimoine

Collaboration avec HydroSciences Montpellier, Eleonore Resongles (CR IRD, Rémy Freydier (IR CNRS) et Corinne Casiot (DR CNRS)

Des aliquotes des solutions issues des échantillons minéralisés et contenant 100 ng de Sb ont été envoyées au laboratoire HSM. Les aliquotes sont évaporés à 75°C . Le résidu est dissout dans 10 mL de HCl 0,5 M (Ferrari *et al.*, 2021). De l'acide KI-ascorbique est ajouté dans l'échantillon pour réduire Sb(V) en Sb(III). La solution ainsi obtenue est filtrée en plusieurs étapes résumées en Tableau II.5 sur cartouche de silice fonctionnalisée thiol (TSP). Le système est dans un premier temps rincé avec de l'eau ultra pure et du HCl. Sb s'adsorbe à la TSP tandis que les autres éléments sont élués par l'ajout de HCl 0,5 M puis 2,5 M. Sb est ensuite récupéré par élution avec HCl 6M.

Tableau II.5 : Schéma d'éluion pour la purification de Sb à l'aide de poudre de silice fonctionnalisée thiol

Step	Volume (mL)	Eluent
1 Cleaning	10	Ultrapure water
Cleaning	5	6 M HCl
Cleaning	10	Ultrapure water
2 Conditioning	10	0.5 M HCl
3 Sample loading	10	0.5 M HCl, 0.5% w/v KI-AA
4 Washing	5	0.5 M HCl
5 Washing	6	2.5 M HCl
6 Sb elution (collection of the purified sample)	6	6 M HCl

Spéciation liquide de l'antimoine

Collaboration avec HydroSciences Montpellier, Eleonore Resongles (CR IRD, Rémy Freydier (IR CNRS) et Corinne Casiot (DR CNRS).

Les échantillons d'eau sont préalablement filtrés à 0,22 µm et stabilisés à l'acide acétique et l'EDTA sur le terrain ou en laboratoire juste au retour du terrain puis recouverts de papier aluminium afin de limiter la photo-oxydation des échantillons avant analyse. L'analyse de la spéciation de Sb dans la phase dissoute a été réalisée par le laboratoire HSM au sein de la plateforme AETE-ISO (OSU OREME, Université de Montpellier) par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (HPLC-ICP-MS).

II.3.1.3 Traitement des données multi-élémentaires, d'isotopie du plomb et d'isotopie de l'antimoine

Les données brutes ont été traitées avec le logiciel Microsoft Excel. Pour chaque lot d'échantillons (une même série de digestion pour les solides et les MES sur filtre), les valeurs obtenues sur les matériaux de référence sont comparées aux valeurs de références et le couple isotope/méthode d'analyse retenu est celui s'en rapprochant le plus.

La limite de quantification pour les eaux correspond à trois fois la valeur du blanc de séquence représenté par une solution d'acide nitrique 0,5 M mesurée en début d'analyse. La limite de quantification est donnée par les blancs des digestions pour les échantillons solides. Dans le cas où la concentration brute du blanc s'avèrerait négative, la limite de quantification retenue est trois fois la valeur du blanc de séquence. Les erreurs liées à la mesure analytique sont définies en calculant l'écart type de la série de matériaux de référence SL1, BCR-723 et Nist-1640a analysés sur l'ensemble des sessions lors de ces travaux de thèse.

Calcul des facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (FE) sont fréquemment utilisés pour déterminer le niveau de contamination des échantillons environnementaux solides (Avino *et al.*, 2008; Salma and Maenhaut, 2006), et sont calculés comme une comparaison des valeurs de fond géochimique, local de préférence, pour les éléments traces et l'aluminium. Al étant un proxy de la « fraction fine » présentant un apport important de minéraux argileux (Clozel *et al.*, 2006), il permet de limiter les effets de dilution dus aux différences granulométriques entre les échantillons. Les valeurs de fond géochimique local sont issues de l'Orge pour Sb (Froger *et al.*, 2018) et de la Seine pour Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et le Zn (Thévenot *et al.*, 2007). Les FE sont calculés comme suit (Eq. 1) :

$$FE = \frac{\frac{X_{\text{Echantillon}}}{Al_{\text{Echantillon}}}}{\frac{X_{\text{Fond géochimique}}}{Al_{\text{Fond géochimique}}}} \quad (1)$$

avec $X_{\text{Echantillon}}$ et $X_{\text{Fond géochimique}}$ les concentrations de l'élément considéré dans l'échantillon et son fond géochimique, et les concentrations d'aluminium $Al_{\text{Echantillon}}$ et $Al_{\text{Fond géochimique}}$ dans l'échantillon et dans le fond géochimique. Un EF inférieur à 2 signifie un enrichissement nul ou faible, entre 2 et 5 représente un enrichissement modéré, entre 5 et 20 un enrichissement important, entre 20 et 40 un enrichissement très fort et au-dessus de un enrichissement extrêmement élevé (Sutherland, 2000). Les concentrations d'éléments dans les échantillons solides (sédiments, sols, encroûtements, RDS) ont été normalisées à leurs concentrations respectives en Al.

Isotopie du plomb : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Pour contrôler la précision des mesures, le matériau de référence SL1 (AIEA, sédiment de lac) été analysé plusieurs fois avec les échantillons et les résultats ont été comparés aux données de Farmer *et al.* (2002) : $1,217 \pm 0,008$ pour $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $2,037 \pm 0,003$ for $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Les ratios ont été calculés selon l'équation 2 et l'écart type selon l'équation 3.

$$R_{\text{Sample}} = r_{\text{Sample}} \times \left[\frac{(R_{\text{certified std}})}{(r_{\text{std1}} + r_{\text{std2}})/2} \right] \quad (2)$$

$$SD_{Sample} = R_{Sample} \times 2 \times \sqrt{\frac{\left(\frac{sd_{sample}}{r_{sample}}\right)^2}{n_{Sample} - 1} + \frac{\left(\frac{sd_{std1}}{r_{std1}}\right)^2}{n_{std1} - 1} + \frac{\left(\frac{sd_{std2}}{r_{std2}}\right)^2}{n_{std2} - 1}} \quad (3)$$

avec R_{Sample} le ratio de l'échantillon corrigé des standards NIST NBS 981 les plus proches encadrant l'échantillon, r_{Sample} le ratio brut machine de l'échantillon, SD_{Sample} l'écart-type calculé, $R_{Certified\ std}$ la valeur du ratio dans le standard certifié, r_{std1} et r_{std2} sd_{std1} et sd_{std2} les ratios de plomb et les écarts-types des standards entourant l'échantillon, 1 pour celui qui précède l'échantillon et 2 pour celui qui suit l'échantillon et n_{Sample} , n_{std1} et n_{std2} nombre de reliquats (triplicata ou duplicata) de l'analyse pour l'échantillons et les standards l'entourant.

Isotopie de l'antimoine : $\delta^{123}Sb$

L'isotopie de Sb est exprimée en $\delta^{123}Sb$ (en ‰) suivant l'équation 4 ci-dessous (Resongles *et al.*, 2015b) :

$$\delta^{123}Sb = \left(\frac{\left(\frac{^{123}Sb}{^{121}Sb}\right)_{Echantillon}}{\left(\frac{^{123}Sb}{^{121}Sb}\right)_{Moyenne\ standard}} - 1 \right) \times 1000 \quad (4)$$

$(^{123}Sb/^{121}Sb)_{Echantillon}$ le ratio isotopique dans l'échantillon et $(^{123}Sb/^{121}Sb)_{Moyenne\ standard}$ le ratio isotopique dans un standard préparé au laboratoire (SPEX, (Ferrari *et al.*, 2021)).

II.3.2 Diffraction des rayons X - IMPMC

Tous les échantillons solides ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier les phases minérales majoritaires et les phases porteuses potentielles pour les éléments traces, incluant l'antimoine. L'appareil utilisé est un diffractomètre Panalytical™ Xpert pro® équipé d'une anode cobalt. La diffraction des rayons X, ici sur poudre, consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X, les diffractogrammes obtenus représentent l'intensité des rayons X détectés en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. L'étude des diffractogrammes obtenus permet l'identification des espèces minérales majoritaires de l'échantillon (>1 %). En plus de caractériser la composition minéralogique générale de nos

II.3 - Méthodes analytiques

échantillons, l'analyse par DRX pourrait permettre d'identifier la présence de phases porteuses connues de l'antimoine.

II.3.2.1 Préparation des échantillons pour l'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de préparation appliquée a été adaptée à la nature et à la quantité des échantillons disponibles. Pour l'analyse de diffraction sur poudre les échantillons ont été séchés, et finement broyés à l'aide d'un mortier en agate. En cas de volume suffisant, les échantillons sont analysés classiquement sous forme de poudre disposée sur un porte échantillon creusé (Figure II.23). En cas de faible quantité, l'échantillon est broyé puis mélangé à de l'éthanol ; enfin une goutte est déposée sur un support Silicium dit « zéro bruit de fond » (Figure II.24).

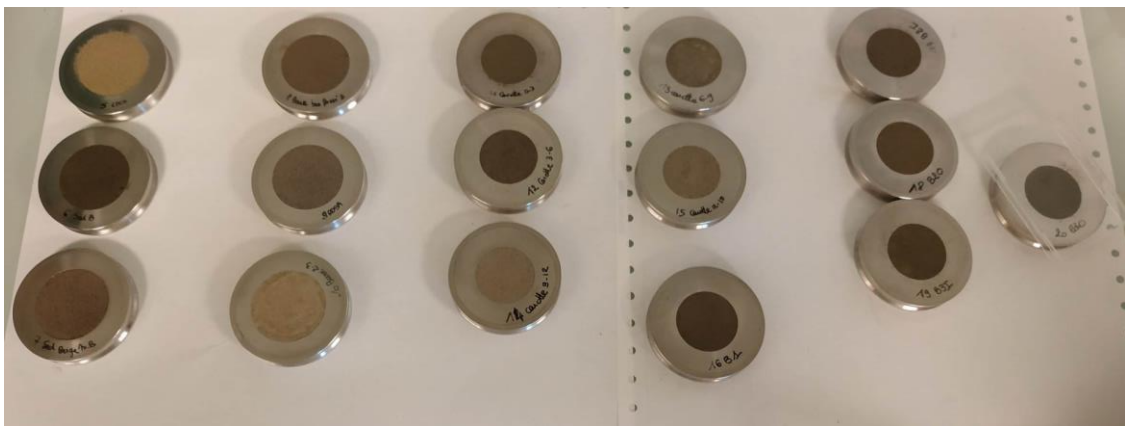


Figure II.23 : Préparation classique des échantillons pour diffraction sur poudre

Pour les échantillons concernant l'étude des bassins (Chapitre III) une étude a été préalablement faite pour étudier la sensibilité des échantillons à l'exposition à l'oxygène. Des échantillons ont donc été préparés sous atmosphère anoxique et analysés dans une cellule anoxique. Les diffractogrammes ne présentant pas de modifications des phases minéralogiques en présence d'oxygène, les échantillons ont pu être analysés sans chambre anoxique, à l'aide du passeur d'échantillons.

Les échantillons issus des expériences d'incubations ont tous été analysés à l'aide de la chambre anoxique présentée en Figure II.25. Pour cela ~100 mg sont broyés en BAG,

Chapitre II - Matériels et méthodes

mélangés à de l'éthanol et disposés sur un support silicium monocristallin. Une fois sec, l'échantillon est monté sur le porte échantillon et recouvert du capot avec fenêtre Kapton® pour laisser passer les RX. Le capot est pressé sur un joint torique pour rendre le système hermétique. La chambre anoxique est alors sortie de la BAG et montée sur le diffractomètre.

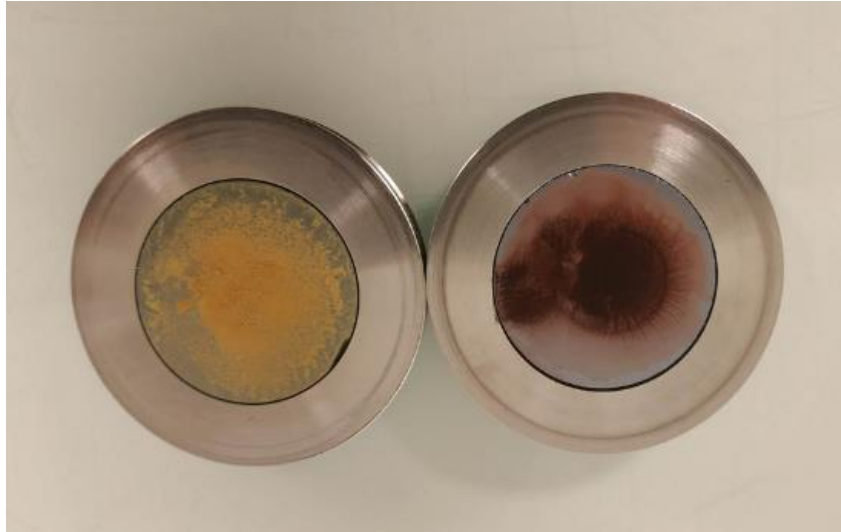


Figure II.24 : Préparation des échantillons pour diffraction sur poudre avec faible quantité

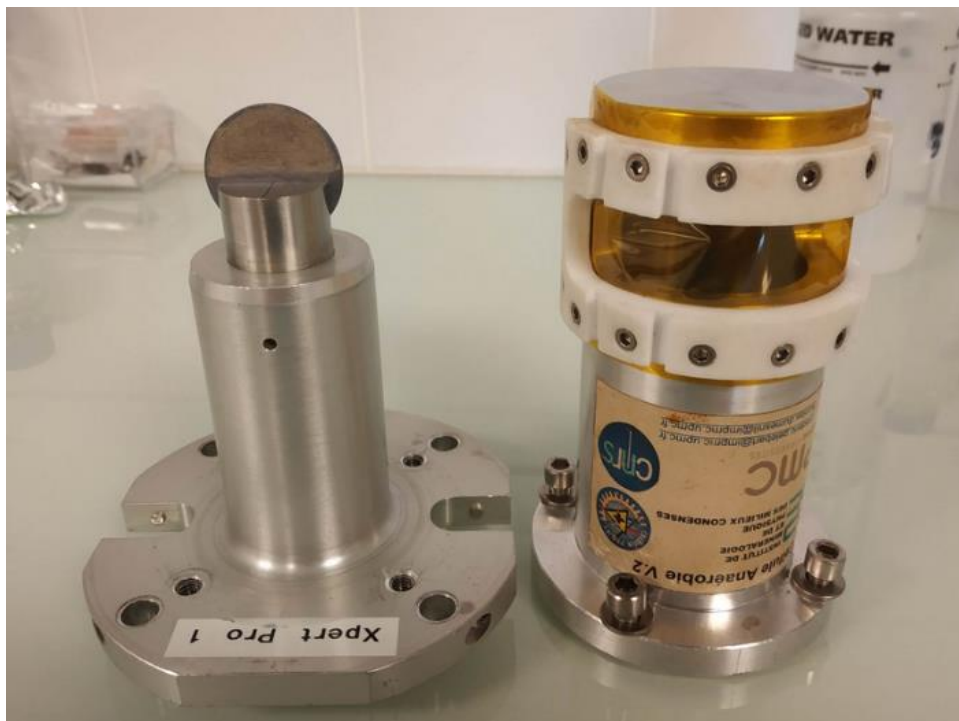


Figure II.25 : Cellule anoxique pour analyse DRX

II.3 - Méthodes analytiques

II.3.2.2 *Traitement des données*

Dans un premier temps, les données sont calibrées et normalisées au pic principal du quartz se trouvant à $31,04\ 2\theta$. Les réflexions de Bragg sont ensuite indexées à l'aide du logiciel Highscore Plus® associé à la base de données PDF 2 (2020).

II.3.3 Microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie de rayons x à dispersion d'énergie (MEB-EDX) - IMPMC

Les analyses MEB-EDX (MEB : Microscopie Electronique à Balayage, EDX = Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) ont été effectuées à l'IMPMC, avec un microscope électronique à balayage à canon à émission de champ GEMINI ZEISS™ Ultra55 équipé d'un détecteur Bruker™ Si-drift pour l'acquisition de spectres EDXS. Le MEB permet d'observer des particules inférieures jusqu'à quelques dizaines de nm dans certaines conditions. Dans ces travaux, les analyses ont essentiellement été menées en électrons rétrodiffusés, permettant de visualiser la densité électronique des particules ou objets contenus dans les échantillons. Les spectres EDX apportent une analyse élémentaire qualitative sur des points ou zones spécifiques de la surface des échantillons. Pour ce faire, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons à 15 keV. Lorsque l'énergie appliquée est supérieure à celle de liaison des électrons de cœur d'un élément, ils sont alors éjectés créant un trou de cœur. Le trou de cœur est ensuite comblé par des électrons des couches supérieures provoquant une émission de rayons X. L'énergie d'émission est caractéristique pour chaque élément considéré et permet donc d'obtenir un spectre d'émission ou spectre EDX représentatif de la composition chimique de l'échantillon.

II.3.3.1 *Préparation des échantillons pour le MEB*

Les échantillons bruts, non broyés afin de conserver les structures minéralogiques intactes, sont coulés dans une résine (Epoxy, Presi™). Les plots obtenus sont ensuite polis en 4 étapes progressives, du grain 400 à 2000, pour obtenir une section polie. Les échantillons sont ensuite métallisés de 2 couches de carbone avant l'observation MEB.

Pour les échantillons des expériences d'incubations, les échantillons ont été polis en BAG afin d'en limiter au maximum l'oxydation.

Chapitre II - Matériels et méthodes

II.3.3.2 *Acquisition et traitement des données*

L'analyse des échantillons est faite à l'aide du détecteur AsB détectant les électrons rétrodiffusés permettant l'observation du contraste de densité chimique (plus la masse atomique de l'élément sera importante, plus il sera lumineux). Les analyses EDX sont effectuées à une distance focale de 7,5 mm sous une tension de 15 kV. Une calibration à la longueur d'émission $K\alpha$ du cuivre est faite en amont des acquisitions des spectres EDX grâce à une grille MET en cuivre (Microscope Electronique à Transmission) pour éventuellement utiliser l'analyse semi-quantitative sur la base des spectres EDXS. Pour chaque échantillon nous avons procédé en commençant par acquérir des images globales à une distance focale de 200 μm . Puis des images ont été acquises à une distance plus courte pour identifier des phases mineures et la complexité de certains agrégats.

II.3.4 Spectroscopie d'absorption des rayons X au seul K de l'antimoine et du fer : XANES et EXAFS – Synchrotrons SOLEIL (France) et ELETTRA (Italie)

Une sélection d'échantillons solides a été analysée par spectroscopie XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sous rayonnement synchrotron sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France), afin d'obtenir des informations sur la chimie de l'antimoine, avec un premier focus sur sa distribution dans différents états d'oxydation (+III, +V) et son association avec différents ligands (oxygène ou soufre). Une sélection d'échantillons a également été analysée sur la ligne de lumière XAFS du synchrotron ELETTRA (Trieste, Italie) pour qualifier la spéciation du fer dans nos échantillons.

La spectroscopie d'absorption des rayons X permet de caractériser l'ordre local d'un élément choisi, c'est-à-dire les distances interatomiques, la nature et le nombre de voisins autour de l'atome concerné, ainsi que son état chimique. Un synchrotron est un accélérateur de particules élémentaires dans lequel circulent des électrons à une vitesse voisine de celle de la lumière. Les électrons circulent dans un anneau de stockage dans un vide poussé où des dispositifs magnétiques (dipôles et onduleurs) dévient la trajectoire des électrons et leur font perdre de l'énergie. Cette perte d'énergie se manifeste par l'émission d'un rayonnement dit « synchrotron » qui est ensuite dirigé au niveau des stations expérimentales (lignes de lumières) où il sera sélectionné et conditionné *via* des systèmes optiques (source : www.synchrotron-soleil.fr).

II.3 - Méthodes analytiques

Dans les lignes de lumière dédiées à la spectroscopie d'absorption des rayons X, l'échantillon est irradié par le faisceau à l'énergie définie en fonction du seuil d'adsorption de l'élément considéré. Le spectre d'absorption XANES est obtenu en faisant varier l'énergie d'incidence afin de provoquer l'excitation d'un électron de la couche $1s$ (seuil d'absorption K – K -edge) de l'atome absorbeur (Figure II.26) (Briois *et al.*, 2000). Cette excitation permet une transition électronique vers les premiers niveaux inoccupés appelée pré-seuil ou pre-edge avant la rampe d'absorption. En se rapprochant d' E_0 (énergie d'ionisation) mais sans la dépasser, une augmentation rapide du coefficient d'absorption survient, appelée seuil ou edge. En dépassant légèrement E_0 , sont observées les transitions vers les états du continuum accompagnées d'émission d'un photoélectron à faible énergie cinétique impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants. Cette partie du spectre d'absorption (environ -30 eV avant le seuil et 50 après le seuil) est qualifiée de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et donne des informations sur l'ordre local de l'atome absorbeur ainsi que sur sa structure électronique. Au-delà se situe le spectre EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspondant à l'éjection de l'électron de cœur vers des états du continuum à haute énergie cinétique. Cette fois, le photoélectron émis est impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. Avec le spectre EXAFS, il est donc possible de déterminer les voisins de chaque atome ainsi que les distances entre l'absorbeur et ses voisins, ainsi que d'estimer le désordre au sein de l'échantillon.

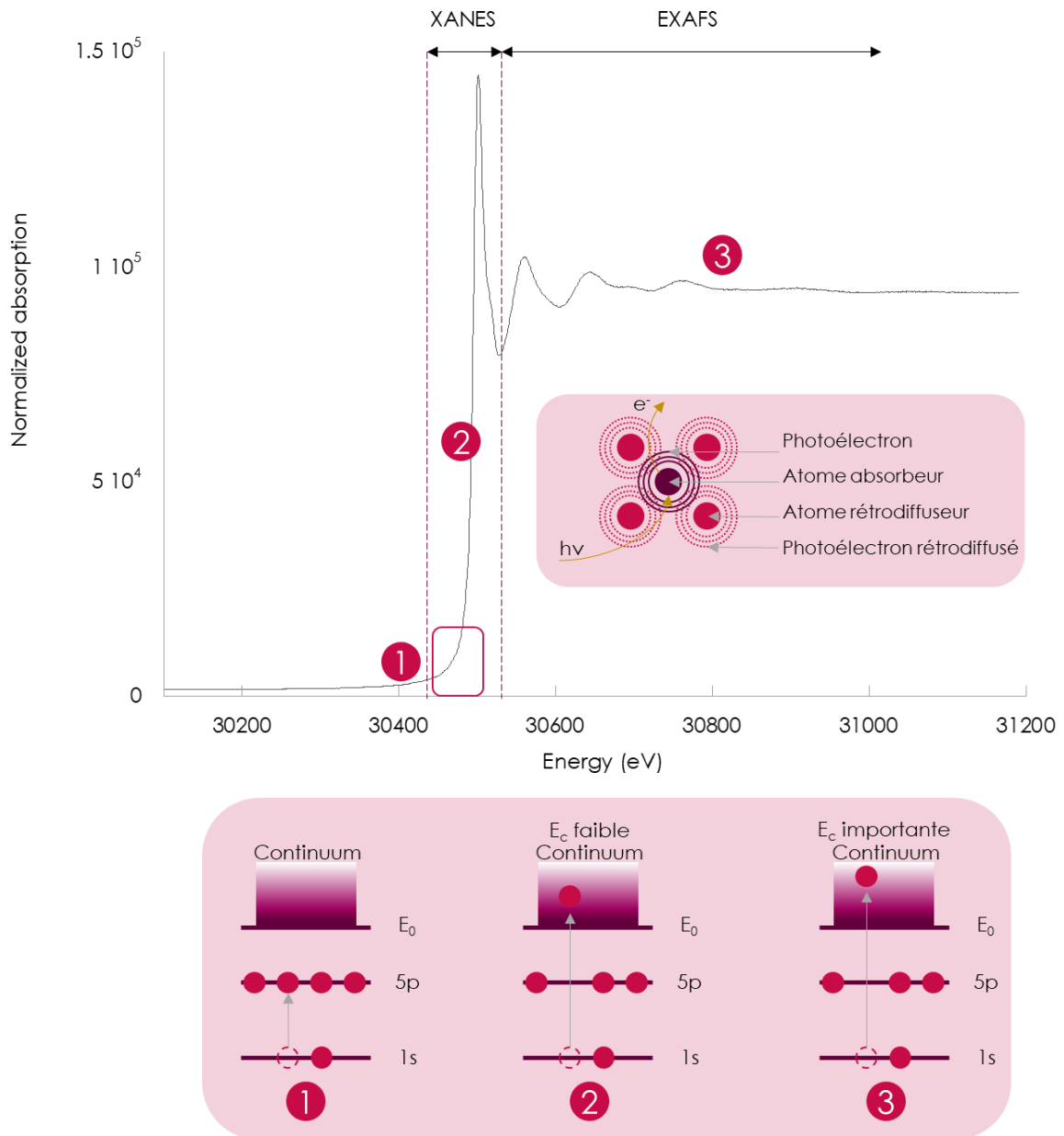


Figure II.26 : Spectre d'absorption des rayons X enregistré au seuil K de Sb d'un échantillon de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V). Le spectre se décompose en deux parties : le XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) donnant des informations sur l'état d'oxydation et sur l'environnement de coordination de l'atome absorbeur, et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) donnant des informations sur le nombre et les distances entre l'élément absorbeur et les ligands ou les atomes voisins. 1s et 5p sont les couches électroniques et E_c correspond à l'énergie cinétique. (construit à partir de Briois et al. (2000) et (Baya, 2021))

II.3 - Méthodes analytiques

II.3.4.1 Synthèses de composés de références

Afin d'identifier les espèces de Sb présentes dans les sédiments des bassins et des incubations à chaque pas de temps, des échantillons de référence ont été synthétisés et analysés au seuil K de l'antimoine au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière SAMBA.

La tripuhyte, de formule FeSbO_4 , phase minérale secondaire commune de l'antimoine en environnement minier (Lalinska-Volekova *et al.*, 2012), dans lequel Sb est structural, est synthétisée car la structure de ce minéral sera possiblement nécessaire par la suite comme référence pour simuler *ab initio* des chemins d'onde et d'amplitude en EXAFS, ou pour ajuster des paramètres de fits couche par couche.

Nos échantillons de sédiments sont caractéristiques des environnements de surface en contexte sédimentaire du bassin parisien. Ainsi, est présente une cohorte de phyllosilicates, parmi lesquels on relève classiquement en abondances variables des chlorites, des smectites, des illites, des kaolinites, ainsi que des formes interstratifiées (*e.g.* C/S, I/S). Parmi ces minéraux, la kaolinite, dont la présence parmi d'autres phases argileuses a été mise en évidence dans nos échantillons par diffraction, a été choisie comme proxy d'argile, et des adsorptions avec Sb(III) et Sb(V) ont été mises en place sur une kaolinite de type KGa1. Par ailleurs, une étude antérieure indique que Sb peut s'associer, comme avec d'autres types d'argiles, avec ce minéral par sorption (Ilgen and Trainor, 2012).

Les oxyhydroxydes de fer sont connus comme étant des phases porteuses communes pour les éléments traces métalliques en général (Tessier *et al.*, 1985). Sb présente en particulier une forte affinité avec ces espèces minérales (Burton *et al.*, 2019a; Mitsunobu *et al.*, 2010b). En conséquence, des ferrihydrites co-précipitées et adsorbées à Sb(V) et Sb(III) ainsi que de la goethite coprécipitée avec Sb(V) ont été synthétisées.

Pour finir, dans les environnements anoxiques en présence d'oxy(hydro)xydes de fer, Sb présente une forte affinité avec le ligand soufre (Bennett *et al.*, 2017). Ainsi, Sb_2S_3 amorphe, ainsi que Sb_2S_3 prélevé à la mine d'Ouche (https://fr.wikipedia.org/wiki/Mine_d%27antimoine_d%27Ouche), et Sb complexé au glutathion ont été analysés comme proxys des formes Sb(III)-S pour cette étude.

Ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V)

Une solution stock de Sb(V) à 0,01 M a été réalisée à partir de sel KSb(OH)_6 et d'eau ultra pure (UP). Pour cela, 269 mg de KSb(OH)_6 ont été ajoutés dans 100 mL d'eau UP puis

Chapitre II - Matériels et méthodes

agités pendant quelques heures et mis à l'étude une nuit à 50°C. La dissolution KSb(OH)_6 n'étant pas complète, la solution a été filtrée à l'aide de filtres en nylon à 0,2 μm et seringues de 50 mL. La concentration finale est de 362 mg.L^{-1} soit 0,003 M.

La ferrihydrite est synthétisée suivant le protocole de Schwertmann et Cornell (2000) (Schwertmann and Cornell, 2000). Cinq grammes de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) (ratio Fe:Sb de 100:1) ont été synthétisés en laboratoire. Pour ce faire, une solution de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a été préparée en dissolvant 20 g de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 250 mL d'eau UP. En parallèle une solution de KOH dopée à Sb(V) a été préparée en dissolvant 11 g de KOH dans 195 mL d'eau UP et en ajoutant de 50 g de solution mère Sb(V) à 0,003 M. La solution de KOH + Sb(V) est versée progressivement dans celle de fer pour ne pas dépasser un pH de 7 (à pH 8, la ferrihydrite se dissout). La solution est ensuite centrifugée à 13 000 rpm pendant 15 minutes. Le surnageant est vidé et remplacé par de l'eau ultra pure, puis le flacon est secoué pour remise en suspension de la ferrihydrite et centrifugé de nouveau. Ce processus est répété 4 fois avant séchage sous vide en dessiccateur en boîte à gant.

Le diffractogramme de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) est présenté en Figure II.27 et correspond bien à de la ferrihydrite faiblement cristallisée 2L (Schwertmann and Cornell, 2000).

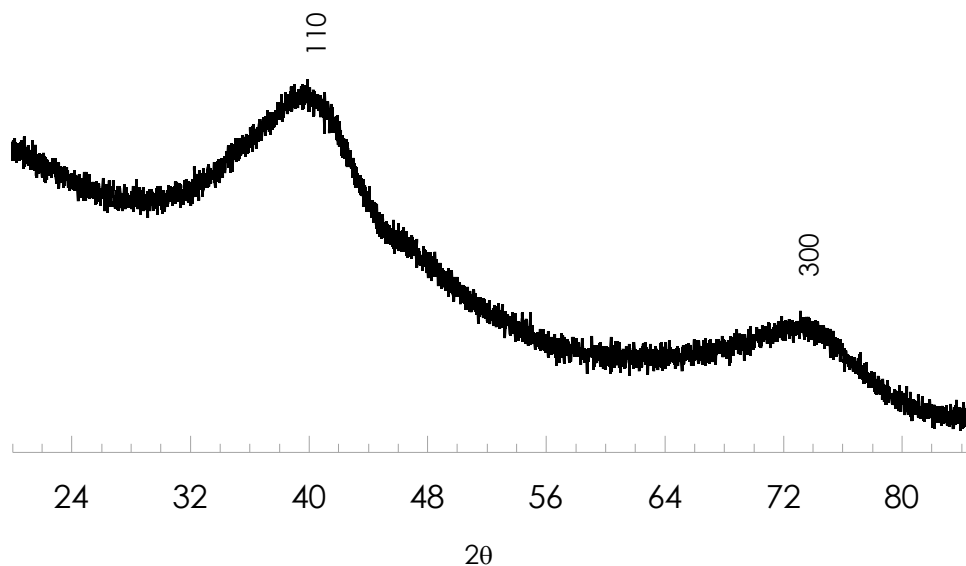


Figure II.27 : Diffractogramme de la ferrihydrite 2L co-précipitée avec Sb(V) (DRX sur poudre, source Co)

II.3 - Méthodes analytiques

Les concentrations finales dans la ferrihydrite (de formule théorique $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 2$)) en fer et en antimoine sont mesurées par ICP-MS à 3008 mg.kg^{-1} pour Sb et 428 g.kg^{-1} pour Fe.

Goethite co-précipitée avec Sb(V)

La goethite coprécipitée avec Sb(V) (rapport Sb:Fe fixé à 1:100) a été synthétisée suivant le protocole de Schwertmann et Cornell (2000). 10 mL de solution Sb(V) à 0,003 M sont mélangés à 18 mL de solution KOH 5 M. La solution de KOH+Sb est mélangée à 10 mL de solution de Fe à 1 M ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et complétée avec 162 mL d'eau UP. La solution finale est mise à l'étuve à 70°C pendant 60 h. La solution obtenue est alors rincée suivant le même protocole que la ferrihydrite coprécipitée avec Sb(V) et mise à sécher au dessiccateur en BAG. Le diffractogramme obtenu est représenté en Figure II.28 et correspond bien à cette phase.

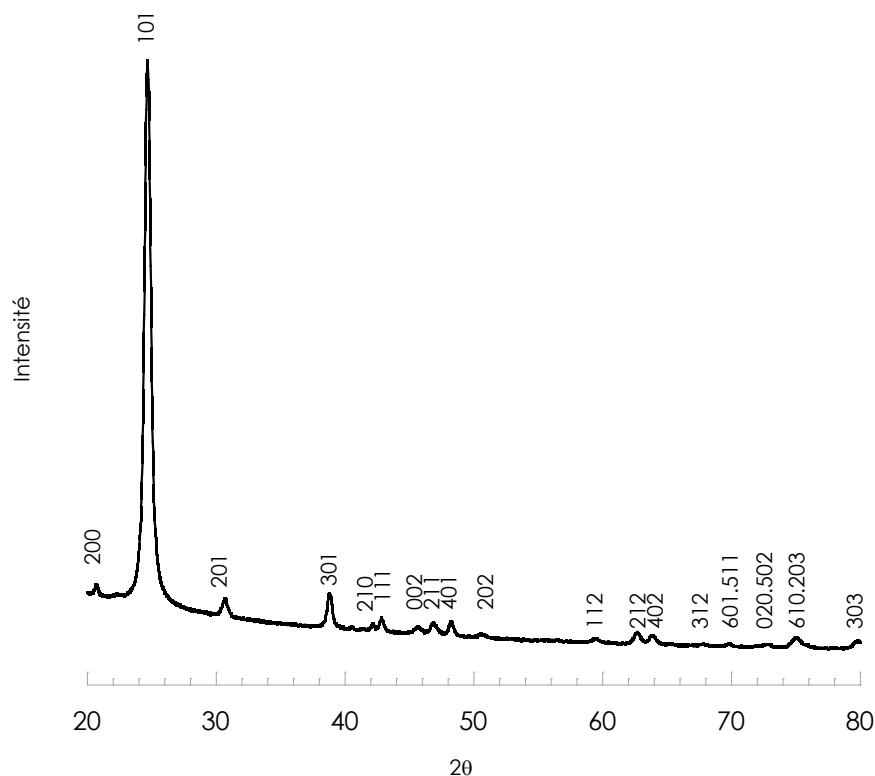


Figure II.28 : Diffractogramme de la goethite co-précipitée avec Sb(V) (DRX sur poudre, source Co)

La tripuhyite

La tripuhyite a été synthétisée en mélangeant Fe(III) et Sb(V) dans des proportions équimolaires 1:1 à partir de solutions de KSb(OH)_6 et $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La solution contenant un précipité brunâtre a ensuite été chauffée à 60°C pendant 5 jours, centrifugée, rincée avec de l'eau UP et séchée sous vide dans la boîte à gants.

Ferrihydrite et kaolinite coprécipitées avec Sb(V) (Sb(V) co-ferrihydrite et Sb(V) co-KGa1)

Cent milligrammes de ferrihydrite 2L, précédemment synthétisés en suivant le protocole de Schwertmann and Cornell (2000), ont été dispersés dans 65 mL de solution NaCl 1 M à pH 7. Un volume de 240 μL de solution de Sb(V) (KSb(OH)_6 à 0,021 M) est ajouté à la solution de NaCl contenant les 100 mg de ferrihydrite, le pH se stabilise à 7,5. La solution est ensuite mise en agitation pendant 48 h à une vitesse de 10 rotations par minute. Le pH final est mesuré à 7,6, l'échantillon est centrifugé à 9000 rpm pendant 15 minutes à température ambiante puis le surnageant est vidé et remplacé par de l'eau UP. Le rinçage est répété par deux fois avant entrée de l'échantillon en boîte à gants pour séchage en dessiccateur. Pour la kaolinite (KGa1), le protocole est identique, le pH après ajout de la solution de Sb(V) est stabilisé à 7,3 et le pH final est de 7,5.

Ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (Sb(III) co-ferrihydrite)

La ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) a été préparée de la même façon que FhSb(V) mais la solution de Sb(III) (5 mL de solution à 243 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Sb) dissoute a été ajoutée à la solution de $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La solution contenant le précipité a été centrifugée et rincée à l'eau UP puis centrifugée une seconde fois. Le protocole de rinçage est répété 3 fois. Le surnageant est retiré et la ferrihydrite entrée rapidement en boîte à gants pour séchage sous vide au dessiccateur.

Les données de diffraction des rayons X de la Figure II.29 montrent que les synthèses Sb(V)Fh et Sb(III)Fh correspondent bien à des ferrihydrite 2lines (Michel et al , 2007). Par la même, ces analyses, diffraction et PDF montrent que la présence de Sb(III) semble perturber la précipitation de ferrihydrite et abouti à un solide présentant un ordre local à plus courte distance que la ferrihydrite témoin et celle coprécipitée avec Sb(V).

II.3 - Méthodes analytiques

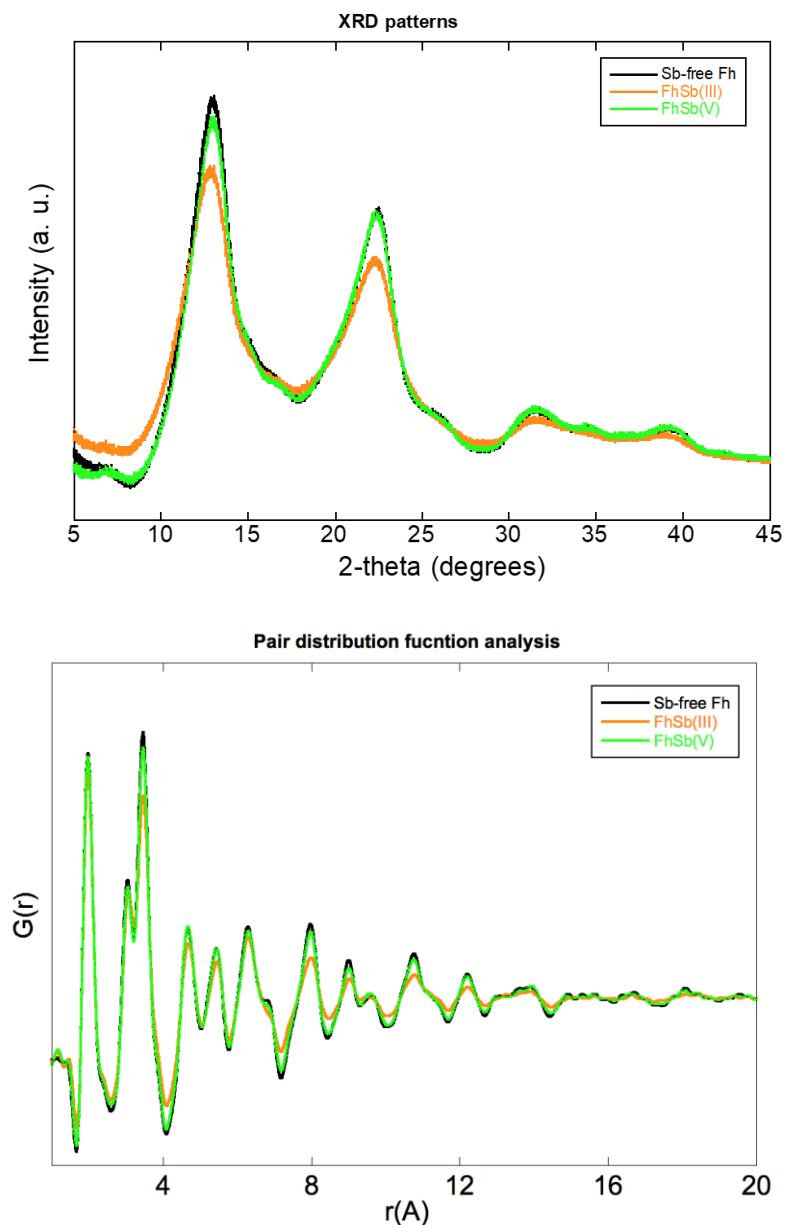


Figure II.29 : Données de diffraction après soustraction du bruit de fond pour les ferrihydrites 2lines synthétisées en présence de Sb(V), de Sb(III) et expérience témoin (Fh sans Sb) représentant l'intensité (unités arbitraires) en fonction de 2θ (en degrés) (mesures réalisées à 24 keV sur la ligne de lumière CRISTAL, synchrotron SOLEIL). Les diagrammes montrent des différences de cristallinité de Fh, en particulier en présence de Sb(III). Cette différence de cristallinité est également visible sur la fonction de distribution de paires calculée pour chaque échantillon. Les patterns obtenus sont en accord avec ceux de Michel et al., 2007 (Michel et al., 2007)

Sb(III) adsorbé à la Ferrihydrite (Sb(III) ads ferrihydrite) et Sb(III) adsorbé à la kaolinite KGa1 (Sb(III) ads KGa1)

Deux-cents milligrammes de ferrihydrite 2 L sont placés dans 35 mL de solution de NaCl 1M en boîte à gants. Les 240 μL de Sb(III) dissous (acide) et NaOH (basique) sont ajoutés par ajouts dosés afin de garder le pH autour de 7 et éviter une dissolution de la ferrihydrite. Les ajouts sont arrêtés lorsque les 240 μL de solution de Sb(III) ont pu être ajoutés et le pH stabilisé à 7. La solution est mise en agitation pendant 48 h. La centrifugeuse à l'intérieur de la boîte à gants ne pouvant pas attendre les 10 000 rpm permettant de récupérer le plus de particules en suspension, les tubes sont sortis de la boîte à gants et centrifugés 30 minutes. Ils sont vidés avant d'être de nouveau entrés en BAG pour ajout d'eau sans oxygène et de nouveau centrifugés hors BAG. Le protocole de rinçage est répété 3 fois avant de mettre l'échantillon à sécher au dessiccateur en BAG. Sb(III) adsorbé à la kaolinite a été préparé de la même façon que Sb(III) adsorbé à la ferrihydrite.

Sb₂S₃ amorphe

Un volume de 10 mL de solution de Sb(III) dans HCl 1M (243 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Sb) sont mélangés avec 0,32 mL de solution de Na₂S à 1,14 M. Le précipité orange obtenu est centrifugé à 6000 rpm en BAG et rincé une fois avec 10 mL d'eau distillée UP anoxique. Le composé est ensuite séché au dessiccateur.

Sb₂S₃ Ouche

L'échantillon de stibine (Sb₂S₃) provient de la mine d'Ouche, et est extrait d'une gangue de quartz laiteux et carbonates sous la loupe binoculaire. Celui-ci a été fourni par Agnès Elmaleh à l'IMPMC et avait été échantillonné dans le cadre d'un stage de terrain L3 du cursus géosciences d'étudiants de Sorbonne université.

Sb(III) complexé au glutathion

100 mg de glutathion (association tripeptidique d'acide glutamique, de cystéine et de glycine) sont mis en solution dans 2 mL d'eau UP anoxique, et 2 mL de solution de Sb(III) dans HCl 1M (243 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Sb) sont ajoutés. Ensuite la solution est évaporée au dessiccateur jusqu'à précipitation du glutathion complexé au Sb(III).

II.3.4.2 Préparation des échantillons et Acquisition des données

Les échantillons (sédiments de bassins et incubations) ont été préparés en BAG en broyant environ 50 mg d'échantillon dans un mortier en agate puis placés sous une presse

II.3 - Méthodes analytiques

appliquant une pression de 2 tonnes. En fonction de la concentration en antimoine, certaines références sont diluées dans de la cellulose avant d'être pastillés (Ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) et Sb(V), Gotehtite co-précipitée avec Sb(V), Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2S_3 amorphe, tripuhyite). Les pastilles ainsi obtenues sont prises en sandwich entre deux feuilles de scotch Kapton®. Le maximum de portes échantillons est monté en amont de la session synchrotron et placés dans des bouchons fermés hermétiquement en attente du transfert au synchrotron.

Les données de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de Sb ont été mesurées en modes transmission et détection de fluorescence à 80 K dans un cryostat à azote liquide sur la ligne de lumière SAMBA à aimant de courbure du synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France). Les signaux de fluorescence ont été mesurés à l'aide d'un détecteur au Ge à 36 éléments Canberra™ et un Si-Drift 12 éléments pour la dernière session dans ce doctorat (juillet 2022). L'énergie du faisceau entrant a été contrôlée via un monochromateur à double cristal Si (220). Les données ont été calibrées à l'aide d'une feuille de Sb à 30 490 eV au premier point d'inflexion de la dérivée première du spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Toutes les pastilles sont transportées vers le synchrotron dans des conteneurs anoxiques selon des protocoles validés par des études préalables de l'équipe minéralogie environnementale de l'IMPMC (*e.g.* (Baya *et al.*, 2021; Le Pape *et al.*, 2017)). Les échantillons ont ensuite été montés sur des porte-échantillons dans une boîte à gants Jacomex™ sur site et immergés dans N_2 liquide pour le transfert vers le cryostat de la ligne de lumière (Figure II.30).



Figure II.30 : À gauche, pastilles kaptonnées montées sur porte échantillon et vissé à la canne qui sera plongée dans le cryostat représenté sur l'image de droite

II.3.4.1 Traitement des données XANES et EXAFS

Les concentrations de Sb dans les échantillons prélevés sur le terrain étant inférieures à 100 mg.kg^{-1} , un minimum de 25 scans rapides (mode quick scan, <5 minutes par scan) a été nécessaire pour obtenir un bon rapport signal sur bruit pour chaque échantillon naturel. Pour les sédiments des incubations, un minimum de 25 quick scans est effectué sur chaque échantillon dilué afin d'avoir une résolution suffisante pour l'analyse des spectres EXAFS jusqu'à $12,5 \text{ \AA}$. Les concentrations en antimoine (<10 ppm) dans les témoins WO_x et WAnox ne permettent pas d'exploiter les spectres EXAFS, et seuls les spectres XANES ont été enregistrés. Sur le sédiment initial 59 scans ont été effectués sans possibilité d'analyse du spectre EXAFS. Sur les références 3 (Sb métal) à 60 scans (Sb(III) adsorbé à KGa1 et Sb(III) adsorbé à la ferrihydrite) ont été acquis pour avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant.

Les données ont été calibrées en utilisant le programme FASTOSH développé sur la ligne de lumière SAMBA (Landrot, 2018). Des combinaisons linéaires (LCF : Linear Combination Fitting) des spectres XANES et EXAFS des échantillons ont été effectuées sur le

II.3 - Méthodes analytiques

logiciel Athena en utilisant des spectres de référence. Les LCF sur les spectres XANES ont été effectuées entre -30 et 50 eV autour du seuil avec, lorsque celles-ci étaient disponibles, les données en transmission des références les plus concentrées car en fluorescence le signal pour certaines références présentait une légère auto-absorption (Sb(III) co-ferrihydrate, Sb(V) co-ferrihydrate, Sb_2O_3 , tripuyite, Sb_2S_3 amorphe et Sb(V) ads-ferrihydrate). Les LCF sur les spectres EXAFS sont effectués, lorsque disponibles, avec les références obtenues en mode fluorescence entre 3 et 13 Å (k -weight = 3). Les erreurs sont calculées en considérant 3 fois l'erreur indiquée sur la LCF d'Athena.

II.3.4.2 *Validation des références*

Dans l'attente de leur validation finale par simulation ab initio « multiple scattering » grâce au programme Feff ou par fit couches par couches, les signaux EXAFS Sb K -edge des composés de référence ont été comparés aux données disponibles dans la littérature afin de vérifier leur conformité en terme de rédox et de structure (distance premiers et seconds voisins).

Références Sb(V)-O

Les spectres XANES, EXAFS et les Transformées de Fourier des composés de références Sb(V)-O sont représentés en Figure II.31.

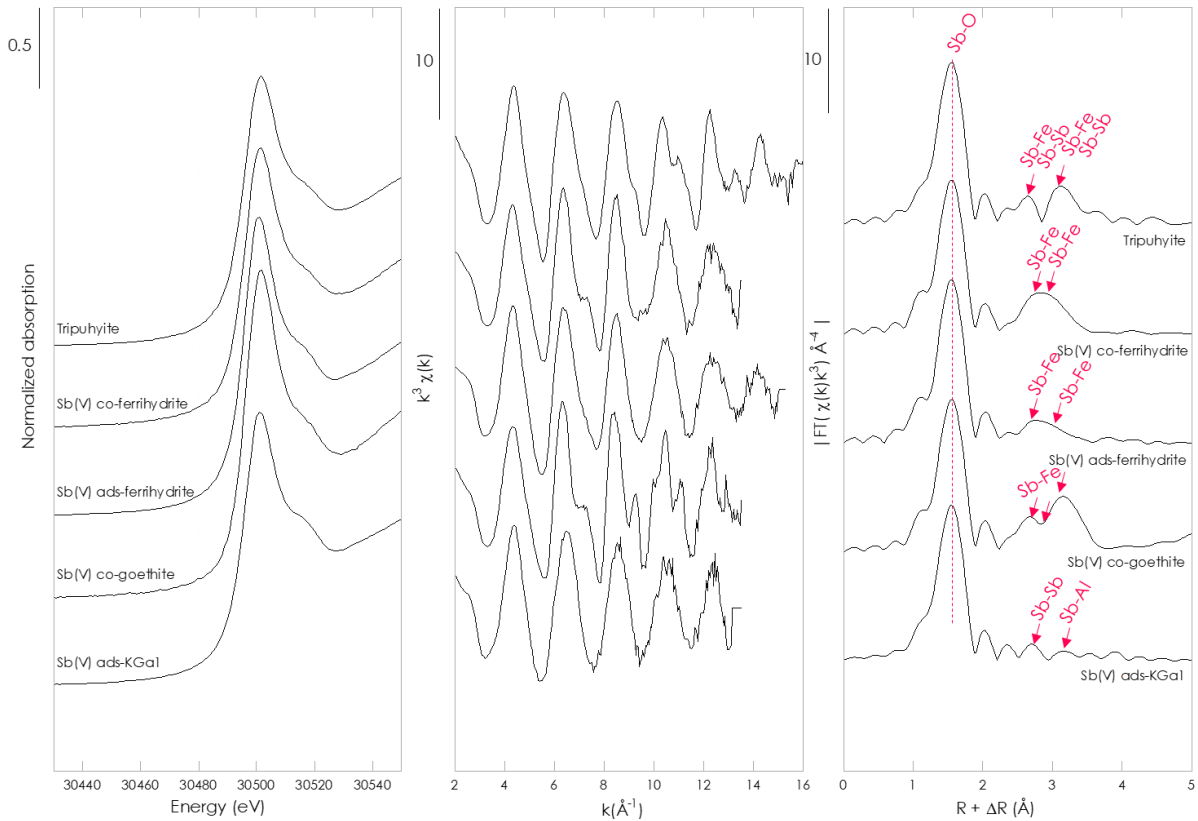


Figure II.31 : Spectres XANES normalisés au seuil K de l'antimoine en fonction de l'énergie incidente (eV), spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine et transformées de Fourier correspondantes des composés de référence Sb(V) avec environnement local O.

La visualisation des spectres obtenus pour les composés de références dans la zone XANES confirme qu'il s'agit bien d'espèces contenant Sb sous sa forme Sb(V). En effet, le maximum du seuil d'absorption des spectres XANES est obtenu à une valeur de 30501 eV après calibration de la dérivée du signal de Sb(0) à 30491 eV grâce à la mesure de cette référence en double transmission. Les spectres EXAFS et leurs transformées de Fourier ont été comparés à ceux de la littérature pour déterminer si les composés présentent bien les distances caractéristiques Sb-Sb, Sb-Fe et Sb-Al, en fonction des composés considérés.

Pour la tripuhyite, la distance de la liaison Sb-O est à $R = 1,98 \text{ \AA}$ selon l'étude de Sheinost et al. (2006) (Sheinost *et al.*, 2006). La tripuhyite synthétisée dans le cadre de nos travaux indique une distance Sb-O de $1,51 \text{ \AA}$ lorsqu'elle n'est pas corrigée de la phase. Si l'on applique un ΔR correspondant à la différence entre ces deux études, nos spectres indiquent des distances Sb-Fe et Sb-Sb ($R + dR = 3,06 \text{ \AA}$ et $3,59 \text{ \AA}$, 2nd shell) cohérentes avec cette étude.

II.3 - Méthodes analytiques

La ferrihydrite co-précipitée Sb(V) de Mitsunobu et al. (2010) (Sb/Fe = 0,01) présente une distance Sb-O à 1,98 Å (5,5 atomes d'O). Deux distances Sb-Fe sont observées à 3,07 Å (1,3 atomes de Fe) et 3,57 Å (2,2 atomes de Fe), indiquant qu'en cas de co-précipitation, Sb a plus de voisins fer qu'en cas d'adsorption du fait de l'incorporation de Sb(V) dans la structure de la ferrihydrite. Dans notre étude, nos distances de 2,6 Å et 3,1 Å observées sur la TF sont cohérentes avec celles trouvées par Mitsunobu *et al.* (2010) si l'on considère la correction de phase.

La ferrihydrite adsorbée Sb(V) de Mitsunobu et al. (2010) présente une distance Sb-O à 1,97 Å correspondant à 5,4 oxygènes, deux distances de 3,1 Å et 3,53 Å correspondant respectivement à la distance entre Sb et 0,7 atome de Fe et Sb et 0,9 atome de Fe. Ces distances Sb-Fe suggèrent que Sb(V) est adsorbé à la ferrihydrite avec la formation de complexes de surface de sphère interne. Dans notre composé de référence, les distances relevées sur la TF que ce soit pour les premiers voisins Sb-O ou pour les seconds voisins Sb-Fe sont en accord avec les distances mesurées par Mitsunobu et al. (2010) dans le cas de la ferrihydrite adsorbée avec des taux de couvertures comparables. De plus, la TF montre clairement moins de seconds voisins comparé à Fh copécipitée Sb(V) ce qui est logique.

La goethite co-précipitée avec Sb(V) de Mitsunobu et al. (2010) présente une distance Sb-O de 1,98 Å correspondant à 5,9 voisins O et des distances Sb-Fe de 3,11 Å, 3,33 Å et 3,55 Å correspondant respectivement à 1,2, 1,5 et 4,5 atomes de Fe. La goethite co-précipitée avec Sb(V) de notre étude présente des distances Sb-O à 1,53 Å et Sb-Fe à 2,66 Å, 2,88 Å et 3,1 Å, ce qui est cohérent en considérant le décalage de phase.

Sb(V) adsorbé à la kaolinite présente une distance Sb-O de 1,95 Å (6 atomes d'O) et Sb-Al de 3,74 Å (4 atomes d'Al) selon les travaux d'Illgen et Trainor (2012). La forme du spectre EXAFS est semblable et les pics observés dans la TF sont à des distances cohérentes avec celles trouvées par Ilgen et Trainor (2012).

Ainsi, le premier examen par comparaison des TF des références de cette étude avec celles de la littérature permet au premier ordre de valider le fait que les spectres EXAFS obtenus sont cohérents avec les modèles attendus suite à nos expériences de synthèses et d'adsorptions.

Références Sb(III)-O

Les spectres XANES, EXAFS et les transformées de Fourier des spectres EXAFS sont présentés en Figure II.32 pour les références Sb(III)-O. La position du maximum

d'absorption (30498 eV) et l'absence d'épaule marqué juste après seuil, témoigne que nos composés sont bien des espèces contenant Sb(III).

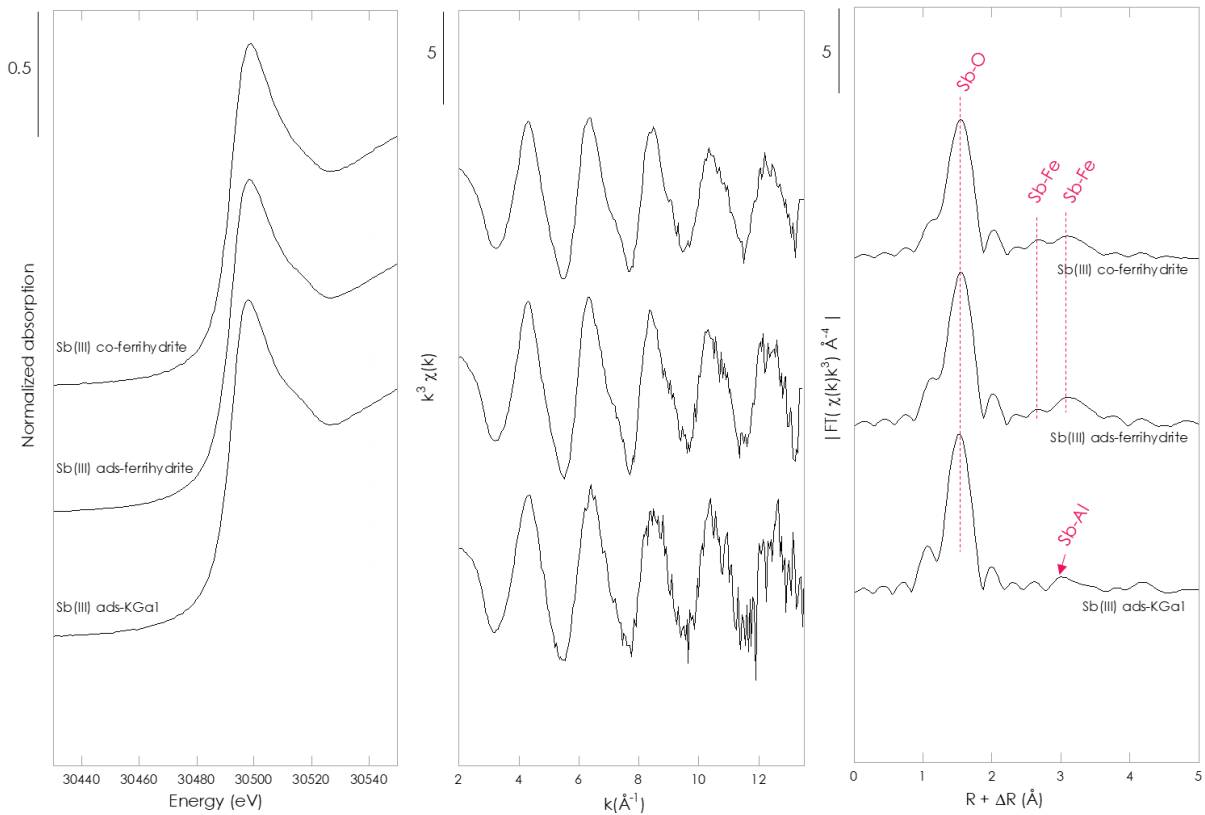


Figure II.32 : Spectres XANES normalisés au seuil K de l'antimoine en fonction de l'énergie incidente (eV), spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine et transformées de Fourier correspondantes des composés de référence Sb(III) avec environnement local O.

Sb(III) adsorbé à la kaolinite présente une distance Sb-O de 1,95 Å (3,7 atomes d'O) et Sb-Al de 3,37 Å (2 atomes d'Al) dans l'étude d'Ilgén et Trainor (2012). En considérant le dR, notre distance Sb-Al est en accord avec cette étude.

La littérature ne donne pas d'informations sur les distances interatomiques de la ferrihydrate co-précipitée ou adsorbée avec Sb(III). Les TF des ferrihydrites co-précipitées et adsorbées Sb(III) se ressemblent beaucoup tant au niveau des distances que de l'intensité du signal, ce qui tendrait à montrer que Sb entre difficilement dans la structure de ce minéral et formerait plutôt des complexes de sphère externe par sorption. Cela a des implications importantes sur la réduction de Sb(V) dans la structure de Fh.

Références Sb(III)-S

Les spectres XANES, EXAFS et les Transformées de Fourier des composés de références Sb(III)-S sont représentés en Figure II.33.

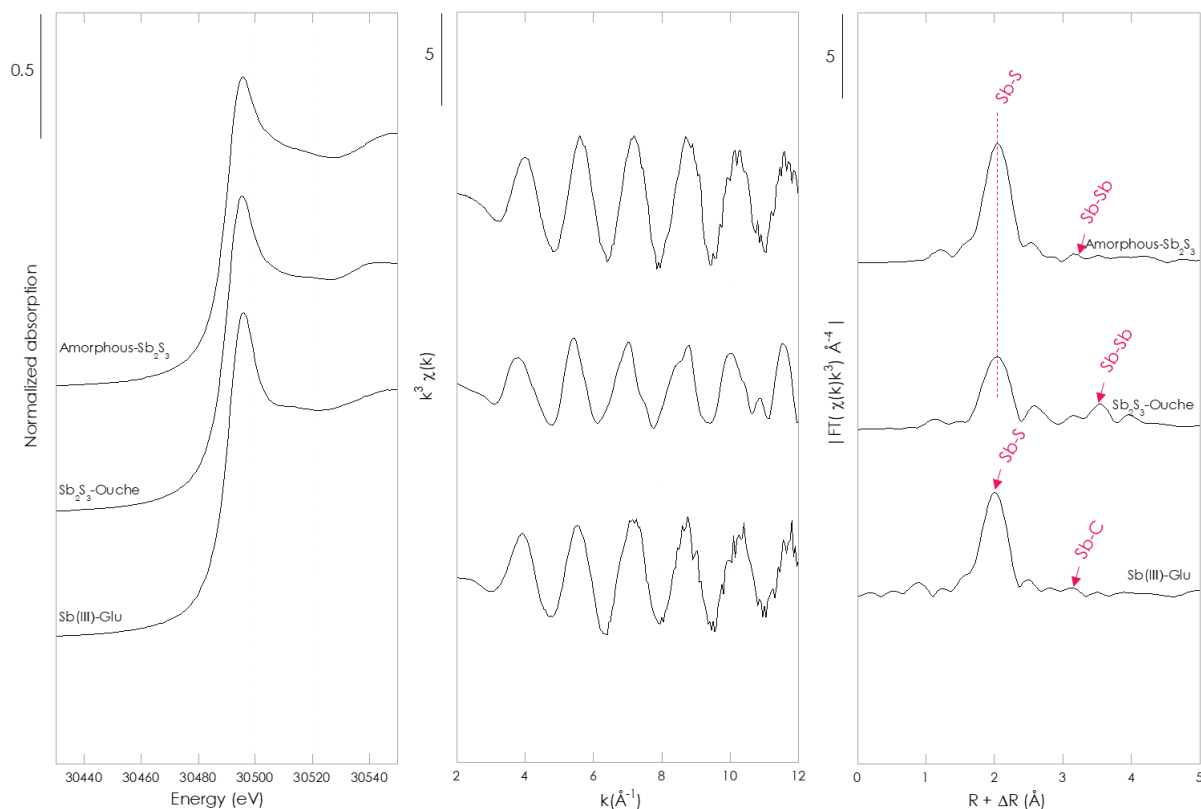


Figure II.33 : Spectres XANES normalisés au seuil K de l'antimoine en fonction de l'énergie incidente (eV), spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine et transformées de Fourier correspondantes des composés de références de Sb(III) avec environnement local S.

Dans nos trois composés de référence, on remarque que la distance Sb-S est nettement plus longue que les distances Sb-O observées dans les composés Sb(V)/Sb(III)-O discutés précédemment. Cela entraîne un net décalage des oscillations entre les composés Sb-O et Sb-S dans l'EXAFS, ce qui permet de les différencier facilement grâce à cette analyse. On remarque qu'en accord avec la littérature (*e.g.* Besold et al., 2019), la distance Sb-S lorsque Sb est complexé au soufre organique est légèrement inférieure à celle de Sb-S dans des composés inorganiques.

Besold et al. (2019), grâce au spectre EXAFS de leur composé de Sb(III) complexé avec une résine riche en thiols (Sb(III)-S-resin), déterminent 3,4 voisins soufre à la distance de 2,45 Å et 4,1 voisins carbone à 3,33 Å. Dans leur échantillon de Sb(III) complexé au

Chapitre II - Matériels et méthodes

glutathion, les distances Sb(III)-S et Sb(III)-C sont identiques au composé Sb(III)-S résine. En considérant le ΔR , nos distances Sb-S et Sb-C sont en accord avec celles qu'ils présentent dans leur travail.

Pour Sb_2S_3 amorphe et Sb_2S_3 -Ouche les distances des pics des TF sont identifiées en se basant sur la référence Sb(III) sulfide (amorphous) de Besold et al. (2019). Le pic principal correspond à 3,6 atomes de S à une distance de 2,48 Å, soit légèrement supérieure à celle mesurée en Sb-S organique. Dans notre référence de Sb_2S_3 cristallisé, des distances Sb-Sb additionnelles sont visibles.

II.4 PREPARATION DES EXPERIENCES DE VIEILLISSEMENT DE SEDIMENT DE BASSIN ROUTIER EN INCUBATIONS AU LABORATOIRE

Le chapitre IV traite d'expériences d'incubation en laboratoire de sédiments prélevés en bassins autoroutiers, afin de préciser le comportement géochimique de l'antimoine dans ces sédiments en fonction du temps et des conditions physico-chimiques du milieu. Les incubations ont pour but d'étudier le vieillissement de Sb dans des sédiments de bassins de rétention lorsque les apports se font en particulier sous 2 formes : Sb(V) dans la phase dissoute avec le dopage de l'eau par une solution mère KSb(OH)_6 (noté par la suite DSb), et Sb(V) en phase particulaire par l'apport de ferrihydrite co-précipitée en présence de Sb (noté par la suite FhSb). Pour les deux formes d'apport, deux conditions physico-chimiques sont testées : l'absence ou la présence d'oxygène, *i.e.* en milieu oxique ou en milieu anoxique (conditions inertes, atmosphère azote). De plus, deux conditions additionnelles ont été étudiées : la hauteur d'eau, jouant sur la diffusion de l'oxygène de l'air dans la colonne d'eau, avec apport de Sb dissous, faible hauteur de colonne d'eau et en milieu oxique, ce qui est représentatif d'une période d'étiage. Enfin, une expérience d'incubation fait intervenir un lavage du sédiment au sel (NaCl) en fin d'expérience, afin d'imiter l'effet d'un épisode de pluies hivernal après le salage des routes. Dans toutes les expériences, les prélèvements sont effectués à différents pas de temps afin de suivre l'évolution de Sb dans les incubateurs (1 jour après lancement, 7 jours, 28 jours et 210 jours).

II.4.1 Etude préliminaire du sédiment

Afin de vérifier l'homogénéité du sédiment, 3 sous-échantillons de 3 g ont été prélevés, suivant le protocole de préparation des incubateurs. Ces 3 sous échantillons ont également été sous-prélevés 3 fois à hauteur de 100 mg par prise d'essai pour minéralisation en vue de l'analyse élémentaire par ICP-MS. Les moyennes et médianes du set de 9 sous-échantillons sont comparables pour chaque élément et les écarts-types des 9 valeurs représentent au maximum 7 % de la médiane pour Pb (Tableau II.6). Les valeurs des écarts-types (hétérogénéité du sédiment) sont inférieures aux erreurs de mesure (Tableau II.7) (écarts-types de tous les standards SL1 (sédiment de lac) analysés depuis le début de ces travaux de thèse).

Tableau II.6 : médianes et moyennes des concentrations des prises d'essai (n=9) du sédiment initial S-CDA-104 prélevé en mars 2021 avec écart-type associé et erreur calculée (écart-type/médiane). Cette erreur reflète l'erreur due à l'hétérogénéité de l'échantillon

n=9	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni
Médiane (mg.kg⁻¹)	3306	2890	34487	10068	7826	19673	56	52	175	6.4	18
Moyenne (mg.kg⁻¹)	3302	2900	34591	10119	7863	19723	56	51	175	6.4	18
Ecart-type (mg.kg⁻¹)	60	43	464	155	235	186	0.6	1.3	4	0.1	0.5
% d'erreur par rapport à la médiane	2%	2%	1%	2%	3%	1%	1%	3%	2%	2%	3%

n=9	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
Médiane (mg.kg⁻¹)	60.1	240	9.36	60.4	55.8	1.58	0.3	0.4	7.7	263	74
Moyenne (mg.kg⁻¹)	60.7	240	9.38	60.6	55.8	1.63	0.3	0.4	7.7	265	77
Ecart-type (mg.kg⁻¹)	2	8	0.11	0.8	0.6	0.08	0	0	0.3	5	5.1
% d'erreur par rapport à la médiane	3%	3%	1%	1%	1%	5%	4%	5%	4%	2%	7%

Tableau II.7 : erreurs de mesure calculées sur les digestions impliquant le sédiment de référence SL1 (100 mg) mesurés depuis le début des travaux de thèse. Ces erreurs représentent les erreurs de mesures liées aux attaques acides pour la minéralisation totale des sédiments.

	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni
n	10	14	14	6	6	14	10	10	10	14	10
% erreur mesure	8%	8%	12%	9%	3%	5%	13%	8%	9%	10%	10%

	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
n	14	14	9	10	10	9	10	14	14	14	10
% erreur mesure	6%	11%	23%	5%	5%	17%	17%	8%	12%	8%	10%

La concentration en antimoine du sédiment est de 7,7 mg.kg⁻¹ et de 19,7 g.kg⁻¹, soit environ 2 % en masse pour le fer. Ces valeurs sont proches des concentrations mesurées lors du prélèvement au même point lors de la campagne de prélèvement de 2020 (5,1 mg.kg⁻¹ Sb et 17,7 g.kg⁻¹ Fe).

Le sédiment initial a également été analysé par DRX sur poudre en cellule anoxique, le diffractogramme est présenté en Figure II.34. Les composantes principales sont géogènes : quartz, calcite, illite, kaolinite, orthoclase, albite et un peu de dolomie.

II.4 - Préparation des expériences de vieillissement de sédiment de bassin routier en incubations au laboratoire

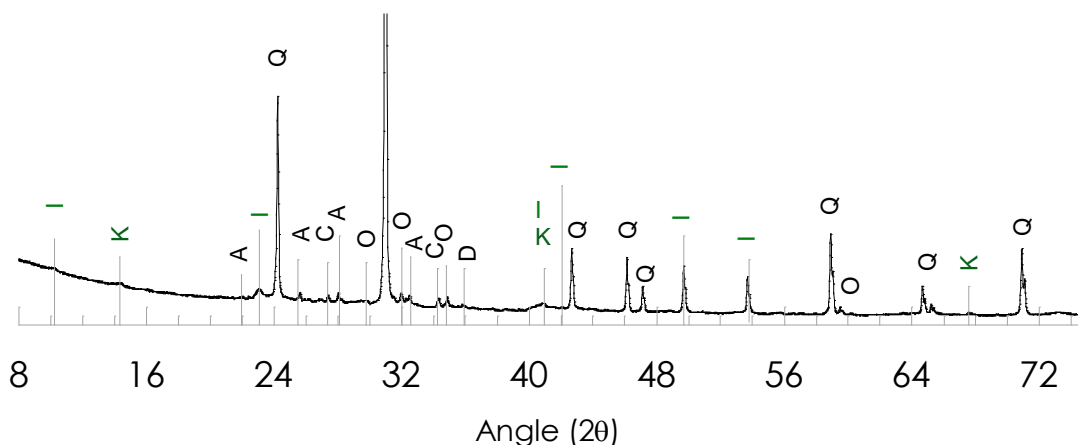


Figure II.34 : Diffractogramme du sédiment initial S-CDA-104 prélevé le 26 mars 2021. Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie

II.4.2 Préparation de la solution de Sb(V) à 0,025 M

Une solution stock d'antimoine à 0,025 M a été réalisée à partir de sel $\text{KSb}(\text{OH})_6$ et d'eau UP. Pour cela, 662 mg de $\text{KSb}(\text{OH})_6$ ont été ajoutés dans 100 mL d'eau UP puis agités pendant quelques heures et mis à l'étude une nuit à 50°C. La dissolution de $\text{KSb}(\text{OH})_6$ n'étant pas complète, la solution a été filtrée à l'aide de filtres en nylon à 0,2 μm et une seringue de 50 mL. La concentration finale mesurée par ICP-MS est de 2,5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ soit 0,021 M.

II.4.3 Préparation et prélèvement des incubations

Les incubations sont préparées en boîte à gants dans des flacons en verre de 50 mL. Dans de précédentes études comportant des expériences d'incubations, les ratios sédiment/eau en masse étaient par exemple de 1:8 ou de 1:9 (Kulp *et al.*, 2014; Rinklebe *et al.*, 2020). Dans ces travaux, 3 g de sédiment sont placés dans le flacon en verre et complétés par 30 mL d'eau UP désoxygénée (en fonction des conditions étudiées), correspondant donc à un ratio 1:10. L'antimoine est ajouté dans chaque incubateur pour atteindre une concentration cible de 200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dans le solide si on considère que Sb s'associe totalement à la phase solide. L'apport en Sb dissous est effectué avec 240 μL de solution de $\text{KSb}(\text{OH})_6$ à 0,021 M ou de Sb particulaire avec la ferrihydrite co-précipitée Sb(V) à hauteur de 200 mg (Figure II.35). Pour chaque flacon de prélèvement un répliquat est mis en place pour vérifier la reproductibilité des de l'expérience d'incubation. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur tous les doublons.

Chapitre II - Matériels et méthodes

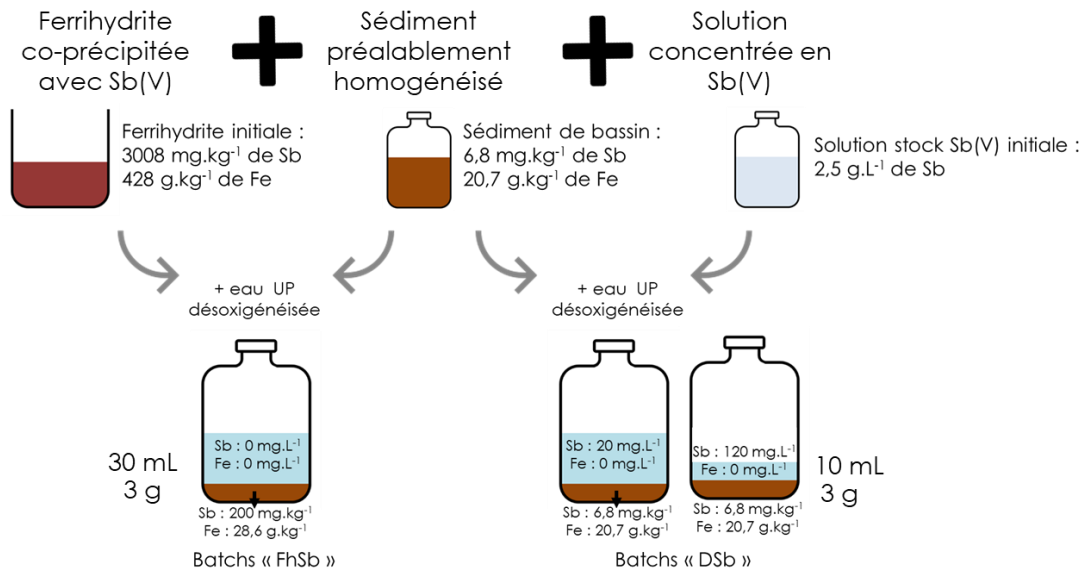


Figure II.35 : Schéma représentant la composition des incubations par ajout de Sb dans la phase particulaire (oxyhydroxides de fer porteurs de Sb, gauche) et par ajout en phase dissoute (Sb(V) dissous, droite). Sont présentées les valeurs de concentrations en fer et en Sb dans chaque fraction.

Le pH des incubations après ajout de la lame d'eau au-dessus du sédiment se trouve autour de 7 quel que soit le type d'apport de Sb utilisé (Figure II.36). Tous les volumes sont pesés afin de pouvoir effectuer des bilans de masse dans la fraction sédimentaire (sédiment) et dissoute (colonne d'eau) après analyses élémentaires par ICP-MS (Tableau A.9).



II.4 - Préparation des expériences de vieillissement de sédiment de bassin routier en incubations au laboratoire

Figure II.36 : Exemple de mesure de pH dans une incubation test après agitation du flacon contenant 3 g de sédiment et 30 mL d'eau

Les flacons dits « oxiques » (Ox) contiennent en premier lieu de l'eau anoxique puis sont sortis de la BAG et ouverts pour laisser entrer l'oxygène. L'embouchure est protégée des poussières par une feuille de papier essuie-tout. Les flacons dits « anoxiques » (Anox) sont fermés hermétiquement grâce à des bouchons butyle capsulés avant sortie de la BAG. Les incubateurs sont placés dans une pièce climatisée pour vieillissement afin de garantir une température homogène (19°C). Il sont mis en bord de fenêtre afin d'être exposés aux alternances jour/nuit et à la lumière naturelle (Figure II.37). Une photographie de l'ensemble des incubations est représentée durant la préparation en Figure II.38.



Figure II.37 : Photographie des incubations sorties de la BAG et mises en vieillissement en bord de fenêtre

Chapitre II - Matériels et méthodes

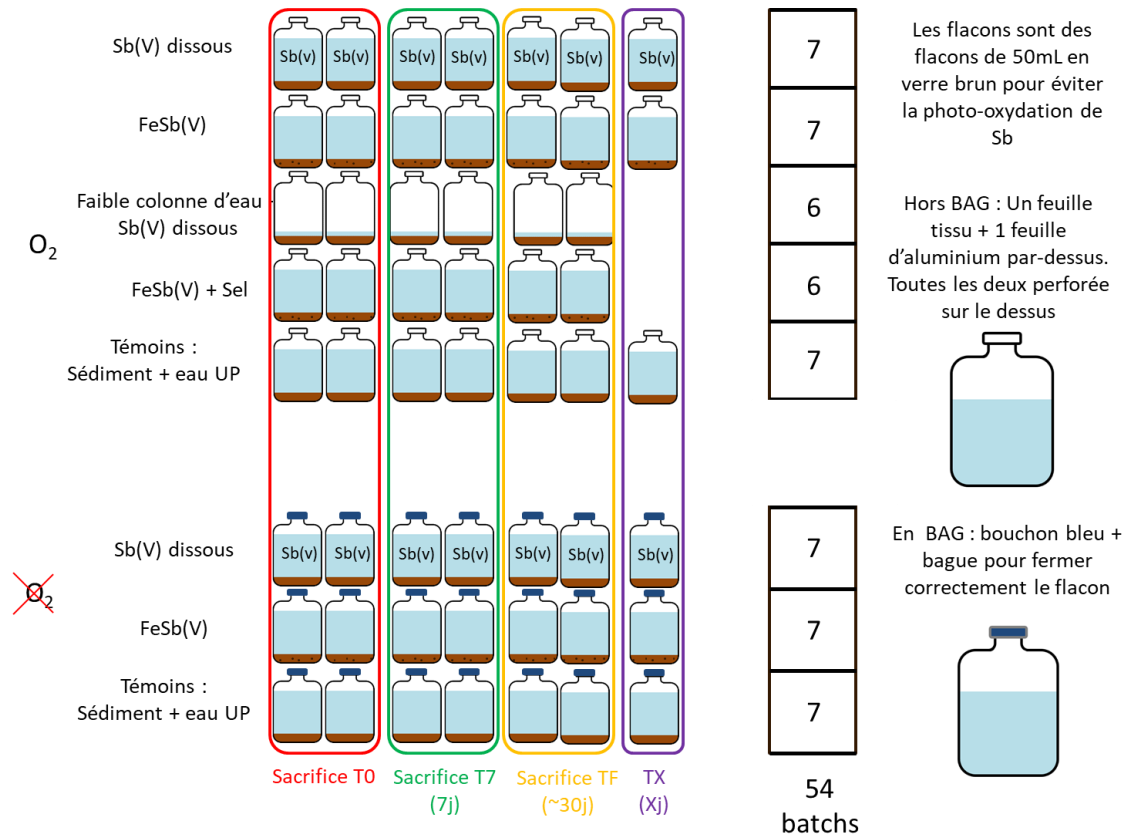


Figure II.38 : Schéma global des incubations mises en places pour cette étude (en haut) et photographie de la préparation des incubations après ajout du sédiment en attente d'ajout d'eau avant la sortie de BAG (en bas)

II.4 - Préparation des expériences de vieillissement de sédiment de bassin routier en incubations au laboratoire

Les intervalles de prélèvement (t1, t7, t28 et t210, le nombre représentant le nombre de jours d'incubation) ont été choisis en se basant sur la dynamique de réaction colonne/sédiment de Sb observée par Burton et al. (2019) dans leur étude présentant le comportement de Sb durant la réduction biotique et abiotique de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) (Burton *et al.*, 2019a). Effectivement, dans cette étude les auteurs observent un passage total de Sb de la phase dissoute à la phase particulaire en 11 jours à pH 7 et des modifications minéralogiques au bout de 6 jours (Burton *et al.*, 2019a). L'étude d'Asta et al. (2012) présentant la spéciation de Sb dans des expériences d'incubations de sédiment sous colonne d'eau à pH neutre (~ 7) permet également d'appuyer ce choix car les auteurs observent dans une oxydation de la moitié de $\text{Sb(III)}_{\text{aq}}$ en 12,5 jours et totale en 33 jours (Asta *et al.*, 2012). Ces études convergent donc vers des temps caractéristiques de l'ordre de la dizaine de jours pour observer des changements de spéciation de Sb dans ce type de système biogéochimique. Les premiers prélèvements sont effectués au bout d'un jour (t1) après mise en contact de l'eau et du sédiment pour laisser au sédiment le temps de décanter. En effet, des tests préalables ont montré qu'à t0 l'eau est trouble du fait de la remise en suspension du sédiment. Au bout de 24 h, une bonne partie des particules a décanté, ce qui permet un prélèvement distinct de l'eau et du sédiment (Figure II.39). Les autres prélèvements sont effectués au bout de 7 jours (t7) et de 28 jours (t28). Des flacons tX sont gardés un temps indéterminé afin de pouvoir mettre à jour des cinétiques lentes. Ils ont finalement été prélevés à 209 jours pour les batchs oxiques et 210 jours pour les anoxiques. Pour la suite du manuscrit, ces incubations seront donc appelées t210.

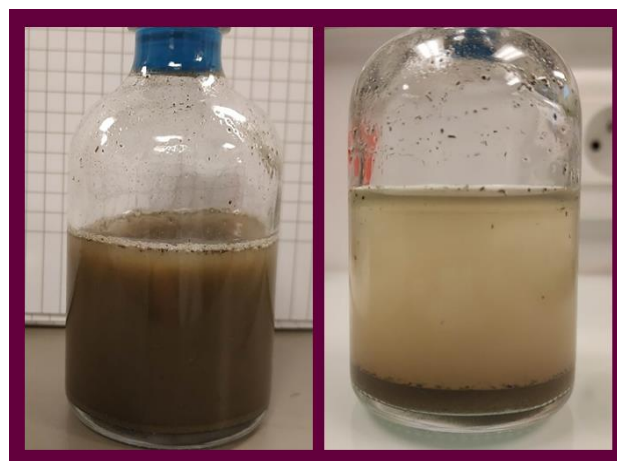


Figure II.39 : Aspect des batchs lors d'un test préliminaire. La photographie de droite montre le batch à t0 juste après remise en suspension des sédiments et à droite 2 h 30 après la remise en suspension. L'eau est encore trouble et riche en particules en suspension.

Chapitre II - Matériels et méthodes

La liste des incubateurs, avec leurs noms et la durée d'incubation est présentée dans le Tableau II.8.

Tableau II.8 : Noms et conditions correspondantes pour les échantillons mis en place lors des incubations. Les premières lettres décrivent les conditions, -x (1 ou 2) représente le numéro du duplicat, et t représente le temps d'incubation (1, 7, 28 et 210 jours)

Conditions	Temps 1 jour	Temps 7 jours	Temps 28 jours	Temps X jours (209 oxiq, 210 anoxiq)	
Ajout Sb dissous	DSbOx-1-T1	DSbOx-1-T7	DSbOx-1-T28	DSbOx-TX	
	DSbOx-2-T1	DSbOx-2-T7	DSbOx-2-T28		
Ajout FhSb	FhSbOx-1-T1	FhSbOx-1-T7	FhSbOx-1-T28	FhSbOx-TX	
	FhSbOx-2-T1	FhSbOx-2-T7	FhSbOx-2-T28		
Oxique	Ajout Sb dissous – faible colonne	DSbLWOx-1-T1	DSbLWOx-1-T7	DSbLWOx-1-T28	
		DSbLWOx-2-T1	DSbLWOx-2-T7	DSbLWOx-2-T28	
	Ajout FhSb	FhSbSOx-1-T1	FhSbSOx-1-T7	FhSbSOx-1-T28	
	A T28 flush sel	FhSbSOx-2-T1	FhSbSOx-2-T7	FhSbSOx-2-T28	
	Contrôle	WOx-1-T1	WOx-1-T7	WOx-1-T28	WOx-TX
		WOx-2-T1	WOx-2-T7	WOx-2-T28	
Anoxique	Ajout Sb dissous	DSbAnox-1-T1	DSbAnox-1-T7	DSbAnox-1-T28	DSbAnox-TX
		DSbAnox-2-T1	DSbAnox-2-T7	DSbAnox-2-T28	
	Ajout FhSb	FhSbAnox-1-T1	FhSbAnox-1-T7	FhSbAnox-1-T28	FhSbAnox-TX
		FhSbAnox-2-T1	FhSbAnox-2-T7	FhSbAnox-2-T28	
	Contrôle	WAnox-1-T1	WAnox-1-T7	WAnox-1-T28	WAnox-TX
		WAnox-2-T1	WAnox-2-T7	WAnox-2-T28	

Les échantillons « Ox » sont prélevés en dehors de la BAG mais le sédiment récupéré est séché en BAG sous vide au dessiccateur pour stabiliser tous les changements redox potentiellement en cours. Les échantillons « Anox » sont entrés en BAG avant d'être ouverts et prélevés. Les mesures avec la sonde à oxygène et le conductimètre sont effectuées immédiatement en dehors de la BAG sur les flacons anoxiques.

Pour chaque incubateur avec 30 mL de colonne d'eau, le pH ainsi que le pourcentage d'oxygène et la conductivité sont d'abord mesurés dans le haut de la colonne d'eau en faisant attention à ne pas mélanger le sédiment et l'eau. Pour cela, 20 mL d'eau sont prélevés à la pipette en faisant attention de ne pas remettre en suspension les sédiments. Le volume est ensuite filtré à 0,22 µm à l'aide d'une seringue et des filtres PES. Dans le dupliquât « -1 », 1,78 mL d'eau filtrée est acidifié à l'EDTA et à l'acide acétique pour l'analyse de spéciation liquide de Sb à Hydrosociences Montpellier (HSM) et le reste du volume est acidifié à l'acide nitrique pour analyse élémentaire. Dans le second répliquat, l'ensemble des 20 mL est acidifié à l'acide nitrique. Ce premier prélèvement d'eau correspond par la suite à la « fraction dissoute » (notée « D » ou « DISS »). Le sédiment est ensuite mélangé

II.4 - Préparation des expériences de vieillissement de sédiment de bassin routier en incubations au laboratoire

manuellement en effectuant des rotations du flacon dans un plan horizontal avec les 10 mL de colonne d'eau restants puis centrifugé en BAG à 6000 rpm pendant 15 minutes. Le surnageant est filtré à 0,22 µm et acidifié pour analyse élémentaire (acidification acide nitrique) et de spéciation liquide (1,78 mL acidifiés à l'EDTA et l'acide acétique) dans le premier duplicat et seulement élémentaire pour le second duplicat. Cette deuxième fraction de liquide correspond par la suite à l'« eau interstitielle » (notée EI). Le sédiment (noté S) est séché au dessiccateur en anoxie pour empêcher toute réaction liée à la présence d'oxygène.

Pour les incubateurs à faible colonne d'eau (10 mL) à t1 (DSbLWOx-1-T1 et DSbLWOx-2-T1), le surnageant est prélevé à la surface du sédiment à l'aide d'une pipette. L'eau filtrée à 0,22 µm représente la « fraction dissoute ». L'eau est acidifiée à l'acide nitrique pour analyse élémentaire. Pour ces échantillons à faible colonne d'eau, il n'y a pas de séparation formelle de l'eau interstitielle, le flacon est directement entré en BAG pour séchage sans centrifugation préalable. A t7 (DSbLWOx-1-T7 et DSbLWOx-2-T7), le volume d'eau restant est mélangé avec le sédiment et centrifugé. L'eau est ensuite filtrée à 0,22 µm et acidifiée à l'acide nitrique et représente l'eau interstitielle EI. Le sédiment est entré et séché en BAG. Au bout de 28 jours (DSbLWOx-1-T28 et DSbLWOx-2-T28) il n'y a plus de colonne d'eau qui s'est évaporée, le sédiment mouillé est entré et séché en boîte à gants.

Pour le cas avec flush de sel à t28, seul le second duplicata est prélevé (FhSbSOx-2-T28), le second est gardé pour des analyses de reproductibilité de la spéciation solide à t210. Pour cela, 30 mL solution de NaCl à 5 g.L⁻¹ sont préparés dans un flacon Nalgene®. Cette expérience est conçue pour imiter le cas de sédiments réceptionnant de l'eau salée suite au salage des routes. L'incubateur est secoué pour mélanger colonne d'eau et sédiment, le pH est mesuré et le mélange versé rapidement dans le flacon contenant la solution de NaCl. La solution est mise en agitation pendant 2 h 15 à une vitesse de rotation de 4 rpm. Le flacon récupéré est centrifugé à 6000 rpm pendant 15 minutes, le surnageant filtré à 0,22 µm et le pH est de nouveau mesuré avant acidification à l'acide nitrique pour l'élémentaire et 1,78 mL à l'acide acétique et EDTA pour analyse de spéciation liquide. Le sédiment est entré en BAG pour séchage au dessiccateur.

II.4.4 Particularités analytiques : vérification de la conservativité isotopique

Dans le Chapitre IVChapitre IV - , les concentrations sont ramenées à la masse d'eau totale (EI + Dissous). Pour les incubations oxiques, du fait de l'évaporation, la masse d'eau

Chapitre II - Matériels et méthodes

considérée comme « dissoute » ou comme « eau interstitielle » est déterminée, pour t28 et t210 en mesurant la hauteur de la colonne d'eau restante sur les photographies des incubateurs sachant qu'à t1 la hauteur de la colonne représente 30 mL. Cette approximation entraîne une erreur importante sur le volume (≥ 1 mL déterminé en mesurant la hauteur sur plusieurs incubations qui devraient avoir le même volume à t28) et de fait une erreur importante au niveau du bilan de masse pour un élément donné. Dans les graphiques qui suivent, les barres d'erreurs représentent l'erreur sur la mesure et ne représentent pas l'erreur apportée par la mesure du volume. Le bilan de masse apporte donc une analyse plutôt qualitative que quantitative, et peut être interprétée au sens large en fonction des ordres de grandeur (relargage ou non dans la fraction liquide).

Des bilans isotopiques $\delta^{123}\text{Sb}$ sont faits dans le Chapitre IV. Pour vérifier la conservativité de Sb dans le système et parce que nous n'avons pas la mesure isotopique sur la fraction d'eau interstitielle (volume insuffisant) nous attribuerons la signature isotopique de la partie supérieure de la colonne d'eau à l'intégralité de l'eau. Nous vérifions la conservativité de $\delta^{123}\text{Sb}$ dans le batch en calculant S_{Tot} la signature totale du batch. Les incubateurs étant fermés, il n'y a donc pas de perte de matière et le ratio ^{121}Sb et ^{123}Sb global doit rester constant. Les signatures $\delta^{123}\text{Sb}$ du sédiment initial ($0,06 \pm 0,04\text{‰}$) et de la solution Sb(V) ($0,24 \pm 0,05\text{‰}$) sont connues ainsi que leur volume ajouté. En ramenant les signatures de chacun à leur quantité de Sb respectifs dans les batches, il est possible de définir une signature totale S_{Tot} de $0,24\text{‰}$.

La formule de S_{Tot} est :

$$S_{\text{Tot}} = \delta^{123}\text{Sb}_{\text{Sed}} * \frac{m_{\text{Sb}_{\text{Sed}}}}{m_{\text{Sb}_{\text{Tot}}}} + \delta^{123}\text{Sb}_{\text{Diss}} * \frac{m_{\text{Sb}_{\text{Diss}}} + m_{\text{Sb}_{\text{EI}}}}{m_{\text{Sb}_{\text{Tot}}}} \quad (4)$$

Avec $\delta^{123}\text{Sb}_{\text{Sed}}$ la signature isotopique du sédiment, $m_{\text{Sb}_{\text{Sed}}}$ la masse de Sb dans le sédiment, $m_{\text{Sb}_{\text{Tot}}}$ la masse totale de Sb dans l'incubateur (eau + sédiment), $\delta^{123}\text{Sb}_{\text{Diss}}$ la signature isotopique dans les 20 premiers mL de la colonne d'eau, $m_{\text{Sb}_{\text{Diss}}}$ la masse de Sb dans la fraction d'eau dite dissoute (20 mL de la partie supérieure de la colonne) et $m_{\text{Sb}_{\text{EI}}}$ la masse de Sb dans la fraction d'eau interstitielle (les 10 mL d'eau restants). L'erreur associée est principalement portée par l'erreur faite sur le volume d'eau prélevé. La

II.4 - Préparation des expériences de vieillissement de sédiment de bassin routier en incubations au laboratoire

propagation des erreurs liée à ces calculs donne une erreur très importante sur $\delta^{123}\text{Sb}$, il s'agit donc d'une information qualitative.

Pour DSbOx (Figure II.40) et DSbAnox (Figure II.41) S_{Tot} est situé entre $0,18 \pm 0,12$ ‰ et $0,27 \pm 0,10$ ‰ ce qui représentant une faible variation par rapport à la signature attendue $0,24$ ‰. A priori, associer la signature isotopique de la fraction dite dissoute à l'intégralité de l'eau des incubations ne génère donc pas de biais important pour l'interprétation des résultats.

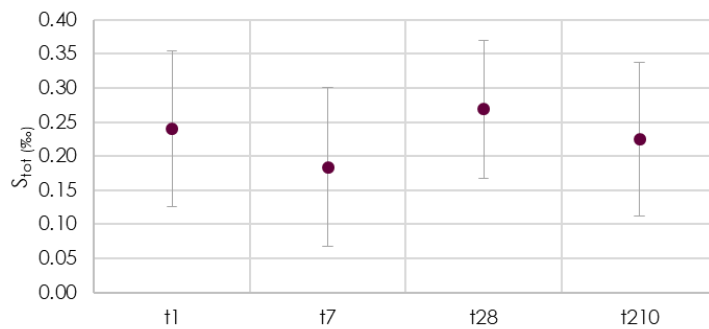


Figure II.40 : Vérification de la conservativité de de Sb S_{Tot} (‰) dans les incubations DSbOx

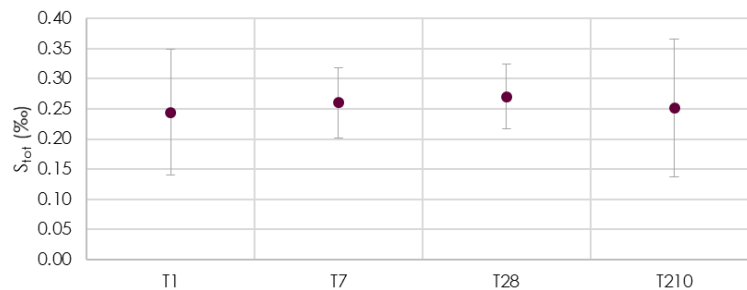


Figure II.41 : Vérification de la conservativité de de Sb S_{Tot} (‰) dans les incubations DSbAnox

Chapitre III

Devenir de la contamination a l'antimoine generee par le trafic routier - un focus sur la geochemie et la speciation du sb dans les bassins d'eaux pluviales

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

Chapitre III - DEVENIR DE LA CONTAMINATION A L'ANTIMOINE GENEREE PAR LE TRAFIC ROUTIER - UN FOCUS SUR LA GEOCHIMIE ET LA SPECIATION DU SB DANS LES BASSINS D'EAUX PLUVIALES

Ce chapitre est constitué de l'article intitulé « Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on sb geochemistry and speciation in stormwater ponds » soumis et en cours de revue dans la revue scientifique à comité de lecture Chemosphere. Des résultats complémentaires, n'ayant pas été intégrés dans l'article et portant sur l'impact du vieillissement de l'échantillon sur la spéciation de Sb sont présentés à la fin de ce chapitre.

III.1 DEMARCHE

Afin d'étudier la contamination routière à l'antimoine, trois sites d'études localisés en Île-de-France entre l'Essonne et les Yvelines ont été sélectionnés sur la base du travail de stage de M2 de Floriane Sordes Delvolve en 2019 (encadrement S. Ayrault et C. Quantin). Ces sites sont situés dans le bassin de l'Orge dont les travaux préalables de notre laboratoire ont permis une bonne caractérisation des sols, de la géologie, de la dynamique spatiale et temporelle et des contaminations d'origine anthropique (*e.g.* métaux et HAP). Les trois sites de bassins de rétention se distinguent les uns des autres par la nature et l'emprise des zones sur lesquelles les eaux de ruissellement sont drainées (rurales urbaines) et par leur conception (bassin de décantation/filtration, nombre de bassins). Des échantillons de sédiments ont été prélevés sur le continuum route-bassin depuis les poussières de bord de la route jusqu'au sédiments de fond à dans les bassins. Lorsque le bassin contenait une colonne d'eau, une aliquote a été prélevée en gardant une colonne d'eau en surface avant d'être transféré et séché en boîte-à-gants afin de limiter les risques d'oxydation. Les eaux de surface ont aussi été prélevées pour déterminer la teneur en éléments dans la phase dissoute et dans les matières en suspension. La température et le pH ont été systématiquement mesurés dans l'eau des échantillons sur site.

Les signatures isotopiques en plomb et les mesures de diffraction des rayons X/microscopie électronique effectuées sur les sédiments des bassins ont permis de les

III.2 - Principaux résultats

différencier sur la base de l'occupation des sols (minéralogie géogène, signatures urbaine ou naturelle du plomb). Les concentrations en antimoine dans les sédiments, matières en suspension et dans la phase dissoute ont été mesurées par ICP-MS. Dans les sédiments et les matières en suspension, les concentrations ont été normalisées par rapport au fond géochimique par le biais des facteurs d'enrichissement (EF) afin de comparer la contamination en Sb aux autres contaminants connus du trafic routier (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd). Pour la première fois, l'isotopie de Sb ($\delta^{123}\text{Sb}$) a été déterminée sur des échantillons prélevés dans des bassins de rétention dans le but de déterminer la signature isotopique de la contamination routière. Les sédiments ont été analysés par MEB-EDX afin d'exemplifier les phases porteuses de Sb. La spéciation de Sb a été déterminée dans les sédiments par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil *K* de l'antimoine (synchrotron SOLEIL, ligne de lumière SAMBA) dans le but de déterminer l'état d'oxydation de Sb (III ou V) et ses ligands (oxygène et/ou soufre).

III.2 PRINCIPAUX RESULTATS

- Les résultats d'analyses isotopiques du plomb indiquent que les systèmes situés en milieu semi-urbain (SUR et SUO) ont une signature en plomb proche de celle des cendres d'incinérateurs de déchets, des égouts ou des stations d'épuration. Le système situé en milieu rural (RR) a une signature située entre le pôle essences de 1998 et le pôle naturel représenté par l'Orge et la Seine.
- L'antimoine est l'élément le plus enrichi des éléments mesurés (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd) dans nos prélèvements, avec des facteurs d'enrichissement atteignant 130 (échantillon CDCA-104).
- L'étude de la signature isotopique de Sb dans les sédiments donne des signatures relativement proches de la signature isotopique du BCR 723 ($\delta^{123}\text{Sb} = 0,03 \pm 0,05$ ‰, poussière de tunnel autrichien 1998) et une signature moyenne de $0,07 \pm 0,05$ ‰ sur l'ensemble des échantillons solides prélevés.
- Pour quelques échantillons où l'analyse de $\delta^{123}\text{Sb}$ était possible dans le solide et le liquide associé (colonne d'eau), nous avons observé un différentiel de signature isotopique supérieur à 0,10 ‰ avec un enrichissement en ^{123}Sb par rapport à ^{121}Sb dans les eaux.
- En microscopie électronique, Sb a été détecté sur des particules micrométriques en association avec Fe, Cu, Ba et S, compositions typiques de plaquettes de freins selon la littérature.

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

- La spéciation de Sb est hétérogène dans les échantillons prélevés sur le continuum route-bassin. La spéciation de Sb dans les échantillons de surface est composée d'espèces Sb(III)-O et Sb(V)-O tandis que les échantillons situés sous eau présentent principalement des espèces Sb(III)-S. Les échantillons sous eau sont également moins concentrés en antimoine que les échantillons situés en surface.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

III.3 FATE OF ANTIMONY CONTAMINATION GENERATED BY ROAD TRAFFIC – A FOCUS ON SB GEOCHEMISTRY AND SPECIATION IN STORMWATER PONDS

Philippe M.^{1,2}, Le Pape P.², Resongles E.³, Landrot G.⁴, Freydier R.³, Bordier L.¹, Baptiste B.², Delbes L.², Baya C.², Casiot C.³, and Ayrault S.¹

¹ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE-IPSL), UMR 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

² Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 CNRS – Sorbonne Université – IRD – MNHN, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France

³ HydroSciences Montpellier (HSM), Université de Montpellier - CNRS - IRD, Montpellier, France

⁴ Synchrotron SOLEIL, F-91192 Gif-Sur-Yvette, France

III.3.1 Abstract

Although antimony (Sb) contamination has been observed to increase in urban areas, knowledge gaps remain concerning the contributions of the different sources to the Sb urban biogeochemical cycle, including non-exhaust road traffic emissions, urban materials leaching/erosion and waste incineration. Additionally, details are lacking about Sb chemical forms involved in urban soils, sediments and water bodies. Here, trace element contamination was studied with a focus on Sb geochemistry in three highway stormwater pond systems, standing as a model of surface environments receiving road-water runoff. In all systems differentiated on the basis of lead isotopic signatures, Sb shows the higher

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

enrichment factor with respect to the geochemical background, up to 130, compared to other traffic-related inorganic contaminants (Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb). Measurements of Sb isotopic composition ($\delta^{123}\text{Sb}$) performed on sediments show an average signature of $0.07 \pm 0.05\text{‰}$ ($n=25$, all sites), close to $\delta^{123}\text{Sb}$ values previously measured in road dusts. Moreover, Sb isotope fractionation observed between solid and dissolved phases ($n=3$ samples) might result from Sb (bio)reduction processes. SEM-EDXS investigations show the presence of discrete submicrometric particles concentrating Sb in all the systems, interpreted as friction residues of Sb-containing brake pads. Sb solid speciation determined by linear combination fitting of X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra at the Sb K-edge shows an important spatial variability in the ponds, with Sb chemical forms likely driven by local redox conditions. Thus, dry samples only exhibited contributions from Sb(V)-O and Sb(III)-O species whereas underwater samples representative of suboxic conditions mainly showed contributions from Sb(V)-O and Sb(III)-S species. Altogether, these results confirm the traffic emission as clear Sb-enrichment source in urban environment/hydrosystems. Spatial variability of Sb speciation observed likely reflect an important geochemical reactivity in (sub)surface hydrosystems, which could have important implications on Sb transfer properties between urban sedimentary reservoirs.

Keywords: antimony, road traffic contamination, stormwater ponds, Sb isotopes, Sb speciation, Pb isotopes.

III.3.2 Introduction

Global-scale antimony (Sb) contamination has been recorded in ice cores since the early 1900s (Krachler *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2021). In particular, an acceleration of the Sb concentration increase is visible since 2010 in Antarctica and 1980 in Arctic, which is interpreted as a rise of anthropogenic inputs related to waste incineration and mining (Krachler *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2021). At the urban scale, Sb atmospheric contamination has been observed in several cities such as Budapest (Hungary) where aerosols showed extreme enrichment factors (concentration in samples with respect to geochemical background levels), from 5 097 in PM_{10} to 18 892 in PM_2 (Salma and Maenhaut, 2006). According to the authors, Sb enrichment in aerosols is interpreted as resulting from road traffic in this urban area, and enrichment factors have almost tripled between 1996 and 2002. In the urban Orge basin (Paris region, France), an increase in Sb enrichment factors in river suspended particulate matters (SPM), from 2 to 8, has been persistently observed along

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

the increasing urbanization gradient (Le Pape *et al.*, 2012; Froger *et al.*, 2018). Moreover, in peri-urban top soils Sb is more enriched compared to agricultural or natural soils as reported in Turin, Italy (Biasioli *et al.*, 2012). This positive geochemical anomaly observed in urban environment calls for the identification of the sources and transfer pathways of Sb contamination.

Although traffic is generally mentioned as a major source of Sb in the urban environment (Hjortenkrans *et al.*, 2006; Johansson *et al.*, 2009), its contribution to the global urban Sb contamination is poorly quantified. Car traffic is known to induce important emissions of inorganic contaminants due to abrasion of brake pads (Hu *et al.*, 2017; Napier *et al.*, 2008; Von Uexküll *et al.*, 2005), namely copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), chromium (Cr) and antimony (Sb). Indeed, Sb has been used in brake pads lubricants (Sb_2S_3) as replacement for asbestos (Chan and Stachowiak, 2004; Lee *et al.*, 2013), in the aim of enhancing the stability of the pad material at high temperatures (Cho *et al.*, 2006). Additionally, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr and Ni emissions are also reported as originating from tires and oils leaking (Hjortenkrans *et al.*, 2007; Davis *et al.*, 2001). Other urban materials such as safety barriers, road paints or cigarette butts are also reported as sources of Cd, Cu and Zn (Kibblewhite, 2018; Moriwaki *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2004) and Sb, Cd, Zn, Pb and Cr (Kibblewhite, 2018; Turner and Filella, 2020), respectively.

After their emission at the road scale, these contaminants are transported by road runoff and potentially impact the quality of surface waters (Froger *et al.*, 2018; Helmreich *et al.*, 2010; Le Pape *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2017). Although Sb presents a strong geochemical enrichment in urban environment, its (bio)geochemical cycling has been scarcely studied in urban areas. Indeed, while Sb enrichment factors (EF) are high, the concentrations remain quite low in the sediment of an urban river, typically $0.8\text{-}2.7\text{ mg.kg}^{-1}$ (Froger *et al.*, 2018). These low concentrations and the high reactivity of Sb compounds (Ceriotti and Amarasiriwardena, 2009; Hockmann *et al.*, 2020; Watkins *et al.*, 2006) make the study of Sb behaviour challenging.

To study the geochemical behaviour of Sb, highway stormwater ponds, located along roads, some of them being vegetated, and presenting sedimentary systems representative of urban soils and sediments, stand as interesting model hydrosystems (Stachel *et al.*, 2010). While Cu, Zn, Cd, Cr and Pb concentrations in road and street dusts are often reported in the literature (*e.g.* Ahmed and Ishiga, 2006; Haus *et al.*, 2007), Sb fate has rarely been

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

studied in road-related environments, in particular in stormwater ponds. A few Sb concentration data are currently available for road ponds: in bulk and dissolved fraction of pond water samples from Germany, England, Sweden and Canada ponds (up to $11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Kamalakkannan *et al.*, 2004; Nielsen *et al.*, 2015; Perron and Pick, 2020; Stachel *et al.*, 2010)) and in sediments from a motorway drainage pond ($1.44 - 2.01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) near Oxted in the UK (Kamalakkannan *et al.*, 2004) are currently available. Thus, a deeper insight into Sb geochemistry in the context of traffic emission is clearly needed to refine the interpretation of Sb urban cycle.

Determining the physico-chemical processes governing Sb mobility in surface environments is essential to unravel the transfer pathways leading to the dissemination of this toxic metalloid. As Sb is a redox sensitive element, Sb mobility is strongly driven by its speciation in both the aqueous and the solid phases. In (sub-)surface soils and sediments, Sb harbours two oxidation states, Sb(III) and Sb(V), the latter form presenting the higher solubility (Johnston *et al.*, 2020). Thus, determining Sb speciation is of prime importance to predict Sb short- to long- term transfers. Sb speciation data in urban environments are rare. Most of them have been obtained *via* chemical extractive methods applied to road soils, road dusts, and airborne particles (Amereih *et al.*, 2005; Quiroz *et al.*, 2013; Sánchez-Rodas *et al.*, 2017); they showed various contributions of both Sb(III) and Sb(V) species. Varrica *et al.* (2013) have measured Sb speciation *via* X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) at the Sb K-edge in various urban particles, and observed a mix of Sb(V)-O, Sb(III)-O and Sb(III)-S molecular environments, interpreted as directly resulting from brake pad Sb_2S_3 transformations to both Sb(III) and Sb(V) oxides after friction at high temperatures (Cho *et al.*, 2006; Martinez and Echeberria, 2016). Thus, a full comprehensive description of Sb speciation along the road-to-pond continuum is necessary to determine whether Sb speciation is inherited from direct traffic inputs or can be further influenced by local biogeochemical processes taking place in surface soils and sediments.

To study the sources and the transfer pathways of contaminant-bearing particles, the relative abundance in contaminant isotopes in both the aqueous and the solid phases has proven to be an informative geochemical parameter (Monna *et al.*, 1997). For instance, in urban context, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ *vs.* $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ have been used as anthropogenic source tracers in soils (Emmanuel and Erel, 2002) or to estimate the urban pressure exerted on urban rivers (Ayrault *et al.*, 2012; Le Pape *et al.*, 2013). Indeed, Pb is a common and abundant contaminant of urban environments, whose isotopic composition allows discriminating

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

between natural and anthropogenic sources for lead-bearing particles. Comparatively, Sb isotopic signature has been scarcely used in the literature, and has never been used to trace Sb contamination in the urban context. The pioneering study of Rouxel *et al.* (2003) gives the first values of Sb fractionation between ^{123}Sb and ^{121}Sb for different natural samples representative of diverse sources at the Earth surface, including seawater and main geological rocks. This study also suggests that Sb isotopic fractionation could be a useful tracer for biogeochemical processes affecting Sb, such as changes in oxidation state. More recently, in environmental sciences, $\delta^{123}\text{Sb}$ have been used to trace the contributions from different Sb-sources in mine-impacted streams (Resongles *et al.*, 2015b). Thus, Sb isotopic signature has a good potential for both discriminating the sources of Sb at the site scale and could also help to trace the local biogeochemical processes involving changes of oxidation state, ligand exchange, or adsorption onto natural particles (Zhou *et al.*, 2022).

Here, we have compared the level of trace metal contamination, including Sb, of three stormwater ponds along roads presenting high traffic volumes in the Ile-de-France region (France). Studied sites are representative of different land uses (rural and urban) and of different chronologies of dust and sediment deposition. Both sediments and waters were sampled in the road-to-pond continuum, with the aim to reveal the spatial evolution of trace element contamination from emission to deposition in near road environments. Thanks to a combination of techniques, including contaminant concentration analyses (among them Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb, Zn), analysis of relative abundance of Pb and Sb isotopes, and speciation analysis of Sb, we highlight key steps of Sb biogeochemical cycle in surface environments impacted by road traffic. Thus, we show that the level and type of contamination of pond systems is likely related to the nature of drained surfaces (urban *vs.* rural) and extent of particle accumulation. Then, we identified (1) the global $\delta^{123}\text{Sb}$ signature of road dust samples, and (2) $\delta^{123}\text{Sb}$ variations between liquid and solid phases on few samples, suggesting that Sb isotopes could be promisingly used for tracing local (bio)reduction processes. Finally, we show that Sb presents an important geochemical reactivity in this urban context, with multiple oxidation states and ligands involved as a function of the local redox conditions.

III.3.3 Materials and methods

III.3.3.1 Study sites

The three highway stormwater basins studied are located in the south of Île-de-France region in the Orge River watershed (Figure III.1). Previous researches performed in the Orge River basin have provided a good knowledge of land use, geology, spatial and temporal dynamics of contaminants of anthropogenic origin (*e.g.* metals and PAHs). The highway stormwater ponds studied are different by the nature of drained areas (urban + road, mostly road or 100 % road) but also by their design (decantation pond, filtration pond, presence or not of a polyethylene geomembrane) and their build date (Table III.1). Road sections near the stormwater ponds have a high daily flux of ~50000 vehicles per day (Table III.1). The presence of speed cameras near both semi-urban systems should be noted because it induces braking and therefore a potential enhancement of the emission of dust materials due to abrasion of brake pads. Three systems are distinguished: recent semi-urban (SUR) situated in Orsay, old semi-urban (SUO) situated in Marcoussis, and recent rural (RR) situated near Saint-Martin-de-Bréthencourt. Figure III.2 represents the spatial organization of the three stormwater pond systems. The SUR system is composed by 3 geomembrane isolated ponds arranged in series and connected by rafts at their base and by nozzles in height for overflows during important rain events. The first pond (B1) is situated upstream and the third (B3) downstream. Both B1 and B2 are planted with reeds while B3 is channel shaped and unplanted. A "natural pond" (P) supplied by the aquifer of the Fontainebleau sands (W), independent of the road runoff collection network but hydrologically connected to B3, is also present. The SUO system is composed by 2 disconnected unplanted decantation ponds situated in an urban area surrounded by crops. The pond A had been dredged a few days before sampling while pond B has never been dredged since the basin construction. Both ponds are not isolated from soil by a plastic membrane. The RR system is divided in two sub-sites: "Direction 1" (1A10) composed by a geomembrane isolated decantation pond planted with reeds in series with a dry filtration pond and "Direction 2" (2A10) composed by two systems of unplanted geomembrane isolated decantation ponds in series with dry filtration ponds. Waters from both sub-sites come from the road through a spillway system.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

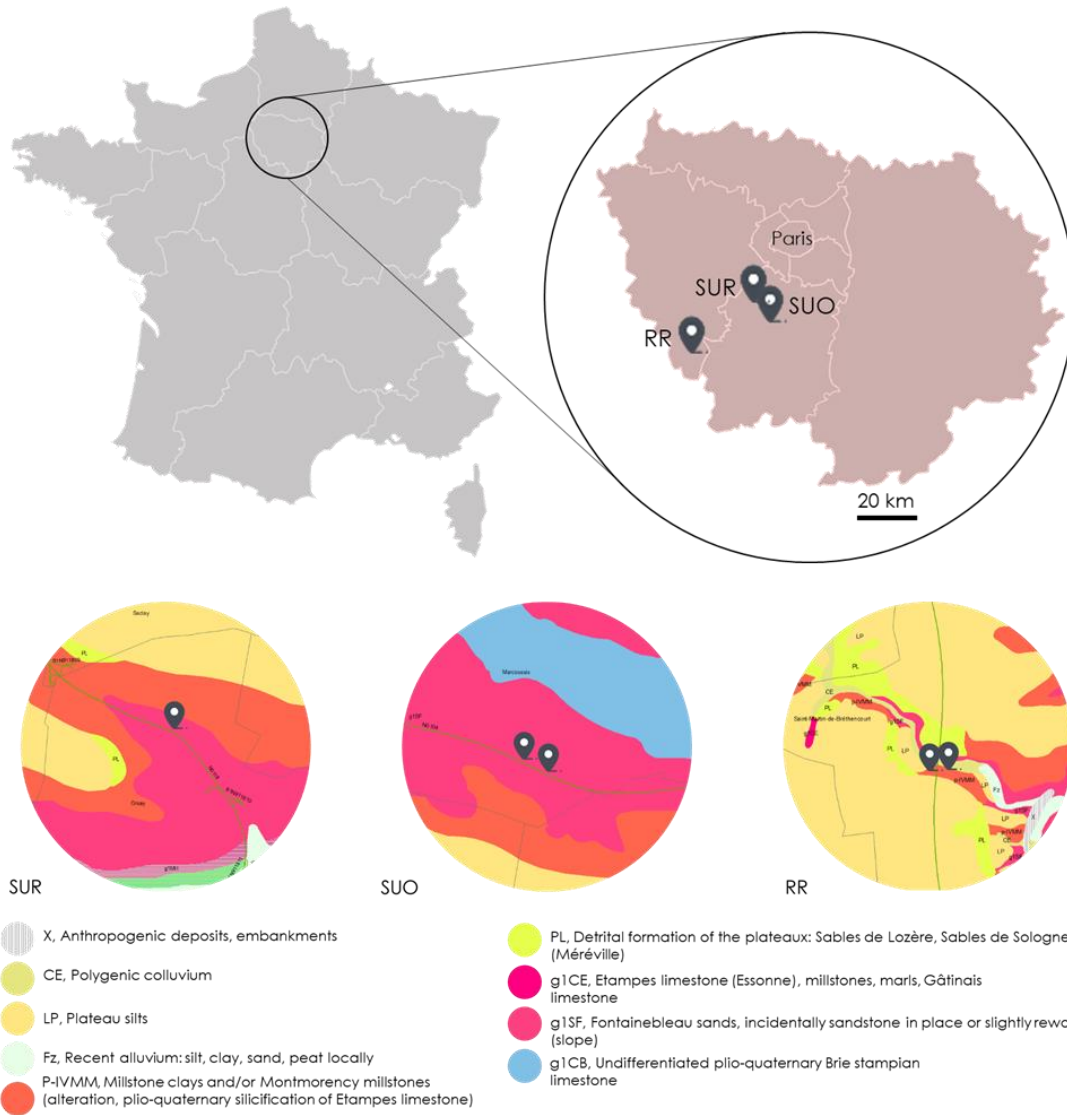


Figure III.1 : Location of the sampling sites in the Île-de-France region (France) and associated geology (Data source: BRGM). The three pond systems studied are located within the Orge River watershed. The old and recent semi-urban pond systems (SUO and SUR) are situated in the Essonne department while the recent rural pond system (RR) is situated in the Yvelines department.

III.3.3.2 Sampling

Sediments (S), concrete downhill crusts (CDC), road dust sediments (RDS), water samples (dissolved fraction (W) and suspended particulate matters (P)) were sampled during the five sampling campaigns carried out in January (2 campaigns) and February 2020 for SUR and SUO systems and March and September 2020 for the RR system.

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

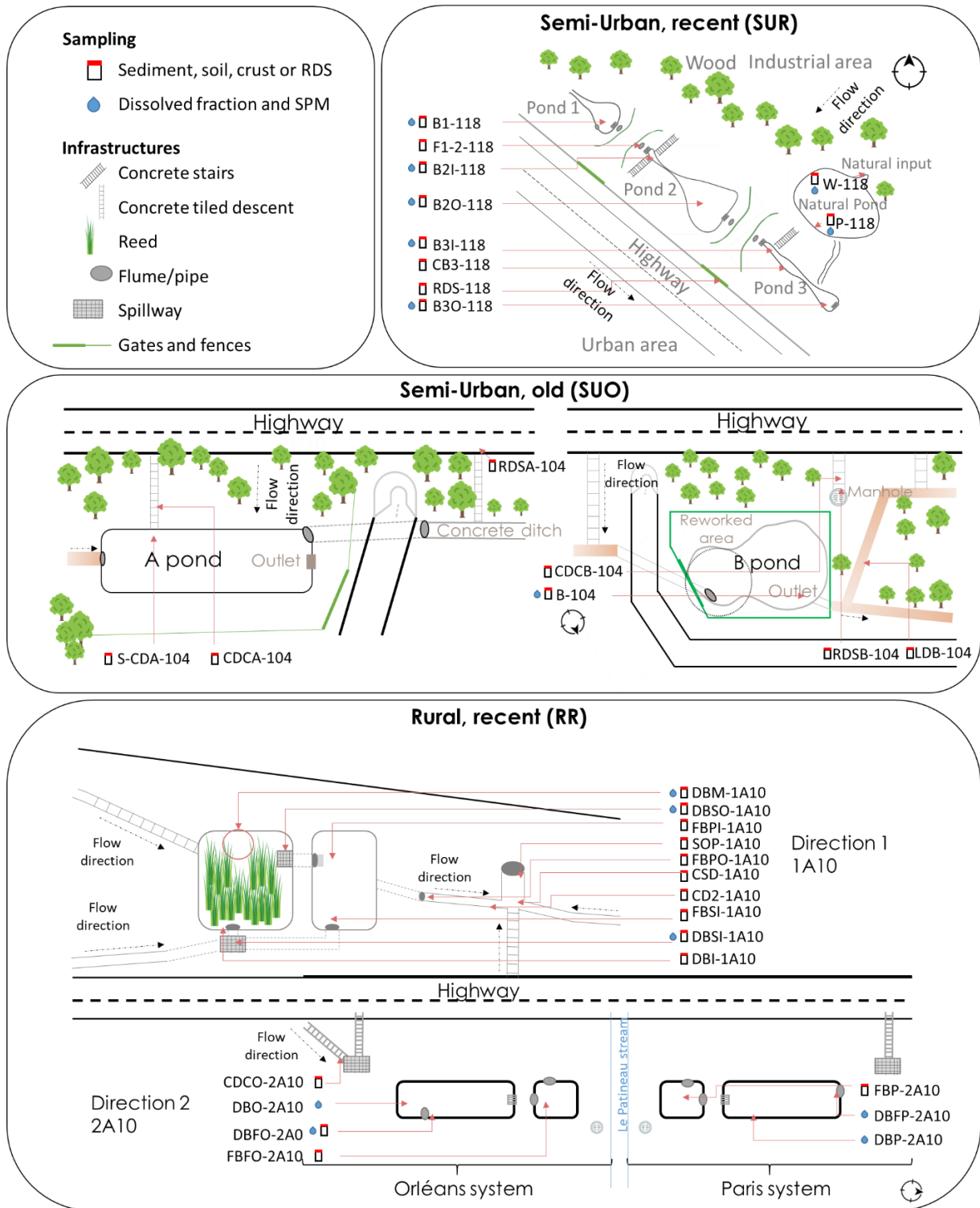


Figure III.2 : Layout of the three studied stormwater ponds systems: the semi-urban recent system (SUR) of Orsay is represented on the left top corner. The semi-urban old system (SUO) of Marcoussis is shown on the right top and the rural recent system (RR) of Bréthencourt at the bottom. Each type of sample (water, SPM, sediment) is spatially located on the schemes: pots symbols stand for solid sampling, drops stand for dissolved phase ($< 0.22 \mu\text{m}$) and suspended particulate matters (SPM $> 0.3 \mu\text{m}$) sampling.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Table III.1 : Ponds characteristics (year of construction, type of pond conception, type of drained surfaces, traffic intensity and presence of speed cameras)

Denomination	GPS coordinates	Construction (year)	Type	Drained surface	Traffic per day (2017)	Presence of speed camera
Semi-urban, recent (SUR)	48.7115, 2.1863	~2000	Decantation	Urban + Road	54 187	Yes
Semi-urban, old (SUO)	48.6334, 2.2246	1990s	Decantation	Road	56 595	Yes
	48.6320, 2.2292					
Rural, recent (RR)	48.5120, 1.9072	2012	Decantation + filtration	Road	42 225	No
	48.5125, 1.9082					

The underwater sediments were collected with 180 ml polypropylene containers tightly closed onsite by keeping a water column above the sediments to contact with air/to avoid air entrance, and inserted as quickly as possible in a glove box at the IMPMC laboratory. Inside the glove box, the solid samples are separated from the liquid phase by centrifugation, further dried under vacuum, and finally stored in anoxic conditions (glove box under N₂, <5 ppm O₂). Dissolved fraction of the water samples was recovered by filtering to 0.22 µm with PES filters (Sartorius Minisart™) and acidified with ultrapure nitric acid (0.5 M) in 50 mL Falcon® tubes directly on site and further stored at 4 °C. Bulk water (~ 2 L) was collected in PET bottles previously washed with HNO₃ 0.5 N and rinsed on site with bulk water. Water pH, conductivity and temperature were measured onsite except for 2 samples in the RR pond system (15 water samples listed in Table III.2). Road dust sediments (RDS) were collected on the road using a plastic spatula and placed in a tightly closed polyethylene bag (SUO system) or using a plastic brush and kept in a Falcon tube® (SUR system). Crusts were collected on the slope concrete tiles channeling water from the road to the pond with a plastic spatula and kept in a tightly closed polyethylene bag. RDS and crusts were stored at room temperature in the dark. Full information about the 41 solid samples (conditions of sampling, drying conditions, type and matrix) are listed in Tableau A.2.

Table III.2 : Physico-chemical parameters measured in bulk water samples

Pond	Sample label	Temperature (°C)	Conductivity (µS/cm)	pH	pH (mV)	ORP	Filtration site
SUR	W-B1-118	10	445	7.5	-31	109	Laboratory
	W-B2I-118	10	562	7.5	-33	92.5	Laboratory
	W-B2O-118	10	526	6.8	8.6	150	Laboratory
	W-B3I-118	9	505	7	-0.5	77	Laboratory
	W-B3O-118	12	555	6.7	14	190	Laboratory
	W-P-118	10	375	7.3	-22.7	128	Laboratory
	W-W-118	11	612	7.3	-43	150	Laboratory
SUO	W-B-104	19	446	6.2	40.2	233	Laboratory
RR	W-DBSI-1A10	ND	ND	7.3	ND	152	On field
	W-DBM-1A10	ND	ND	7	ND	138	On field
	W-DBSO-1A10	ND	ND	7.2	ND	173	On field
	W-DBFO-2A10	13	465	7.6	ND	-112	On field
	W-DBP-2A10	14	257	8.8	ND	10.5	On field
	W-DBO-2A10				ND		
	W-DBFP-2A10				ND		

ND : Not determined

III.3.3.3 Sample preparation

Suspended particulate matter (SPM) and sediment

Within the hours following collection, SPM samples were obtained by filtration (in laboratory) of approximately 2 L of bulk water (sometime less when clogging occurred) through previously dried and weighted quartz filters (Pallflex® Tissuquartz™, retaining 99.9 % of >0.3 µm particles) using glass or plastic tulips previously rinsed with 0,5 N nitric acid and a pump. The filtered volume was measured by weighting. After filtration, filters were dried under oxic conditions before total mineralization (Priadi *et al.*, 2011). For multi-elemental analysis, approximately 100 mg of sediment, previously sieved at 2 mm with a plastic sieve, were crushed in an agate mortar before total mineralization (Le Pape *et al.*, 2012).

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Bulk mineralization

Total digestion of sediments and filters was performed in three steps using ultrapure concentrated acids to avoid contaminations in open PTFE Savillex® vials: 4 mL of HF (47-51 %) and 2 mL HClO₄ (67 %) heated at 150 °C for 320 minutes, 3.75 mL of HCl (34-37 %) and 1.25 mL of HNO₃ (67 %) heated at 120°C for 180 minutes and finally heating at 110 °C with addition of 1 mL of HNO₃ (67 %) for 55 minutes. Final solutions were transferred to 50 mL Falcon® (polyethylene) tubes, Savillex® vials rinsed three times by heating approximately 10 mL of HNO₃ 0.5M and completed at 50 mL with 0.5 M nitric acid (Le Pape *et al.*, 2012). Two certified reference materials (CRM), sediment SL1 and street dust BCR 723, were added in each mineralization batch. Blanks were performed in each batch. A filter blank was included in each SPM batches.

III.3.4 Analytical methods

III.3.4.1 *Elemental analysis and enrichment factors calculation*

The concentrations of 25 major, minor and trace elements were determined using triple quadrupole inductively coupled plasma – mass spectrometry (TQ-ICP-MS) (Thermo Scientific™ iCAP™ TQ) at LSCE laboratory (Table A.3, Table A.4, Table A.5). An internal standard mixture (In, Ge, Rh and Re) was added on-line to the samples to correct for the instrumental sensitivity drift. Quality of analysis was checked using NIST 1640a (spring water) for dissolved samples, SL1 and BCR-723 for sediments (100 mg) and for SPM (10 mg) (Tableau A.1). Accuracy was within ±15 % of the certified values provided for the certified reference material SL1 and BCR 723 (except Ag (19 %)). The RSD for SPM are higher (<32 %): measured concentrations were close to quantification limits due to the low mass of SPM recovered on filters.

Enrichment Factors (EF) are frequently used to determine the contamination level of solid samples (Froger *et al.*, 2018; Le Pape *et al.*, 2012; Salma and Maenhaut, 2006). EFs are calculated as a comparison of the Al-normalized trace element concentration in the sample with the local background values (Equation 1).

$$EF = \frac{\frac{X_{Sample}}{Al_{Sample}}}{\frac{X_{Background}}{Al_{Background}}} \quad (1)$$

With X_{Sample} and $X_{Background}$ the concentrations of the element under consideration in the sample and its geochemical background, and Al_{Sample} and $Al_{Background}$ the aluminum concentrations in the sample and in the geochemical background. An EF under 2 means no or weak enrichment, between 2 and 5 represents a moderate enrichment, between 5 and 20 a significant enrichment, between 20 and 40 the EF is considered as very strong and above 40 the EF is considered as extremely high (Sutherland, 2000). Element concentrations in solid samples (sediments, soils, crusts, RDS, Table A.3) were normalized to their Al concentrations to deal with the dilution effects generated by granulometric differences between samples, Al being a proxy of the "fine fraction" which has an important contribution of clay minerals (Clozel *et al.*, 2006). Local background of the Orge River for Sb (Froger *et al.*, 2018) and of Seine River for Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn (Thévenot *et al.*, 2007) were used. Concentrations and EF datasets are shown in Table A.6.

III.3.4.2 Radiogenic lead isotope ratio analysis

Radiogenic lead isotopic ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) were measured by TQ-ICP-MS in solid samples previously mineralized and diluted to obtain a Pb concentration of 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in solution. In order to control mass bias and/or instrument drift, an isotopic Pb reference material, NIST NBS 981, was measured every two samples. To control measurement accuracy, a mineralized lake sediment reference material SL1 was measured multiple times with the samples and the results were compared to the data 1.217 ± 0.008 in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and 2.037 ± 0.003 in $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ published by Farmer *et al.* (2002). The ratios were calculated following equation 1 and the standard deviation following equation 2.

$$R_{Sample} = r_{Sample} \times \left[\frac{(R_{certified\ std})}{(r_{std1} + r_{std2})/2} \right] \quad (1)$$

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

$$SD_{Sample} = R_{Sample} \times 2 \times \sqrt{\frac{\left(\frac{sd_{sample}}{r_{sample}}\right)^2}{n_{sample} - 1} + \frac{\left(\frac{sd_{std1}}{r_{std1}}\right)^2}{n_{std1} - 1} + \frac{\left(\frac{sd_{std2}}{r_{std2}}\right)^2}{n_{std2} - 1}} \quad (2)$$

With r_{Sample} the lead ratio before correction, sd_{Sample} the standard deviation from the ICP-MS measure with the triplicate, R_{Sample} the lead ratio after the correction of the closest NIST NBS 981 standards surrounding the sample, SD_{Sample} the standard deviation after the correction of the closest NIST NBS 981 standards surrounding the sample, $R_{Certified\ std}$ the standard certified lead ratio value, r_{std1} and r_{std2} lead ratios of the closest NIST NBS 981 standards surrounding the sample, 1 for the standard preceding the sample and 2 for the standard following the sample, sd_{std1} and sd_{std2} standard deviations of the closest NIST NBS 981 standards surrounding the sample, 1 for the standard preceding the sample and 2 for the standard following the sample and N_{Sample} , n_{std1} and n_{std2} numbers of replicates ratio values for the sample, and the standards. The results are shown in Table A.7.

III.3.4.3 Antimony isotopic composition analysis

An aliquot of water samples and mineralized solutions of solid samples containing 50-100 ng of Sb underwent a purification step on TSP cartridges (thiol-functionalized mesoporous silica powder) in order to separate Sb from the other chemical species and to preconcentrate it in low-concentrated samples according to the method detailed in Ferrari et al. (2021). For each batch of purification, a certified reference material (BCR 723, Table A.8) and a blank was included. Blanks contribution represented less than 0.8 ng de Sb (< 1,6 %). Antimony isotopic composition of the samples were then analyzed by HG-MC-ICP-MS (Hydride Generation coupled to a Multi-Collector Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer, Neptune+, Thermo Fisher Scientific) on the AETE-ISO platform (OSU OREME, University of Montpellier), using instrument parameter setting given in Ferrari et al. (2021). A sample-standard bracketing approach was used to correct the mass bias. An in-house isotopic Sb standard solution (SPEX CertiPrep (Sb 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ in 20 % w/w HCl, batch number 24-175SBX)) was analysed before and after every sample. The isotopic composition of Sb was expressed according to equation 2 which represents the deviation between the isotope ratio measured for the sample and the mean isotope ratio of the in-house isotopic standard (SPEX) measured before and after the sample. Detailed results are presented in Table A.8.

$$\delta^{123}\text{Sb}(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{^{123}\text{Sb}}{^{121}\text{Sb}} \right)_{\text{sample}} - \left(\frac{^{123}\text{Sb}}{^{121}\text{Sb}} \right)_{\text{mean std}}}{\left(\frac{^{123}\text{Sb}}{^{121}\text{Sb}} \right)_{\text{mean std}}} \right) \times 1000 \quad (2)$$

III.3.4.4 Powder X-ray diffraction (XRD)

Powder XRD diffractograms were collected on a Panalytical™ Xpert pro® diffractometer in the Bragg-Brentano geometry using Co K α radiation to minimize Fe X-ray fluorescence. Samples were previously crushed in an agate mortar to obtain a fine powder. Bragg reflexions were indexed using the Highscore Plus® software associated to the PDF 2 database (2020). To check for potential sample oxidation, test samples were first measured within an anaerobic chamber and results compared to those obtained without the chamber. As no changes were observed in XRD data for underwater supposedly anoxic test samples, the whole set of sample was consequently analysed under oxic conditions.

III.3.4.5 Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDXS)

SEM-EDXS analyses were performed at IMPMC, with a GEMINI ZEISS™ Ultra55 Field Emission Gun Scanning Electron Microscope equipped with a Bruker™ Si-drift detector for EDXS acquisition. Prior to analysis, bulk samples were casted in a resin (Epoxy, Presi™) to obtain a polished section. Then samples were coated with carbon before SEM observation. EDXS spectra were performed on specific spots on the surface on samples using the esprit 1.9 or 2.2 software. SEM investigation associated to punctual EDXS analysis was performed on non-crushed samples embedded in resin to conserve the aggregate structure of particles at the microscopic scale.

III.3.4.6 X-ray absorption spectroscopy at the Sb K-edge

Reference compounds

Ferrihydrite coprecipitated with Sb(III) and Sb(V), tripuhyite (FeSbO₄) and amorphous antimony trisulfide (Sb₂S₃) were synthesized to serve as reference compounds. Sb₂O₃ was also purchased from Sigma Aldrich.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

A solution of Sb(V) was prepared by dissolving and sonicating 0.66 g of KSb(OH)_6 salt in 100 mL of ultra-pure water (UP) into a 250 mL glass beaker. The solution was then filtered using a 0.2 μm filter to remove any remaining traces of salts. The final Sb concentration measured by ICP-MS was 362 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A solution of aqueous Sb(III) was prepared by sonicating 100 mg of Sb_2O_3 in 100 mL HCl 1 M during 48h, and then filtering the solution at 0.2 μm . Sb concentration in the resulting solution was 243 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Two-lines ferrihydrites (Fh) precipitated with Sb(V) (FhSb(V)) and Sb(III) (FhSb(III)) were prepared following the Schwertmann and Cornell protocol (Schwertmann and Cornell, 2000). Ferrihydrite precipitation occurs by mixing appropriate amounts of $\text{Fe(NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and KOH solutions. For FhSb(V), dissolved Sb(V) was added into the KOH solution while for FhSb(III) dissolved Sb(III) was added into the starting $\text{Fe(NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ solution. The synthesis was considered as finished after reaching a final pH of 7.5. The solution obtained for FhSb(V) was then centrifuged at 5000 rpm for 15 minutes, supernatant solution was removed and replaced by ultra-pure water before re-suspending the ferrihydrite into ultra-pure water for washing and recovery through another centrifugation. The previous protocol was repeated 4 times to get rid of any remaining potassium. For FhSb(III) the solid was not rinsed, the solution was centrifuged, the supernatant removed the recovered Fh was dried under vacuum in the glove box. Final Sb concentrations in FhSb(V) and FhSb(III) solids were respectively measured at 3 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Fe:Sb 1:0.007) after chemical mineralization and ICP-MS measurement and calculated at 0.97 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Fe:Sb 1:0.6). XRD patterns and Pair Distribution functions of the FhSb(V) and FhSb(III) compounds are available in Figure II.29 (Chapitre II - of this manuscript) and attest that the precipitates are pure 2-line Ferrihydrites (Michel et al., 2007). Additionally, FhSb(V) and FhSb(III) comparison with a Sb-free control sample, shows differences in crystallinity, with the crystallinity of Fh being significantly affected by the presence of Sb(III).

Tripuhyite was synthesized by mixing Fe(III) and Sb(V) in 1:1 equimolar proportions from solutions of KSb(OH)_6 and $\text{Fe(NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The solution containing the brownish precipitates was then heated at 60°C during 5 days, centrifuged, rinsed and dried under vacuum in the glove box.

Amorphous Sb_2S_3 was precipitated by reacting a $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ solution with Sb(III) dissolved in a HCl 1 M solution. Synthesis was carried out within the glove box and the

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

orange precipitate was centrifuged, rinsed with milliQ water and dried under vacuum within the glovebox.

The "Dry" samples were sampled as dried powders on the field, and are subsequently representative of "oxic" environments. The "Wet" sample was a single sample collected as wet and dried at the laboratory under oxic conditions. The "Underwater" samples were collected under a column of water and were kept under water until they were transferred in a glove box for drying and storing under anoxic conditions until analysis.

Data sampling

Antimony *K*-edge X-ray absorption spectroscopy data were collected in both transmission and fluorescence detection modes at 80 K in a liquid azote cryostat on the bending magnet SAMBA beamline at SOLEIL Synchrotron (Gif-sur-Yvette, France). Fluorescence signals were measured using a Canberra™ 36-elements Ge array detector and incoming beam energy was monitored through a Si (220) double-crystal monochromator. Data were calibrated using a Sb foil at 30 490 eV at the first inflexion point of the first derivative of the X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectrum.

For reference compounds, an appropriate amount of sample was diluted into cellulose and pressed in pellets for transmission measurement when possible. For FhSb samples, spectra were measured in fluorescence mode. For natural samples from stormwater ponds, pure sample pellets were prepared by pressing approximately 50 mg finely ground sample in a Jacomex™ glove box ($O_2 < 4$ ppm).

All pellets were covered with Kapton® tape and transported to the synchrotron facility in anoxic containers according to proven protocols (*e.g.* Le Pape et al., 2017). Samples were then mounted on PEEK-made sample holders in a Jacomex™ glove box onsite. Samples plus sample holders were then immersed in liquid N_2 for the transfer to the beamline cryostat. Because Sb concentrations in samples are less than 100 mg.kg^{-1} , a minimum of 25 quick scans were necessary to obtain an acceptable signal to noise ratio for each natural sample.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Data processing and analysis

The FASTOSH program (Landrot, 2018) was used to normalize Sb *K*-edge extended X-Ray absorption near edge structure data and to proceed to background subtraction. A linear combination fitting (LCF) analysis was performed on the XANES spectra on the first derivative of the absorption to determine the relative contributions of Sb(V)-O, Sb(III)-O and Sb(III)-S species in the stormwater pond samples. To do so, the Fh-Sb(V), Fh-Sb(III), and am-Sb₂S₃ references compounds were considered as the most relevant to perform the LCF analysis. LCF accuracy on derivative of XANES spectra were estimated by a R-factor (Equation 3) and reduced chi-square (Equation 4):

$$R - factor = \frac{\sum_{p=1}^t [data(p) - fit(p)]^2}{\sum_{i=1}^m [data(p)]^2} \quad (3)$$

$$\chi_R^2 = \frac{1}{(t-s)} \sum_{i=1}^t [data(i) - fit(i)]^2 \quad (4)$$

With “data” designating the experimental spectrum, “fit” the spectrum reconstructed by LCF, “p” a specific point in each spectrum, “t” the total number of points in each spectrum, “i” an independent data point corresponding to a specific independent measurement and “s” the number of reference spectra considered in fit.

III.3.5 Results

III.3.5.1 Radiogenic lead isotope ratios in solid samples

The lead isotopic signature was used as tracer for different contaminant sources to study the nature of sediment inputs in each pond system (Komárek *et al.*, 2008) using the published isotopic signature of the potential local (*i.e.* Parisian) sources of Pb (Figure SI-2.1). The local “urban endmember” is represented by the “treated wastewater sludge” (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1.1542 ± 0.0020 and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb = 2.107 ± 0.001 (Ayrault *et al.*, 2012)), the “combined sewer overflow particles” (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb of 1.1566 ± 0.0024, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb of 2.109 ± 0.004 (Ayrault *et al.*, 2014)), and the different signatures measured for “waste incinerator fumes” ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb of 1.1550 ± 0.0005, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb of 2.106 ± 0.001 (Widory *et al.*, 2004)). The geochemical background was determined in sediments from the Seine River (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb =

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

1.2007 ±0.0011, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.053 \pm 0.002$ (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1986b)) and in one of its tributary, the Orge River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.2087 ±0.0017, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of 2.049 ±0.003 (Froger *et al.*, 2018)). Finally, the average French leaded gasoline signature used during the 20th century was $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.0800 ±0.0200 and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of 2.180 ±0.020 (Monna *et al.*, 1997).

In the recent rural stormwater pond system (RR), signatures cover a wide range of values from $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1099 \pm 0.0080$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.147 \pm 0.016$ to $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1927 \pm 0.0034$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.076 \pm 0.009$, distributed on a mixing line between the leaded gasoline and the local geochemical background endmembers (Figure SI-2.1). Lead isotope ratios measured in the SUR and SUO pond system fall on the same mixing line but the range of variations is smaller and isotopic signatures are close to the urban lead endmember (Figure SI-2.1). The extreme value close to the gasoline endmember is measured for the S-DBSI-1A10 sample in the RR system, which is located in the entry pond spillway, *i.e.* located directly at the entrance of the pond system receiving road runoff. The closest value to the geochemical background signature is observed for the sediment sample S-P-118, which is located in SUR system natural freshwater pool receiving water from the overlaying Fontainebleau sand aquifer, next to the contaminated stormwater pond of the SUR system. Accordingly, this sample presents a particularly low Pb concentration (16 mg.kg⁻¹), reinforcing the hypothesis that this part of the system is not collecting road traffic runoff.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

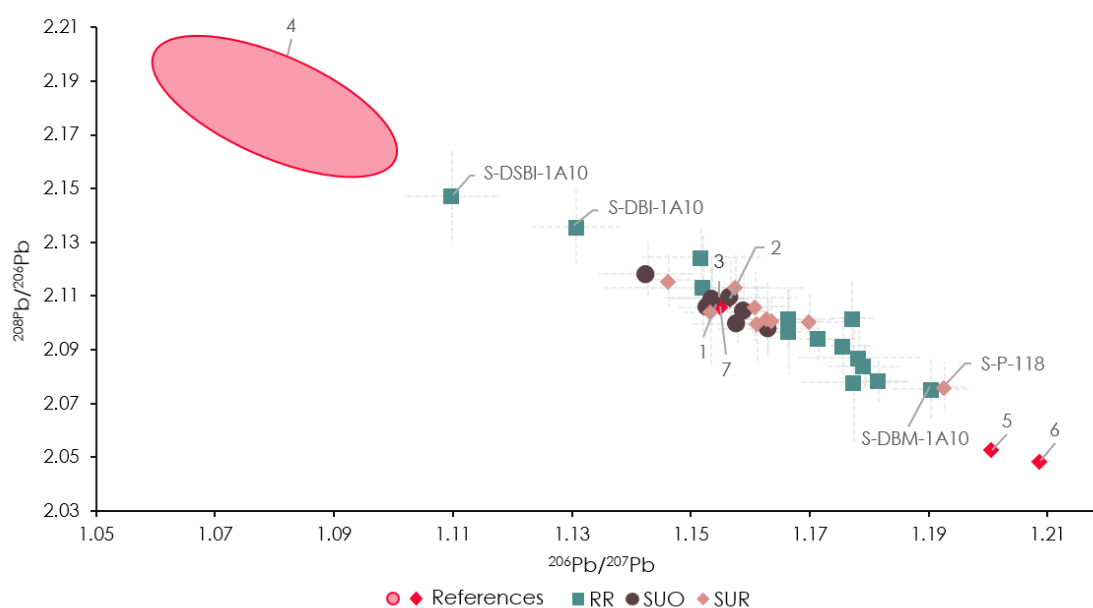


Figure III.3 : Radiogenic lead isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) measured in solids and SPM samples collected in the different highway stormwater ponds. Recent rural pond system (RR) samples are represented by blue squares, old semi-urban pond system (SUO) samples are represented by brown dots, recent semi-urban pond system (SUR) samples are represented by light pink diamonds. Endmember reference samples are in red: 1| Treated wastewater sludge collected at the Seine Aval plant (Achères) (Ayrault et al., 2012) – 2| Combined sewer overflow particles (Clichy), (Ayrault et al., 2014) – 3| Urban waste incinerator fumes (France), Carignan et al., 2005 4| Gasoline (average), (Monna et al., 1997) – 5| Seine River geochemical background, (Elbaz et al., 1986) – 6| Orge River geochemical background, (Froger et al., 2018) – 7| Urban waste incinerator fumes (Clichy, Saint-Ouen, Issy), (Widory et al., 2004).

III.3.5.2 Spatial evolution of elemental geochemistry and enrichment factors

Dissolved antimony concentrations (Table A.5) in SUR pond system range from 0.26 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (W-P-118) to 12.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (W-W-118) and from 0.27 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (W-DBFP-2A10) to 13.2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (W-DBSI-1A10) in the RR pond system. The only water sample available in the SUO system shows a concentration of 0.90 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (W-DBFP-2A10).

The EF in sediments, RDS and crusts samples are shown in Figure III.4a. In the RR system, Co, Cr, Ni, Cd and Pb are not specifically enriched ($\text{EF} \leq 4.6$). However, EF of Cu and Zn indicate a significant contamination level ($0.9 \leq \text{EF} \leq 19$). In the SUO system, mean enrichment contamination level of Co, Cr and Ni are not significant ($\text{EF} \leq 1.9$). Zinc, Cd and Pb enrichment contamination level is classified as "significantly enriched" ($2.3 \leq \text{EF} \leq 29.1$)

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

and Cu enrichment contamination level is very strongly enriched (EF up to 99). In SUR system, Cu enrichment contamination level reach very strong values (up to 26.1) and extreme values are occasionally observed for Zn (EF = 63 in RDS-118). In the three studied stormwater pond systems, Sb is extremely enriched with respect to the local geochemical background, with maxima EF values as high as 119 in RR (S-FBPI-1A10), 130 in SUO (CDCA-104) and 103 (S-F1_2-118) in SUR system, attesting of important inputs of Sb in this urban area.

In comparison with sediments, SPM is a dynamic component of this type of system. Metal concentrations in SPM have been quantified to give a picture of contamination transfer by surface particles (Figure III.4b). As observed for sediments, Co, Cr and Ni are not particularly enriched in RR and SUR systems. In contrast, Cu, Zn and Sb are significantly enriched in RR and SUR systems. Cadmium is also significantly enriched in SUR system while only moderately enriched in RR system. Lead is moderately enriched in RR and SUR systems. Again, Sb presents the highest mean EF in SPM in both RR and SUR systems. Otherwise, two punctual very strong EF values are observed in the RR system for the sample P-DBSI-1A10 at 26 for Cu and 21 for Zn. In the SUR system, extreme values are determined for the sample P-W-118 at 50 for Zn and 31 for Cd. EF determined in SPM of the RR and SUR systems are comparable between both ponds while their EF are different in sediments.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

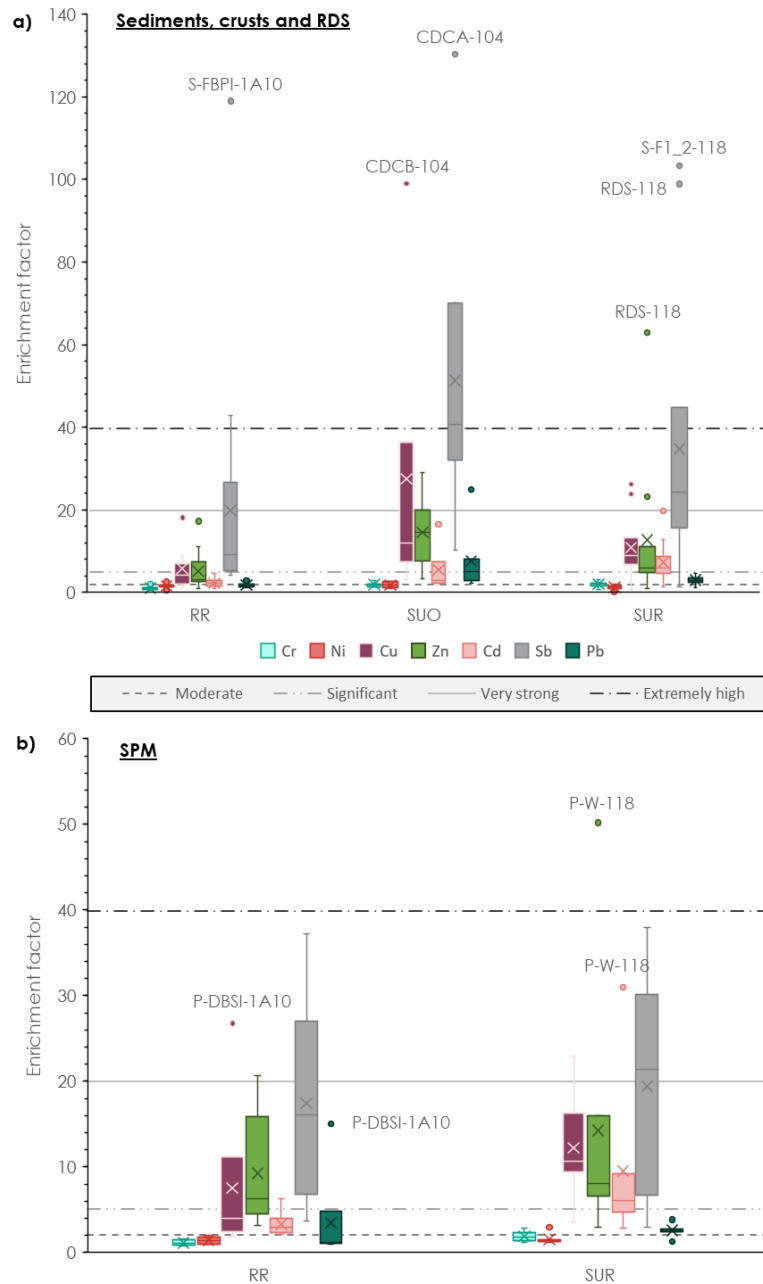


Figure III.4 : Aluminium-normalized enrichment factors for a) sediments, soil, RDS and crusts and b) SPM samples compared to local geochemical background (Froger et al., 2018; Thévenot et al., 2007). Chromium EF are in cyan, Ni in red, Cu in purple, Zn in light green, Cd in pink, Sb in grey and Pb in dark green. Eighteen samples are considered for constructing the box plot in RR system, 7 for SUO system, 10 for SUR system. Six samples are considered for SPM in RR system and 7 in SUR system. The bottom branch of each boxes represents the minimum value, the bottom of the box represents the first quartile, the horizontal line inside the box represents the median value, the cross represents the mean value, the top of the box represents the third quartile, the dots represent extreme values and the top of the branch represents the maximum value for series without extreme values. Horizontal lines indicate the level of enrichment according to the classification of Sutherland, (2000).

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

The Cu/Sb ratio is frequently used in literature to trace the brake pad contamination in areas impacted by road traffic (*e.g.*(Stechmann and Dannecker, 1990)). Indeed, these two elements are mainly present in the manufacture of brake pads (Dong et al., 2017). In our study, the local geochemical background can be estimated at Cu/Sb = 25 (Sb concentration from Froger et al. (2018) and Cu from Thévenot et al. (2017)). In the SUR system, Cu/Sb reach up to 38.8 in S-W-118 (natural pond) and down to 6 in RDS-118 with an average of 12.3 and 8.7 by withdrawing the two samples from natural pond (S-W-118 and S-P-118). SUO system Cu/Sb values are between 5.7 (RDSB-104) and 35.4 (CDCB-104) with an average of 12.2. In RR system the Cu/Sb values are situated between 3.8 (S-FBPI-1A10) and 25.5 (CSD-1A10) with an average of 9.9.

III.3.5.3 Antimony isotopic signature

We used Sb isotope measurements in an attempt to trace the contributions of distinct sources, which could help in determining the transfer pathways of Sb contamination. Figure III.5a and 3b present $\delta^{123}\text{Sb}$ values as a function of $1/[\text{Sb}]$ for solid and liquid samples, respectively.

Antimony isotopic compositions of solid samples measured at the three sampling sites range from $0.02 \pm 0.02 \text{ ‰}$ to $0.22 \pm 0.03 \text{ ‰}$ with an average of $0.07 \pm 0.05 \text{ ‰}$ ($n=25$). No significant variation of the average $\delta^{123}\text{Sb}$ values was observed between the sampling sites ($\delta^{123}\text{Sb}_{\text{SUO}} = 0.06 \pm 0.02 \text{ ‰}$ ($n=7$); $\delta^{123}\text{Sb}_{\text{SUR}} = 0.06 \pm 0.04 \text{ ‰}$ ($n=13$, excluding the two samples of the natural pond); $\delta^{123}\text{Sb}_{\text{RR}} = 0.09 \pm 0.05 \text{ ‰}$ ($n=3$). In average, values observed for the sediments are closer from those reported by Ferrari et al. (2021) for the certified reference material of Austrian RDS (BCR 723, $\delta^{123}\text{Sb} = 0.03 \pm 0.05 \text{ ‰}$) than from both Netherlands incinerator fly ash (BCR -176R, $\delta^{123}\text{Sb} = -0.03 \pm 0.03 \text{ ‰}$) and low-density polyethylene (ERM-EC 680m, $\delta^{123}\text{Sb} = 0.40 \pm 0.03 \text{ ‰}$). Taken individually, road deposit sediment (RDS) samples from the SUO and SUR pond systems, represented in red on the zoom of Figure III.5, present $\delta^{123}\text{Sb}$ values and $1/[\text{Sb}]$ values relatively close from BCR 723 with $\delta^{123}\text{Sb} = 0.07 \pm 0.04 \text{ ‰}$ for RDS-118, $0.08 \pm 0.06 \text{ ‰}$ for RDSA-104 and $0.09 \pm 0.02 \text{ ‰}$ for RDSB-104.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Two samples of the SUR system highlighted in green in Figure III.5a present the highest $\delta^{123}\text{Sb}$ values ($0.18 \pm 0.04 \text{ ‰}$ for S-W-118 and $\delta^{123}\text{Sb} = 0.22 \pm 0.03 \text{ ‰}$ for S-P-118) associated with low Sb concentrations close to the geochemical background (0.51 mg.kg^{-1} and 0.57 mg.kg^{-1}). These samples are interpreted as not directly impacted by road emission as confirmed by lead isotopy data. In SUR system, five sediment samples taken in a 15 cm core sampled every 3 cm in the B3 SUR basin (Figure III.2) show a decreasing concentration in Sb as a function of depth in the core (19.4 mg.kg^{-1} for S-CB3-0_3-118 and 1.35 mg.kg^{-1} for S-CB3-12_15-118) with a concomitant slight increase of $\delta^{123}\text{Sb}$ values from $0.02 \pm 0.02 \text{ ‰}$ to $0.04 \pm 0.06 \text{ ‰}$ for 0 - 9 cm depth and from $0.09 \pm 0.02 \text{ ‰}$ to $0.13 \pm 0.06 \text{ ‰}$ for 9 - 15 cm depth.

For water samples from the RR system, $\delta^{123}\text{Sb}$ ranges from $0.12 \pm 0.03 \text{ ‰}$ to $0.36 \pm 0.02 \text{ ‰}$ with an average of $0.19 \pm 0.09 \text{ ‰}$ ($n=5$). Thus, dissolved Sb has a higher signature particulate Sb (average $\delta^{123}\text{Sb}_{\text{RR}} = 0.09 \pm 0.05 \text{ ‰}$, $n=3$) at this RR pond site. In particular, at the DBSO sampling point, corresponding to a spillway separating the settling and filtration ponds, a strong difference between the $\delta^{123}\text{Sb}$ signatures of the particles and the dissolved phase is observed: $0.03 \pm 0.02 \text{ ‰}$ and $0.36 \pm 0.02 \text{ ‰}$, respectively. This indicate a significant fractionation of Sb isotopes between the dissolved and solid phases at this spot where reducing conditions were observed.

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

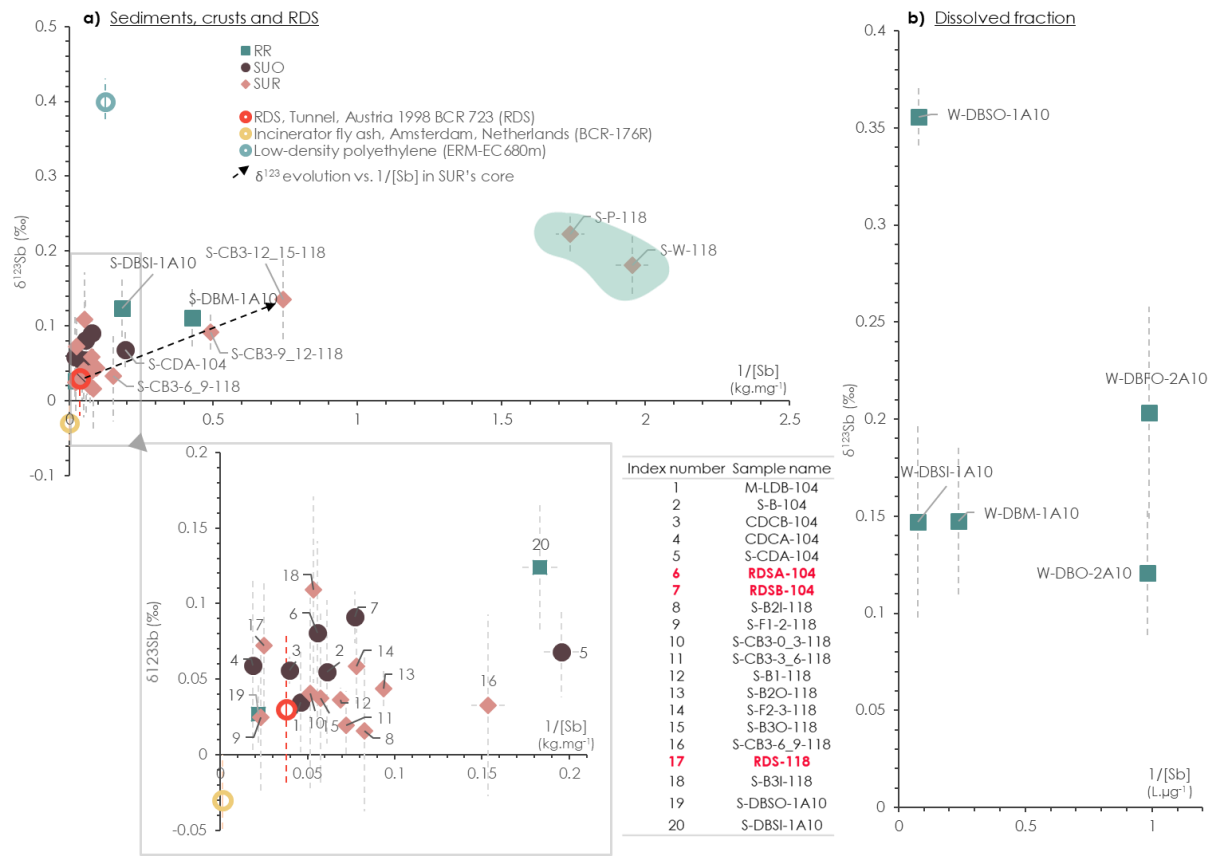


Figure III.5 : $\delta^{123}\text{Sb}$ as a function of $1/[\text{Sb}]$ (Sb concentration in mg.kg^{-1} or $\text{L.}\mu\text{g}^{-1}$) given for (a) sediments, crusts, RDS and (b) water samples (dissolved fractions). Samples from SUR system are represented as pink diamonds; sediments, soils, crusts and RDS from SUO system are represented as dark purple dots; sediments from RR system are represented as blue filled squares and waters as blue contoured squares. $\delta^{123}\text{Sb}$ values from certified reference material published by Ferrari et al. 2021 are also represented: tunnel RDS (BCR 723) in red circle, incinerator fly ash (BCR -176R) in yellow circle and low-density polyethylene (ERM-EC 680m) in blue circle. The supposed local natural signatures are circled by a light blue area and samples from a core situating along the black dotted arrow. RDS sample labels are represented in red in the zoom figure and in the associated table. $\delta^{123}\text{Sb}$ data and Sb concentrations are available in Table A.8 in Table A.3 and Table A.5, respectively.

III.3.5.4 Mineralogical analysis using SEM-EDXS

To study the mineralogy of solid samples in the stormwater ponds, we have performed powder XRD measurements (Figure III.6). The main mineralogical components (>1 %wt) detected are usual geogenic surface minerals such as quartz, calcite and feldspars. At low diffraction angle, the presence of different types of phyllosilicates such as chlorite, illite and

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

kaolinite is observed on the basis of the (001) reflexions, and small amounts of additional dolomite were observed in the SUR system samples. For some samples, a weak reflexion around 8.4 Å indicates the presence of amphibole-type minerals. The morphology, size, type and organization of pond particles bearing metals such as Cu, Cr, Pb have been previously studied in urban contexts (Clozel *et al.*, 2006; El Samrani *et al.*, 2004). but a particular focus on Sb-bearing particles is currently lacking. To fulfil this knowledge gap, a systematic SEM-EDXS study was carried out on the samples with the objectives of (1) documenting the mineralogy of these Sb-enriched samples constituted of both natural and road derived materials at the aggregate scale, and (2) uncovering discrete Sb-bearing phase(s) (Figure III.7).

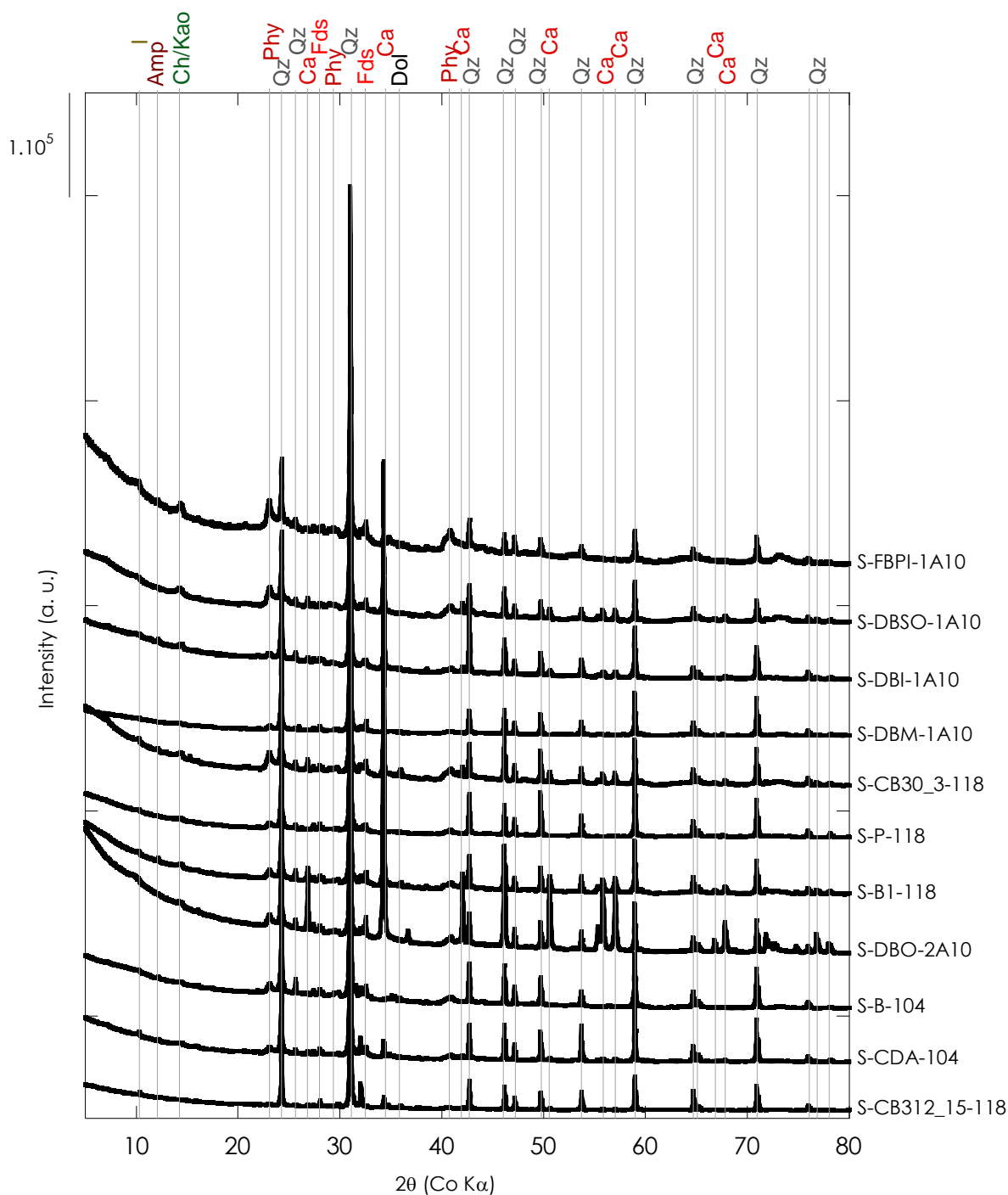


Figure III.6: Powder diffraction data for samples from the recent semi-urban system (SUR), the old semi-urban system (SUO) and the recent rural system (RR) stormwater pond systems. S-FBPI-1A10, S-DBSO-1A10, S-DBI-1A10, S-DBM-1A10, S-DBO-2A10 represent sample from RR system, S-CB30_3-118, S-P-118 and S-BI-118 are from SUR system and S-B-104 and S-CDA-104 were sampled SUO system. Qz - quartz; Ca - Calcite; Phy - phyllosilicates (chl - chlorite; I - illite; kao - kaolinite) - Fds - Feldspars (mainly albite and microcline); Amp - Amphibole

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Depending on the input of local natural particles in the samples, mineral aggregates of varying sizes ($>2 \mu\text{m}$) (Figure III.8) were observed. In particular, in RDS samples, we observed metallic spherules possibly resulting from abrasion of car/road materials (Figure III.9). In general, in all samples, an important number of metallic alloys was observed, *e.g.* particles containing Ti, Cr, Cd, Zn and rare earth elements (REE) (Figure III.10). An important contribution of iron oxyhydroxides/oxides was also observed. Antimony was detected in particles in the three pond systems *via* punctual EDXS analysis using the *L*-emission lines as diagnostic spectral pattern ($L\alpha_1$ 3 604.72 eV, $L\alpha_2$ 3 595.32 eV, $L\beta_1$ 3 843.57 eV, $L\beta_2$ 4 100.78 eV, $L\gamma_1$ 4 347.79 eV and $L\gamma_2$ 3 192 eV). In the RR samples S-DBI-1A10 (Figure III.7a) and S-FBPI-1A10 (Figure III.7b), the analysed Sb-bearing particles showed different chemical compositions depending on the spot where the analysis was performed. Indeed, the presence of Sb is always concomitant with the one of Fe, while Sp1 and Sp6 spots (Figure III.7a) qualitatively show the additional presence of S, Cu and Na. The sample S-FBPI-1A10 (Figure III.7b) shows the presence of Zn and particularly high signals of Sb at discrete submicrometric dots, especially in Sp2 where Sb content is qualitatively higher than Fe. In the sample S-F1_2-118 from the SUR system (Figure III.7c), Sb was also found as submicrometric particles associated with Fe oxyhydroxides/oxides. All S-F1_2-118, punctual EDXS spectra (Sp1, Sp2 and Sp3) and EDXS spectra of areas (Sp4 and Sp5) show roughly the same amount of S, Fe and Cu, but Cr and Ba are also detected. Sp2 spectra, recorded on the spot presenting the higher backscattering intensity, accordingly show the highest Sb signal compared to points Sp1 and Sp3. In SUO system, on sample CDCB-104 (Figure III.7d), the particle containing Sb was also observed as associated with an iron-containing particle (containing also major elements such as Ca (Kinniburgh *et al.*, 1975)). Because the Ca *K*-emission line overlaps with the main *L*-emission line of Sb, the signal is more difficult to distinguish but remains visible, for instance in the Sp1 spectra (Figure III.7d) in which Cu, S and Ba are also detected.

Chapitre III – Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier

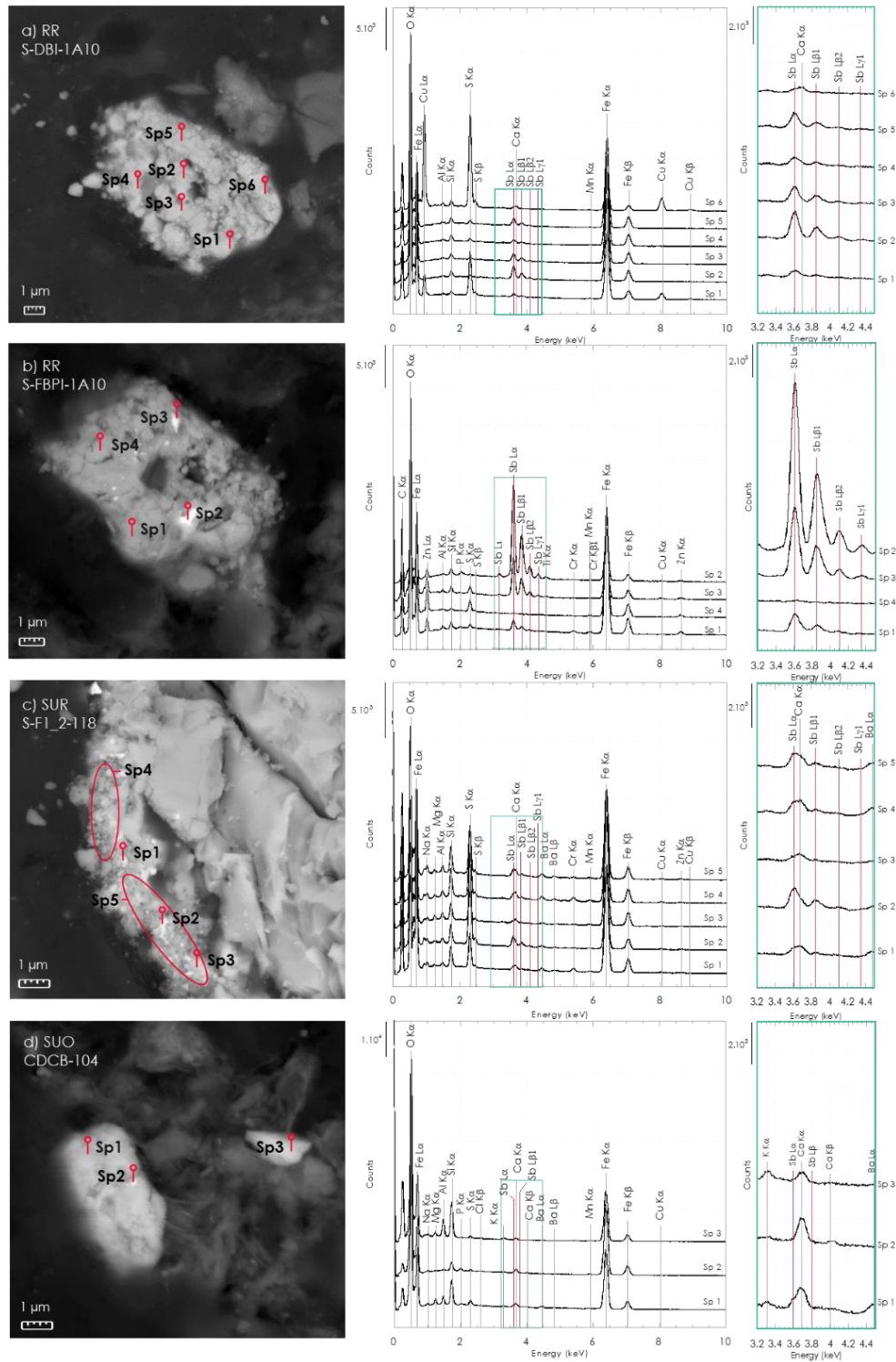


Figure III.7 : SEM images taken in backscattering mode (left), and qualitative EDXS analyses on the right for three samples representative of each highway stormwater pond systems SUR, SUO and RR. A zoom between 3.2 and 4.4 KeV on the X-Ray emission spectra (green rectangle) shows the presence of Sb on the basis of the $L\alpha_1$ to $L\gamma_1$ emission lines. Sediments S-DBI-1A10 (a) and dry sediment S-FBPI-1A10 (b) (RR system) are represented on the first and second lines, dry sediment S-F1_2-118 (c) (SUR system) on the second line and crust CDCB-104 (d) (SUO system) on the bottom line.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

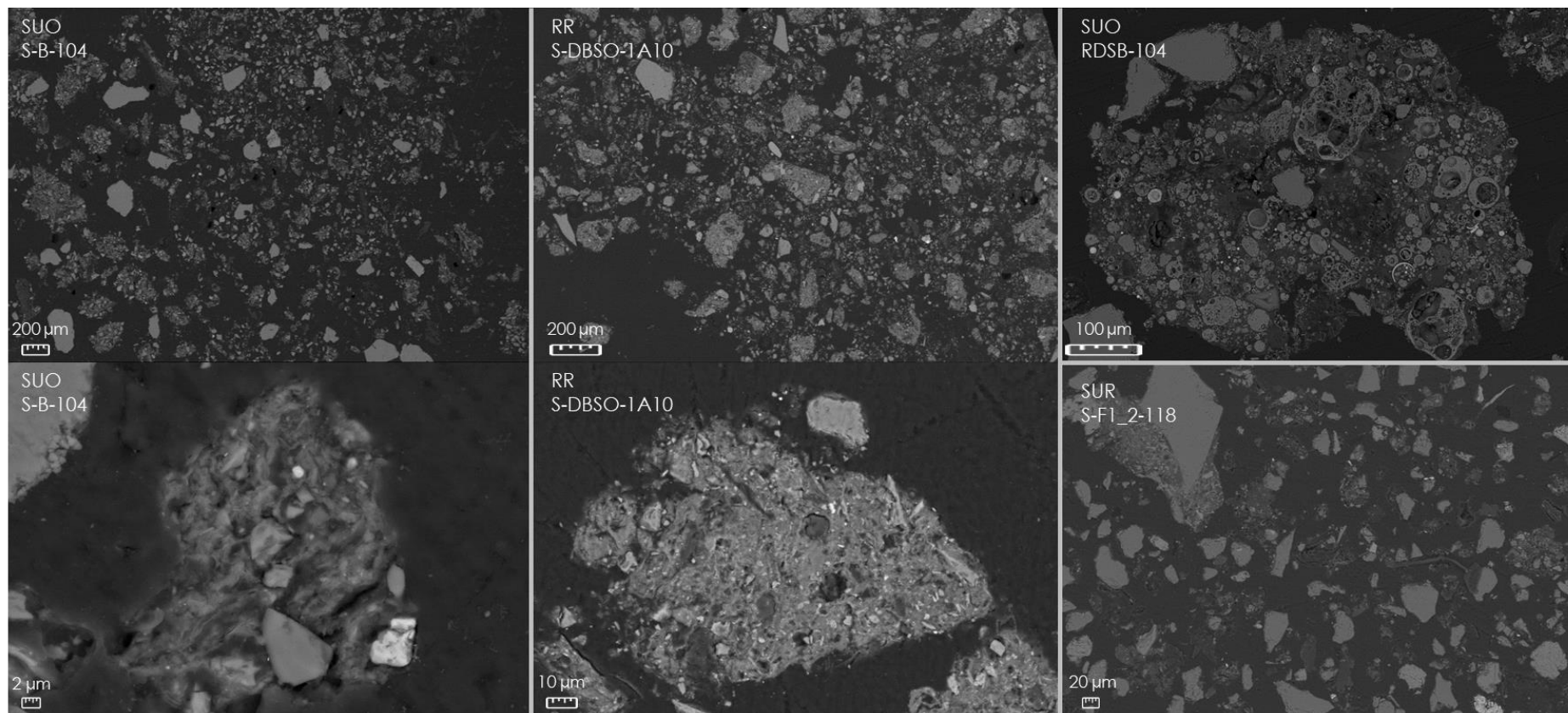


Figure III.8: Selected SEM images in backscattering electron mode of samples from the pond systems SUR, SUO and RR. Aggregates shown were observed in S-B-104, RDSB (SUO), S-DBSO-1A10 (RR) and S-F1_2-118 (SUR).

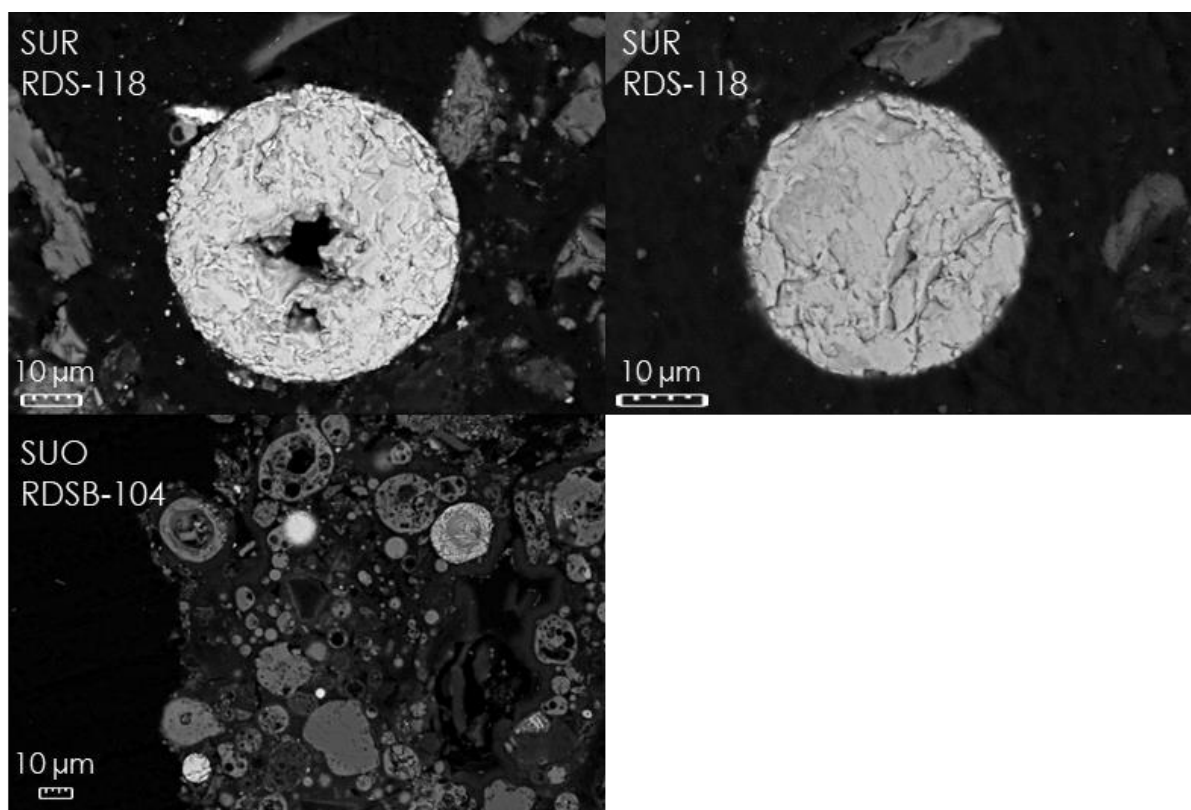


Figure III.9: SEM images in backscattering electron mode of samples from the highway stormwater pond systems SUR and SUO mainly showing metallic spherules

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

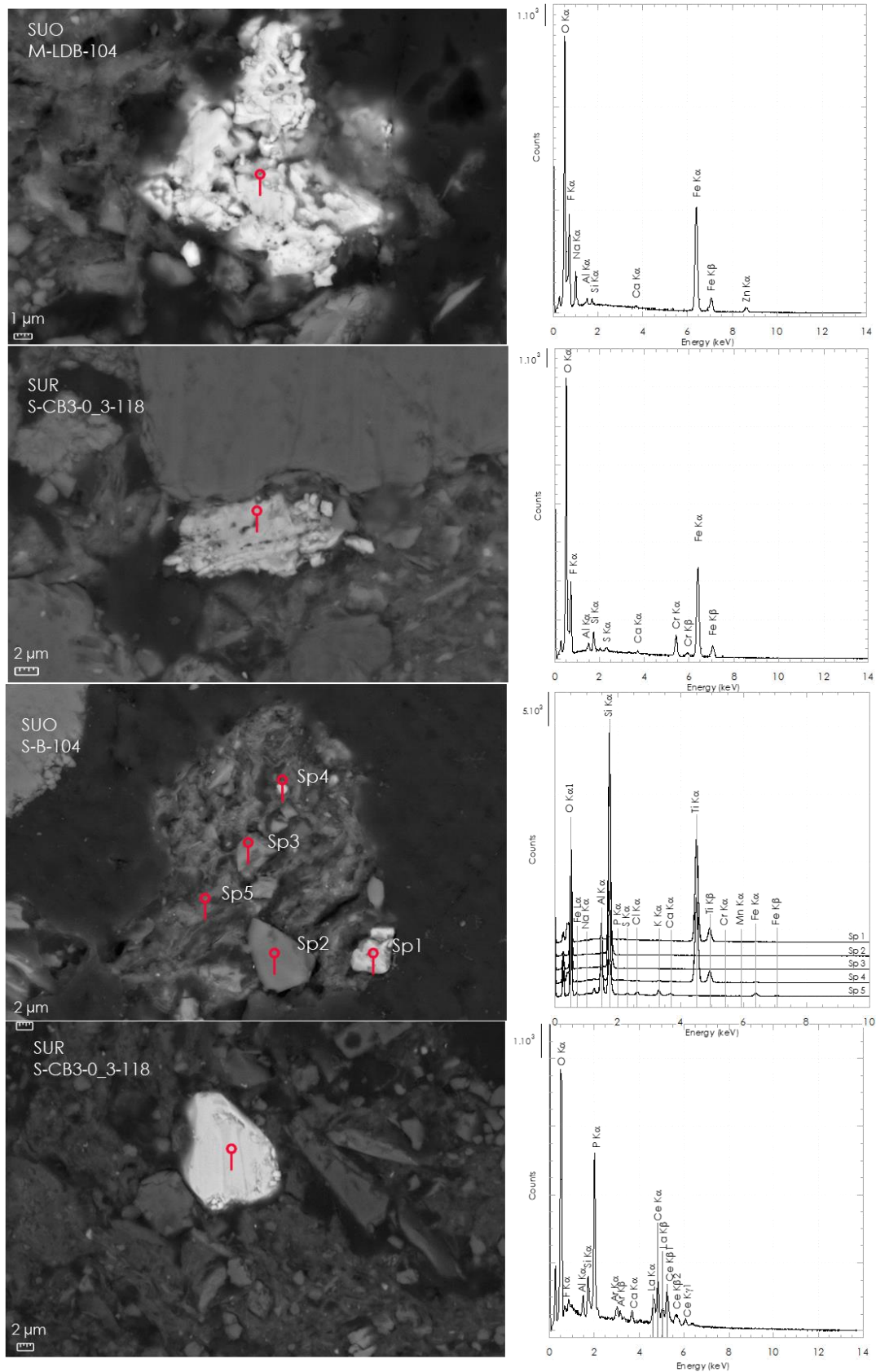


Figure III.10: Example of SEM images in backscattering electron mode with EDXS analyses showing the presence of Fe, Zn, REE, Ti, P, Cr, Mn

III.3.5.5 *Analysis of Sb molecular environment using XANES at the Sb K-edge*

To examine the potential changes of Sb chemical forms along the road-to-pond continuum, X-Ray Absorption Spectroscopy Near Edge Structure (XANES) measurements were performed on the solid samples. Given the large shifts in energy between different types of molecular environments and ligands at the Sb K-edge (typically 4 eV between Sb(V)-O and Sb(III)-O, and 3 eV between Sb(III)-O and Sb(III)-S), XANES measurements classically allow the quantification of the different species in samples of unknown speciation, namely the contributions of Sb(V)-O, Sb(III)-O, and Sb(III)-S (Arsic *et al.*, 2018; Bennett *et al.*, 2017; Burton *et al.*, 2020). Calibrated and normalized XANES data include both samples from the field and selected reference compounds (Figure III.11). The reference compounds selected in which Sb is under the Sb(V)-O form are tripuhyite (FeSbO_4) and ferrihydrite co-precipitated in the presence of dissolved Sb(V). The reference compounds selected in which Sb is under the Sb(III)-O form are ferrihydrite co-precipitated in the presence of dissolved Sb(III) and Sb_2O_3 . Finally, the chosen reference compound representative of the Sb(III)-S molecular environment is amorphous Sb_2S_3 . Additionally, the metallic Sb foil was considered as a Sb(0) metal/alloy reference.

Qualitative examination of XANES spectra (Figure III.11) shows that the maximum of absorption of the "dry" samples is shifted towards the oxidized species with oxygen ligand Sb(V)-O. On the contrary, the "Underwater" samples show maxima shifted towards lower absorption energies and therefore present a non-negligible contribution of reduced Sb species (*e.g.* Sb(III)-O and/or Sb(III)-S).

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

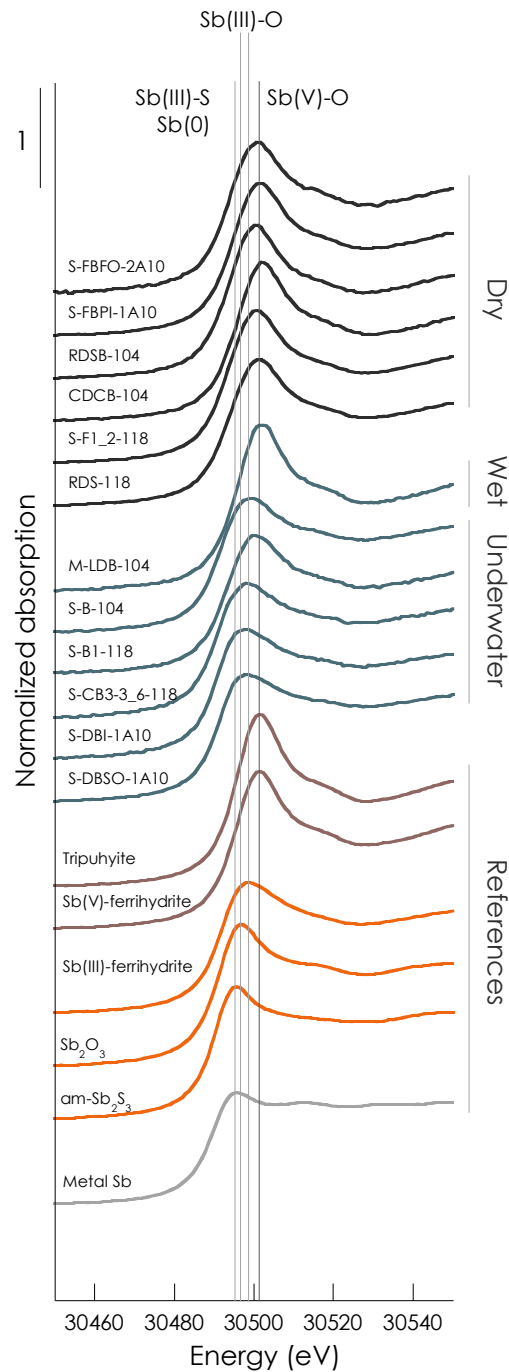


Figure III.11 : Antimony K-edge XANES spectra of dry and wet samples (black), underwater samples (blue) collected in the three studied sites in the Paris region (France), Sb(V)-O references (brown) are tripuhyite (FeSbO_4) and Sb(V) co-precipitated ferrihydrite; Sb(III) references (orange) are Sb(III) co-precipitated ferrihydrite, Sb_2O_3 and amorphous Sb_2S_3 ; Sb(0) is represented by metal Sb (grey). Vertical lines represent the maximum of XANES signal for known chemical environments and ligands, namely Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV), Sb(III)-S (30 496 eV), and Sb(0) (Sb-Sb, 30 496 eV).

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

To quantify the contribution of different oxidation states and ligands in Sb speciation, we proceeded to a Linear combination fitting analysis on the Sb K-edge XANES derivative using three reference samples representative of the system geochemistry, namely Sb(V)-ferrihydrite (Sb(V)-O), Sb(III)-ferrihydrite (Sb(III)-O), and amorphous Sb₂S₃ (Sb(III)-S). Results of LCF are presented on Figure III.12 and in Table III.3. In the dry samples, the Sb(V)-O form dominates although the Sb(III)-O species are present in significant proportions, between 21 % and 48 %, except in CDCB-104 in which only the Sb(V)-O form is detected. Likewise, the "Wet" sample M-LDB-104 contains only Sb(V)-O species. In contrast, in the "underwater" samples, Sb speciation is dominated by the Sb(III)-S species (from 41 % to 80 %). Figure III.12c presents Sb speciation normalized to total Sb concentrations in the samples. Thus, we observe that "Underwater" samples presenting the main Sb(III)-S signature are likely less concentrated in Sb, between 13.9 mg.kg⁻¹ for S-CB3-3_6-118 to 45.3 mg.kg⁻¹ for S-DBSO-1A10 than "Dry" samples presenting concentrations up to 93 mg.kg⁻¹ in the S-FBPI-1A10 sample (Figure III.12c).

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

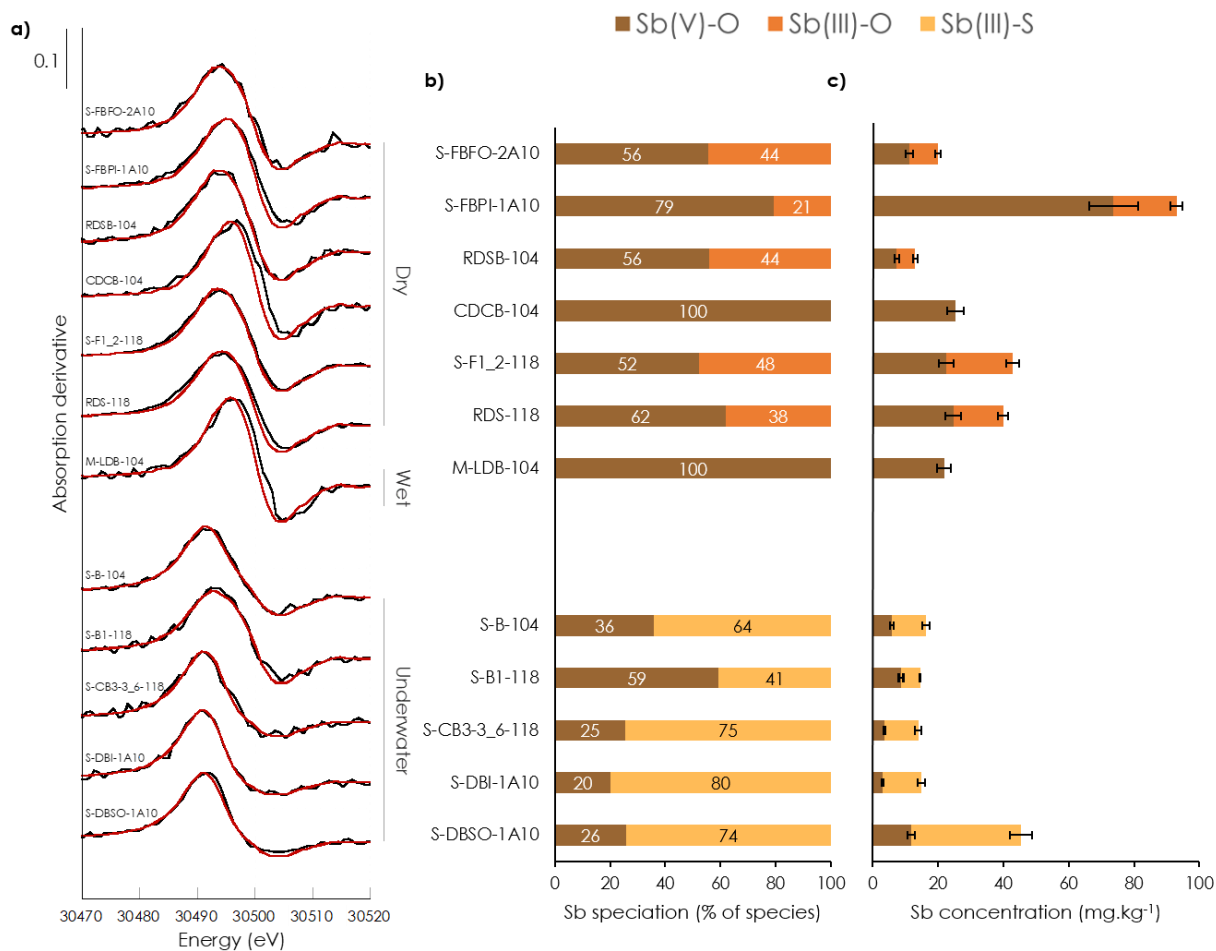


Figure III.12 : (a) First derivative linear combination fitting (experimental data in black and fit in red) (b) proportion of Sb(V)-O species (brown), Sb(III)-O species (orange) and Sb(III)-S species (yellow) normalized to 100 % (more details of the species in supplementary information). (b) Results of LCF normalized (%) to total Sb concentration (mg.kg⁻¹) in the samples. Errors on components determined by LCF are 10 %.

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

Table III.3: Results of the linear combination fitting procedure applied on roadside and underwater samples. Fittings were performed by using 2 components among Fh-Sb(V), Fh-Sb(III) and am-Sb₂S₃. Fitting precision is estimated using reduced chi-square and R-factors. Errors of each component are classically considered to be 10 %

Sample	FhSbV (%)	FhSbIII (%)	am-Sb ₂ S ₃ (%)	χ^2R (.10 ⁻⁵)	R-factor (.10 ⁻²)
S-DBSO-1A10	26	-	74	1.39	1.26
S-DBI-1A10	20	-	80	1.56	1.32
S-CB3-3_6-118	25	-	75	3.37	2.89
S-B1-118	59	-	41	3.23	2.4
S-B-104	36	-	64	1.3	1.07
M-LDB-104	100	-	-	10.4	5.19
RDS-118	62	38	-	3.02	2.04
S-F1_2-118	52	48	-	0.96	0.62
CDCB-104	100	-	-	12.7	6.89
RDSB-104	56	44	-	2.1	1.22
S-FBPI-1A10	79	21	-	3.94	2.38
S-FBFO-2A10	56	44	-	3.88	2.24

III.3.6 Discussion

III.3.6.1 Geochemical parameters as tracers of emission sources in near-road environments

Lead isotopes

The RR rural system presents a wider range of lead isotopic signatures compared to SU systems, with two samples influenced by the leaded gasoline endmember (leaded gasoline banned in January 2000 in France) and other samples which are close to the natural signature (Orge River and Seine River). Because the current gasoline and diesel fuels contain lead only as traces with a high ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (1.1569-1.1894) and a low ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb (2.0613-2.0916) (Gioia *et al.*, 2017; Pulles *et al.*, 2012), the former lead isotopic ratio signature of gasoline (Figure III.3), *i.e.* prior to 2000, can subsequently be used to track the temporal turnover of Pb-bearing particles sources in the pond sediments. Indeed, the detection of a signature similar to the leaded gasoline in sediment samples in RR system suggests that the current input of particles partially derives from old materials impacted by the pre-2000 contamination (*e.g.* recycled asphalt or contaminated road soils). For instance, Dong *et al.* (2017) and Resongles *et al.* (2021), observed lead signatures close to S-DBSI-1A10 and S-DBI-1A10 in atmospheric PM₁₀ particles sampled in London from 2014 to 2018, and

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

interpreted this signature as resulting from re-suspension in the atmosphere of old road dust impacted by earlier use of leaded gasoline (MacKinnon *et al.*, 2011; Walraven *et al.*, 2014).

At the RR site, asphalt is regularly renewed, in particular with reclaimed asphalt, mixing different materials of different origins and ages, which could explain the dispersion of values. Currently, asphalt harbours a signature that varies from one study to another with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1295\text{-}1.1679$ (Jeong *et al.*, 2022) to $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ around 1.17 and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ around 2.093 (Suzuki *et al.*, 2009), which would be compatible with the values observed in RR.

Trace metallic elements

Enrichment factors ranging between 1.7 and 130 are observed in sediments for Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb and Pb, in agreement with previous observations in near road environments. Indeed, abrasion of brake linings are a major source of Cu, Sb, Zn, Pb, Cr and, to a lesser extent, of Ni and Cd (Hjortenkrans *et al.*, 2007; Sörme and Lagerkvist, 2002; Thorpe and Harrison, 2008). Zinc is also used in tires and motorway crash barriers as well as Cd and Cr at a lower level (around 40 000 times less than Zn) (Hjortenkrans *et al.*, 2007; Sörme and Lagerkvist, 2002; Zhang *et al.*, 2004). Cobalt, Zn, Pb, Cr, Ni and Cd, as constituents of car bodies, can be released to the environment by simple rain leaching (Störm and Lagerkvist (2002)). Nevertheless, Cd, Cr and Ni EFs are more limited in sediments and SPM compared to the other contaminants as previously observed by (Hjortenkrans *et al.*, 2007) in road environments.

Here, the higher enrichment factors of Pb in semi-urban systems sediments compared to the rural system is in line with the results of Pb isotopic signatures that indicate a major urban source contribution. Correlations of Sb with Cu concentrations in the solid phase (Figure III.13) points to a potential common source in the three systems related to brake lining. As shown in Figure III.14 Cu/Sb ratios show high variations in brake pads but also in the three pond systems. Contrary to Dong *et al.*, 2017 (Cu/Sb = 27.8), the RDS samples show low Cu/Sb values, ($6 \leq \text{Cu/Sb} \leq 7$). Excluding the SUR natural pond (Cu/Sb ≥ 14.8), the underwater sediments show Cu/Sb values between 5.2 and 10.7, which is well below the values determined for the geochemical background (Cu/Sb = 25). Finally, Cu/Sb ratio might be an interesting geochemical indicator for road traffic contamination but its use as a marker of brake pad source appears limited due to the possible variability of initial Cu/Sb in brake pads on the market (Hjortenkrans *et al.*, 2007). Additionally, Sb and Cu could be emitted by

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

oil leakages containing anti-frictions materials such as tin-based babbit alloys used as dry lubricants in engine bearings in case of oil pump failure, themselves presenting various compositions (Paleu *et al.*, 2016).

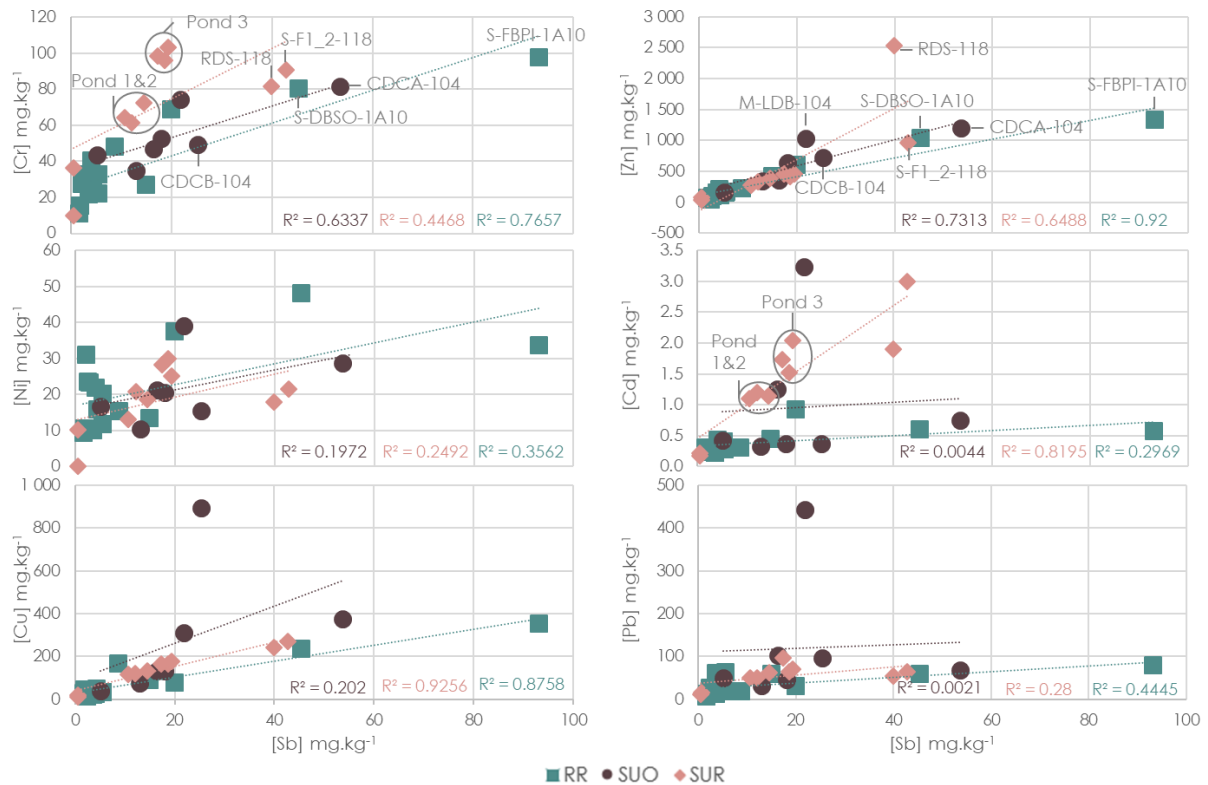


Figure III.13: Concentrations of Cr, Ni, Cu, Zn Cd and Pb (mg.kg^{-1}) as a function of Sb in solid samples (mg.kg^{-1}) from the Recent Rural pond system (RR, blue squares), the Old Semi-Urban pond system (SUO, dark purple dots) and the recent semi-urban pond system (SUR, pink diamonds).

Zinc concentrations in solid samples are positively correlated with Sb (Figure III.13, R^2 of 0.92 and 0.73 for RR and SUO respectively and 0.65 for SUR (0.99 excluding RDS-118)), pointing to a possible common source in road environments. In the SUR system, the RDS sample (RDS-118) might contain a fraction of galvanized steel issued from the sampled surface, explaining its high Zn concentration. As the Zn-Sb correlation is observed both in urban and rural environments, the source of emission is likely due to abrasion of vehicles constituents, including brake pads (Hjortenkrans *et al.*, 2007). Cadmium and Cr presenting higher concentrations in the SUR system compared to RR and SUO systems (Figure III.13) might have a different or an additional source in this particular site compared to the other (Figure III.4). Both Cr and Cd enrichments occurred in the third basin (B3), also connected

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

to the natural pond (Figure III.2), itself hydrologically connected to the overlying Fontainebleau sand aquifer. We thus hypothesize that Cd and Cr could have been emitted by past industrial/urban activities (Avino *et al.*, 2008; Byrne *et al.*, 2017) on the Plateau of Saclay situated upstream or a geogenic source from the Fontainebleau sands aquifer. Otherwise, Cd contaminations have been observed as emitted by cigarette butts thrown into the environment (Moriwaki *et al.*, 2009; Torkashvand *et al.*, 2020).

III.3.6.2 Antimony elemental geochemistry and associated sources

Antimony concentrations in dissolved fractions (0.26 to 13.2 $\mu\text{g.L}^{-1}$) are comparable to the concentrations measured in a stormwater pond in Oxford (0.67 - 8.19 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Kamalakkannan *et al.*, 2004). These values are higher than the ones observed in the Orge River even in the highly urbanized areas (0.23-0.44 $\mu\text{g.L}^{-1}$ at Viry-Châtillon, (Le Pape *et al.*, 2012)). In the SUR natural pond not impacted by traffic runoff, the high dissolved concentration of Sb (12.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) does not reflect the concentrations in the corresponding sediment (0.5 mg.kg^{-1}) and SPM (6.1 mg.kg^{-1}) fractions. Explaining this particular enrichment in dissolved Sb would need further research to determine if it was a punctual anomaly (*e.g.* local contamination of the overlying aquifer) or a permanent input from the Fontainebleau sand aquifer waters (which geochemistry is not yet documented). Our values only exceptionally exceed the European guidelines for Sb concentration in drinking water fixed at 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (directive UE 2020/2184).

A proportional relationship has been demonstrated between Cu and Sb in the road environment and this link would come from the brake pads (Thorpe and Harrison, 2008). If this ratio is constant in the road environment, and different from that of the geochemical background, it is then possible to determine the anthropogenic contribution in the environment studied. Figure III.14 represents Cu/Sb ratios of the collected solid samples as compared to the Cu/Sb ratios listed in the literature. In the literature, brake pads Cu/Sb is 16.5 on average with variations from 3.5 to 29 (Dong *et al.*, 2017; Hjortenkrans *et al.*, 2007; Weckwerth, 2001). The extremes values correspond to independent and branded suppliers in Sweden. In the study of Hjortenkrans *et al.* (2006) focusing on PM_{10} , Cu/Sb are between 4.9 and 15.1 with a median of 5.5. Top soils collected at less than 0.5 m from the road pavement show mean Cu/Sb of 20 (Hjortenkrans *et al.*, 2006) and Cu/Sb ratio of 28 was measured in RDS (Dong *et al.*, 2017).

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

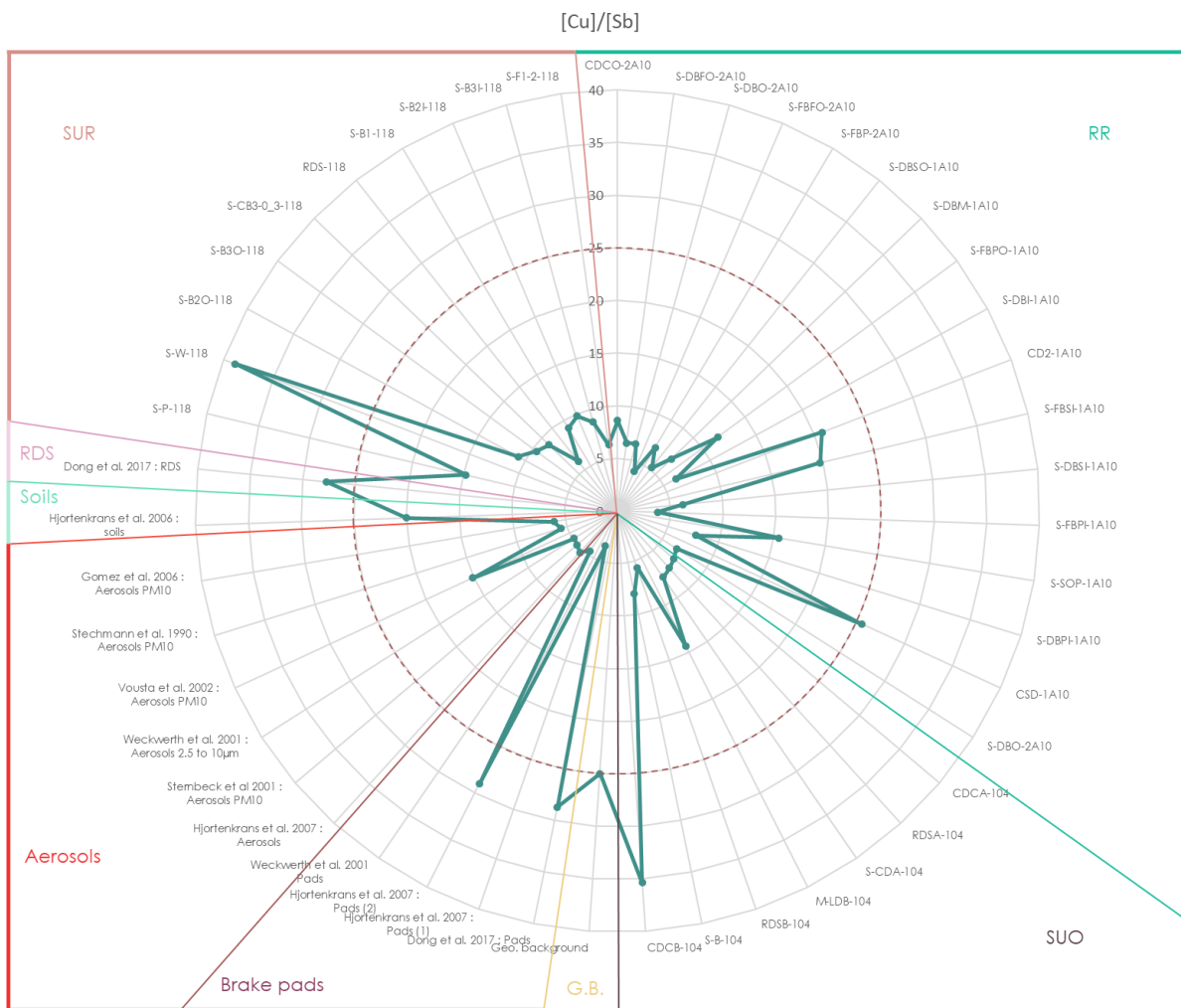


Figure III.14: Cu/Sb concentrations ratio in solid samples from the recent system pond (RR), the old semi-urban system pond (SUO) and the semi-recent system pond (SUR). Literatures values of Cu/Sb are also presented including different **air particulate matters** at different size (aerosols): in road aerosols (Hjortenkrans et al., 2007) - mean Cu/Sb in PM₁₀ of 2 tunnels inlets and outlets in Sweden (Sterneck et al., 2001) - mean value in PM_{2.5} to PM₁₀ in Cologne, Germany (Weckweth et al. 2001) - mean value in PM₁₀ of Thessaloniki, Greece (Vousta et al., 2002) - Cu/Cb in near road traffic area PM_{1.2} in Hamburg, Germany (Stechmann et al., 1990) – mean value in PM₁₀ collected in Argentina (Gomez et al., 2006); Brake pads Cu/Sb values: Hjortenkrans et al., for branded suppliers and independent **brake pads**: metallic pads from Peugeot and Renault cars, and Volkswagen family cars (Weckwert et al., 2001, Dong et al, 2017); **Soils**: top soil samples at less than 0.5 m from road pavement of Sweden cities (Hjortenkrans et al.,2006); **RDS**: RDS from London, England (Dong et al., 2006). The Cu/Sb local **geological background** (G.B.) is also represented and highlighted by the dotted circle at 25 (Froger et al., 2018).

Antimony isotopes could help in determining the transfer pathways of Sb contamination by tracing the contributions of distinct sources (Rouxel *et al.*, 2003). Sb isotopes data have mainly been determined in mine-affected environments and river waters ($\delta^{123}\text{Sb} = -0.06\text{‰}$ to $+0.83\text{‰}$) (Resongles *et al.*, 2015a), in environmental references

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

samples (Ferrari *et al.*, 2021; Rouxel *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021), and in ancient glass materials (Degryse *et al.*, 2015; Dillis *et al.*, 2019; Lobo *et al.*, 2013a). Here, this tool is applied for the first time to road- affected surface environmental samples.

All the solid samples collected in the ponds, including sediments, crusts and soils, present an average $\delta^{123}\text{Sb}$ signature of $0.07 \pm 0.05\text{‰}$ (n=25), which is close to the RDS reference material (BCR-723 (Austria), $\delta^{123}\text{Sb}$ of 0.03‰ , Ferrari *et al.*, 2021). Additionally, the $\delta^{123}\text{Sb}$ signatures of RDS samples measured in this study (Figure III.5) are also close to the BCR-723 signature. The RDS signature could reflect a mean isotopic signature of Sb in brake pads in use in France over the last decennials.

The low concentrated sediment samples in the SUR natural pond ($0.5\text{-}0.6 \text{ mg.kg}^{-1}$) show heavier $\delta^{123}\text{Sb}$ signatures (S-W-118 $0.18 \pm 0.04\text{‰}$ and S-P-118 $0.22 \pm 0.03\text{‰}$) than most of the samples from the stormwater ponds on the same site (Figure III.5). We could thus hypothesize that these samples could trace the local geochemical endmember (Figure III.5, in green), corresponding to the local geochemistry signature or from a different source resulting from the industrial activities of the Saclay plateau located above. Nevertheless, the hypothesis of a local Sb contamination source different from the road is less plausible considering the low concentrations and EF measured in the natural pond. Moreover, $\delta^{123}\text{Sb}$ and the Sb concentration of the core samples vary from the bottom to the top with a heavier signature $\delta^{123}\text{Sb}$ 0.13‰ at the bottom (1.3 mg.kg^{-1}) going down to 0.04‰ at the top sample with a higher concentration (19 mg.kg^{-1}). Considering the local background signature determined as $0.18\text{‰}\text{-}0.22\text{‰}$, this variation could be explained by the higher contribution of geogenic materials in deeper samples.

Albeit global $\delta^{123}\text{Sb}$ signature points towards a close range of values, the local variation observed on some samples could putatively be ascribed to fractionation due to post-depositional process. Indeed, in the RR-2A10 pond, two samples present diverging $\delta^{123}\text{Sb}$ values in the dissolved fraction (W-DBFO-2A10 and W-DBO-2A10) while having the same Sb concentration. DBFO could represent the $\delta^{123}\text{Sb}$ value for input water whereas DBO could represent the equilibrated value after a longer residence time in the pond. This might be due to isotope fractionation in the pond due to specific biogeochemical processes (reduction/oxidation/ligand exchange) occurring within the sediments, potentially attesting of Sb exchanges between the solid phase and the overlying water column. In the RR-1A10 reed-planted pond, particularly interesting observations are made for the samples DBSI, DBM, and DBSO, located from the entrance to the exit of the settling pond, respectively. For

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

DBSI and DBM, dissolved and sediment fractions present similar $\delta^{123}\text{Sb}$ signatures (DBSI, $0.15 \pm 0.05\text{‰}$ dissolved vs. $0.12 \pm 0.04\text{‰}$ solid, and DBM, $0.15 \pm 0.04\text{‰}$ dissolved vs. $0.11 \pm 0.04\text{‰}$ solid) whereas for DBSO they significantly differ ($0.36 \pm 0.02\text{‰}$ dissolved vs. $0.03 \pm 0.02\text{‰}$ solid). We could hypothesize that this particular fractionation at the DBSO site could possibly be a consequence of Sb(V) reduction to Sb(III) under anoxic conditions, and/or to ligand exchange from oxygen to sulfur (Rouxel *et al.*, 2003), which would be supported by the LCF-XANES analysis on this Sb-rich ($45.3 \pm 2.7 \text{ mg.kg}^{-1}$) sample showing an important contribution of reduced Sb (Sb(III)-S = $74 \pm 10 \%$ vs. Sb(V)-O = $26 \pm 10 \%$). A smell of sulfide was also noticed at the DBSO sampling point, indicative of sulfide-producing conditions that might also induce a fractionation of Sb between dissolved and solid fractions due to production of thio-Sb intermediates (Ye *et al.*, 2019). Alternatively, different physico-chemical processes could play a role in Sb isotope fractionation. For instance, preferential adsorption of light Sb isotope has been observed with Sb(V) on alumina due to kinetic effects, leaving heavier Sb isotope in aqueous phase (Zhou *et al.*, 2022).

SEM-EDXS allowed us to observe discrete phases carrying Sb (Figure III.7) directly pointing to the brake pad source. In the three systems Sb was similarly observed on micro-particles with high backscattering signal associated to iron oxides (Figure III.7). In these particles, S, Cu, Zn and Ba are observed in addition to Sb (Figure III.7), as it has already been observed in some brake pads (Ingo *et al.*, 2004). Due to brake friction, the high temperature lead to the oxidation of Sb_2S_3 lubricant and oxidizes Sb_2S_3 into Sb_2O_5 , Sb_2O_3 and/or Sb_2O_4 , depending on the temperature generated by the braking process and the initial composition of brake pads (Cho *et al.*, 2006; Ingo *et al.*, 2004; Martinez and Echeberria, 2016). These Sb oxides would then react with metallic iron included in the brake pad to form iron oxides, metallic Sb, and/or Fe-Sb containing alloys (Martinez and Echeberria, 2016; Matějka *et al.*, 2011). Even if its use will probably tend to decrease since health and environment safety decisions in the USA are leading to a ban of Sb in brake pads (US EPA Copper-Free Brake Initiative), these observations and the nature of phases containing Sb observed by SEM-EDXS strengthen the fact that brake pads are the major present-day source of Sb emission from road traffic. It is important to note that Sb could also be present, even in a large extent, associated with mineral phases at lower concentration, non-detectable with the SEM-EDXS method. To obtain an image of Sb speciation at the scale of the bulk sample, taking also into account the Sb dispersed within

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

other mineralogical phases at trace level, we applied X-ray absorption spectroscopy at the Sb K-edge.

III.3.6.3 *Antimony geochemical reactivity in road impacted surface environments*

Linear combination fits of XANES derivative spectra at the Sb K-edge show that both Sb(V)-O and Sb(III)-O are observed in solids sampled in “dry” oxic conditions (Figure III.11). In a previous study, Sb(III) and Sb(V) with both oxygen and sulphur ligands have been detected in urban road samples such as RDS and aerosols (10 μm and 2.5 μm) (Varrica et al., 2013). In this latter study, the authors interpret their speciation as a result of Sb_2S_3 -containing brake pad abrasion producing Sb oxides (Sb_2O_3 (Sb(III)-O), and Sb_2O_5 (Sb(V)-O) species) as also identified by Matějka et al. (2011). Here, we confirm that, in dust directly produced by road traffic, *i.e.* in the RDS sampled upstream from the studied pond systems, mixed Sb(V)-O/Sb(III)-O oxidation states were observed, which would be in agreement with emissions from brake pads. This tends to indicate, together with SEM-EDXS observations previously discussed, that this source is still active, from direct brake pad abrasion, or from leaching of ancient asphalt surfaces (Dong *et al.*, 2017; Spreadbury *et al.*, 2021).

Antimony speciation is driven by both biotic and abiotic geochemical processes including direct Sb bacterial respiration (Li *et al.*, 2016; Loni *et al.*, 2019) and secondary Sb reduction by reductants produced by bacterial respiration. For instance, antimony(V) reduction can be caused by local production of electron donors such as Fe(II) or sulfides, themselves biogenically produced in anoxic/suboxic conditions by Fe(III)-reducing or sulfide producing bacteria. Fe(III)-oxy(hydro)xides bioreduction induces a release of Fe(II) into the water and a precipitation of secondary Fe(III) bearing minerals (Burton *et al.*, 2020, 2019a). This precipitation may cause the incorporation of Sb(V) species in the neoformed minerals *via* Fe(III) substitution (Hockmann *et al.*, 2021) or Sb(V) reduction to Sb(III) (Kirsch *et al.*, 2008). Sb(V) reduction can also be mediated by reduced organic matter such as humic acids when associated to Fe(II) in solution (Karimian *et al.*, 2019b). In turn, sulfide produced by bacteria can result in Fe-oxy(hydro)xides sulfidation followed by the release of Sb(III) and the subsequent formation of Sb(III)-S species (Hockmann *et al.*, 2020; Ye *et al.*, 2019; Ye and Jing, 2022). Finally, abiotic processes resulting from surface electrons transfer from Fe and Mn oxyhydroxides to Sb(III) species under oxic atmosphere has been shown to occur at both acidic and neutral pH, resulting in Sb(III) oxidation (Belzile *et al.*, 2001).

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

No direct speciation data are currently available on the fate of Sb emitted from road dust contamination when transferred to local surface environments such as soils, sediments and hydrosystems. In the studied pond systems, representative of surface accumulator media, two distinct patterns were discernible. Indeed, solids sampled in oxic "dry" conditions present exclusively oxygen-bound form of Sb, while an additional sulphur-bound form is observed for suboxic underwater samples. This observation would support the hypothesis of local biogeochemical transformations. This is in line with the results of Arsic *et al.* (2018) who observed a significant contribution of Sb(III)-S species (25 % to 60 %) in their experiments of anoxic sediment aged under a water column and with Ye and Jing (2022) showing the preferential immobilisation of Sb by S^0 bacterial reduction through Sb_2S_3 precipitation. Here, we observe an even higher contribution of Sb(III)-S (41 % to 80 %) in the underwater samples. Since Sb_2S_3 is constitutive of brake pads, we cannot exclude that part the measured Sb(III)-S contribution could originate directly from Sb_2S_3 fragments even if its oxidation is mainly expected due to brake friction (Martinez and Echeberria, 2016; Matějka *et al.*, 2011). If produced by local biogeochemical reactions as in the study of Arsic *et al.* (2018), in the present study, questions remain on the actual identity of the Sb(III)-S phases present in our samples. Indeed, such a Sb(III)-S XANES spectral contribution could be the signature of Sb bonding to thiol functional groups of organic matter (OM) (Besold *et al.*, 2019b, 2019a) or Sb(III) association with iron sulfide such as FeS or FeS_2 (Kirch *et al.*, 2008; Hockmann *et al.*, 2020), of amorphous Sb-sulfide as observed elsewhere (Bennett *et al.*, 2017; Besold *et al.*, 2019a; Kulp *et al.*, 2014). Moreover, the presence of sulfide allows the reduction of Sb(V)-O species to Sb(III)-O species and further sulfidation of Sb(III)-O to Sb(III)-S species (Hockmann *et al.*, 2020).

Thioantimonate species have been designated as potential intermediates of these sulfidation reactions having particular consequences on Sb mobility for instance by limiting Sb affinity to iron oxides (Ye *et al.*, 2019, 2021). The presence of minor amounts of such thio-Sb forms, including within the solid phase, could not be excluded since XANES spectra of sorbed thio-Sb at the Sb K-edge should contribute in between the Sb-O and Sb-S species. In the literature, the sulfidation process of particles such as Sb(V)-containing oxyhydroxides has recently been reported to result in an important Sb mobilization towards the aqueous phase, likely resulting in Sb depletion in the solid fraction (Hockmann *et al.*, 2020). Indeed, the concentrations were on average observed as lower in underwater samples compared to the ones sampled on surfaces exposed to air, which would be in line with this process.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Alternatively, this difference of concentration could be due to dilution of Sb inputs by detrital particles accumulating in the basins.

In underwater samples of the present study, no statistically significant contribution from Sb(III)-O species were detected. In contrast, Arsic et al. (2018) have observed this species even under anoxic conditions, and Besold et al. (2019a) also observed an important Sb(III)-O contribution in peatland samples. In this latter study, the authors conclude that the high organic content and/or the particular nature of OM would stabilize the Sb(III)-O form, which could also be the case for Arsic et al. (2018). In their study concerning Fe oxyhydroxides sulfidation experiments, Hockmann et al. (2020) only observed a weak contribution of the Sb(III)-O species in the solids, in particular in their low sulfidic system, which could be related to the fact that only a negligible fraction of antimonite is detected in the aqueous phase.

In the underwater sample S-DBSO-1A10, situated upstream in the RR pond system, the major species are Sb(III)-S ($74 \pm 10\%$) with only $26 \pm 10\%$ of Sb(V)-O, while in the dry sample S-FBPI-1A10, located just after on the same hydrologic pathway but at the open air, our results show $79 \pm 10\%$ of Sb(V)-O and $21 \pm 10\%$ of Sb(III)-O. This means that over a short spatial course, Sb shows significant differences in its redox geochemistry. Thus, this would confirm that Sb speciation is particularly versatile in such surface environments, likely driven by the local redox potential. Indeed, simple changes from anoxic to oxic media result in dramatic changes of Sb oxidation state and coordination chemistry. In addition, the fact that dry sample is more concentrated in Sb than underwater sample would likely support the hypothesis of a Sb transfer, for instance in the dissolved phase, and potentially resulting from release due to Sb sulfidation upstream in the pond as evoked previously. These results raise questions about the properties of mobility of Sb at the liquid/solid interface in stormwater ponds, in particular because water fluctuations often occur in these ponds, due to evaporation associated with long dry periods as well as storm events and management operations.

III.3.7 Conclusion

This study brings information about metal(loid)s contamination trends in both semi-urban and rural stormwater ponds impacted by road traffic emissions. Both types of ponds are contaminated with a cocktail of inorganic contaminants clearly identified as emitted by road traffic (Cu, Zn, Sb and Pb). Additional inorganic contaminants (Cd, Ni and Cr) are

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

particularly observed in urban ponds and are interpreted to originate from anthropogenic urban/industrial activities. The Pb isotope dataset shows that the impact of urban areas is visible even if the sampling sites are not directly connected to urban networks, which reflects a global contamination, likely due to atmospheric particle inputs or to urban particles reemitted by leaching of vehicles during rain events. Antimony is observed to be the most enriched element in both rural and urban highway stormwater ponds exposed to the road traffic source. For the first time, Sb isotope composition ($\delta^{123}\text{Sb}$) of road dust sediments is characterized and shows a homogenous value among the different road-impacted sites. Preliminary data obtained on both solid and dissolved phases at the rural site indicate that $\delta^{123}\text{Sb}$ use as (bio)geochemical tracer should be further studied. Then, we show that Sb is subjected to important modifications of speciation (oxidation state and ligands) in the road-to-pond continuum, and is thus highly sensitive to redox changes at the stormwater pond scale. A perspective of research is to study the geochemical reactivity of Sb upon aging when the contaminated stormwater pond sediments are submitted to long period of dryness. Thus, mobility of Sb from the main Sb-bearing phases should be evaluated. From the results presented here, we posit that the processes leading to speciation and isotopic modifications should be studied in details for a better management of Sb contamination in stormwater pond infrastructures and downstream aquatic environments, and subsequently in urban surface environments exposed to road traffic contaminations.

III.3.8 References

Ahmed F. and Ishiga H. (2006) Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka city, Bangladesh. *Atmospheric Environment* 40, 3835–3844.

Amereih S., Meisel T., Scholger R. and Wegscheider W. (2005) Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS. *J Environ Monit* 7, 1200–1206.

Arsic M., Teasdale P. R., Welsh D. T., Johnston S. G., Burton E. D., Hockmann K. and Bennett W. W. (2018) Diffusive Gradients in Thin Films Reveals Differences in Antimony and Arsenic Mobility in a Contaminated Wetland Sediment during an Oxic-Anoxic Transition. *Environ. Sci. Technol.* 52, 1118–1127.

Avino P., Capannesi G. and Rosada A. (2008) Heavy metal determination in atmospheric particulate matter by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Microchemical Journal* 88, 97–106.

Ayrault S., Roy-Barman M., Le Cloarec M.-F., Priadi C. R., Bonté P. and Göpel C. (2012) Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere* 87, 902–910.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Belzile N., Chen Y.-W. and Wang Z. (2001) Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology* 174, 379–387.

Bennett W. W., Hockmann K., Johnston S. G. and Burton E. D. (2017) Synchrotron X-ray absorption spectroscopy reveals antimony sequestration by reduced sulfur in a freshwater wetland sediment. *Environ. Chem.* 14, 345–349.

Besold J., Eberle A., Noël V., Kujala K., Kumar N., Scheinost A. C., Pacheco J. L., Fendorf S. and Planer-Friedrich B. (2019a) Antimonite Binding to Natural Organic Matter: Spectroscopic Evidence from a Mine Water Impacted Peatland. *Environ. Sci. Technol.* 53, 10792–10802.

Besold J., Kumar N., Scheinost A. C., Lezama Pacheco J., Fendorf S. and Planer-Friedrich B. (2019b) Antimonite Complexation with Thiol and Carboxyl/Phenol Groups of Peat Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 53, 5005–5015.

Biasioli M., Fabietti G., Barberis R. and Ajmone-Marsan F. (2012) An appraisal of soil diffuse contamination in an industrial district in northern Italy. *Chemosphere* 88, 1241–1249.

Burton E. D., Hockmann K., Karimian N. and Johnston S. G. (2019) Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron(III)-reduction and associated secondary mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 245, 278–289.

Burton E., Hockmann K. and Karimian N. (2020) Antimony Sorption to Goethite: Effect of Fe(II)-Catalyzed Recrystallization. *ACS Earth and Space Chemistry* 4(3): 476–487,

Byrne P., Taylor K. G., Hudson-Edwards K. A. and Barrett J. E. S. (2017) Speciation and potential long-term behaviour of chromium in urban sediment particulates. *J Soils Sediments* 17, 2666–2676.

Cerioti G. and Amarasiriwardena D. (2009) A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway. *Microchemical Journal* 91, 85–93.

Chan D. and Stachowiak G. W. (2004) Review of automotive brake friction materials. *Wear* 218, 14.

Cho M. H., Ju J., Kim S. J. and Jang H. (2006) Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb₂S₃, MoS₂) for automotive brake friction materials. *Wear* 260, 855–860.

Clozel B., Ruban V., Durand C. and Conil P. (2006) Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry* 21, 1781–1798.

Davis A. P., Shokouhian M. and Ni S. (2001) Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997–1009.

Degryse P., Lobo L., Shortland A., Vanhaecke F., Blomme A., Painter J., Gimeno D., Eremin K., Greene J., Kirk S. and Walton M. (2015) Isotopic investigation into the raw materials of Late Bronze Age glass making. *Journal of Archaeological Science* 62, 153–160.

Dillis S., Ham-Meert A. V., Leeming P., Shortland A., Gobejishvili G., Abramishvili M. and Degryse P. (2019) Antimony as a raw material in ancient metal and glass making: provenancing Georgian LBA metallic Sb by isotope analysis. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* 0, 1–15.

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

Dong S., Ochoa Gonzalez R., Harrison R. M., Green D., North R., Fowler G. and Weiss D. (2017) Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM₁₀ in London, United Kingdom. *Atmospheric Environment* 165, 88–98.

El Samrani A. G., Lartiges B. S., Ghanbaja J., Yvon J. and Kohler A. (2004) Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Research* 38, 2063–2076.

Emmanuel S. and Erel Y. (2002) Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2517–2527.

Farmer J. G., Eades L. J., Atkins H. and Chamberlain D. F. (2002) Historical Trends in the Lead Isotopic Composition of Archival Sphagnum Mosses from Scotland (1838–2000). *Environ. Sci. Technol.* 36, 152–157.

Ferrari C., Resongles E., Freydier R. and Casiot C. (2021) A single-step purification method for the precise determination of the antimony isotopic composition of environmental, geological and biological samples by HG-MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 36, 776–785.

Froger C., Ayrault S., Evrard O., Monvoisin G., Bordier L., Lefèvre I. and Quantin C. (2018) Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides. *Environ Sci Pollut Res* 25, 28667–28681.

Froger C., Quantin C., Gasperi J., Caupos E., Monvoisin G., Evrard O. and Ayrault S. (2019) Impact of urban pressure on the spatial and temporal dynamics of PAH fluxes in an urban tributary of the Seine River (France). *Chemosphere* 219, 1002–1013.

Haus N., Zimmermann S., Wiegand J. and Sures B. (2007) Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota. *Chemosphere* 66, 619–629.

Helmreich B., Hilliges R., Schriewer A. and Horn H. (2010) Runoff pollutants of a highly trafficked urban road – Correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere* 80, 991–997.

Hjortenkrans D., Bergbäck B. and Häggerud A. (2006) New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments. *Environ Monit Assess* 117, 85–98.

Hjortenkrans D. S. T., Bergbäck B. G. and Häggerud A. V. (2007) Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5224–5230.

Hockmann K., Karimian N., Schlagenhauff S., Planer-Friedrich B. and Burton E. D. (2021) Impact of Antimony(V) on Iron(II)-Catalyzed Ferrihydrite Transformation Pathways: A Novel Mineral Switch for Ferrihydrite Formation. *Environ. Sci. Technol.*

Hockmann K., Planer-Friedrich B., Johnston S. G., Peiffer S. and Burton E. D. (2020) Antimony mobility in sulfidic systems: Coupling with sulfide-induced iron oxide transformations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 282, 276–296.

Hu X., He M., Li S. and Guo X. (2017) The leaching characteristics and changes in the leached layer of antimony-bearing ores from China. *Journal of Geochemical Exploration* 176, 76–84.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Ingo G. M., D'Uffizi M., Falso G., Bultrini G. and Padeletti G. (2004) Thermal and microchemical investigation of automotive brake pad wear residues. *Thermochimica Acta* 418, 61–68.

Johansson C., Norman M. and Burman L. (2009) Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment* 43, 4681–4688.

Johnston S. G., Bennett W. W., Doriean N., Hockmann K., Karimian N. and Burton E. D. (2020) Antimony and arsenic speciation, redox-cycling and contrasting mobility in a mining-impacted river system. *Science of The Total Environment* 710, 136354.

Kamalakkannan R., Zettel V., Goubatchev A., Stead-Dexter K. and Ward N. I. (2004) Chemical (polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metal) levels in contaminated stormwater and sediments from a motorway dry detention pond drainage system. *J. Environ. Monit.* 6, 175–181.

Karimian N., Burton E. D., Johnston S. G., Hockmann K. and Choppala G. (2019) Humic acid impacts antimony partitioning and speciation during iron(II)-induced ferrihydrite transformation. *Science of The Total Environment* 683, 399–410.

Kibblewhite M. G. (2018) Contamination of agricultural soil by urban and peri-urban highways: An overlooked priority? *Environmental Pollution* 242, 1331–1336.

Kinniburgh D. G., Syers J. K. and Jackson M. L. (1975) Specific Adsorption of Trace Amounts of Calcium and Strontium by Hydrous Oxides of Iron and Aluminum. *Soil Science Society of America Journal* 39, 464–470.

Kirsch R., Scheinost A. C., Rossberg A., Banerjee D. and Charlet L. (2008) Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite. *Mineralogical Magazine* 72, 185–189.

Komárek M., Ettler V., Chrastný V. and Mihaljevič M. (2008) Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International* 34, 562–577.

Krachler M., Zheng J., Koerner R., Zdanowicz C., Fisher D. and Shotyk W. (2005) Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *J. Environ. Monit.* 7, 1169–1176.

Kulp T. R., Miller L. G., Braiotta F., Webb S. M., Kocar B. D., Blum J. S. and Oremland R. S. (2014) Microbiological Reduction of Sb(V) in Anoxic Freshwater Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 48, 218–226.

Landrot G. (2018) FASTOSH: a software to process XAFS data for geochemical & environmental applications. In *Goldschmidt*. Boston. p. 1402.

Le Pape P., Ayrault S., Michelot J.-L., Monvoisin G., Noret A. and Quantin C. (2013) Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chemical Geology* 344, 63–72.

Le Pape P., Ayrault S. and Quantin C. (2012) Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473, 99–110.

Lee W. K., Rhee T. H., Kim H. S. and Jang H. (2013) Effects of antimony trisulfide (Sb₂S₃) on sliding friction of automotive brake friction materials. *Met. Mater. Int.* 19, 1101–1107.

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

Li J., Wang Q., Oremland R. S., Kulp T. R., Rensing C. and Wang G. (2016) Microbial Antimony Biogeochemistry: Enzymes, Regulation, and Related Metabolic Pathways. *Appl. Environ. Microbiol.* 82, 5482–5495.

Liu K., Hou S., Wu S., Zhang W., Zou X., Yu J., Song J., Sun X., Huang R., Pang H. and Wang J. (2021) Assessment of heavy metal contamination in the atmospheric deposition during 1950–2016 A.D. from a snow pit at Dome A, East Antarctica. *Environmental Pollution* 268, 115848.

Lobo L., Degryse P., Shortland A., Eremin K. and Vanhaecke F. (2013) Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. *J. Anal. At. Spectrom.* 29, 58–64.

Loni P. C., Wu M., Wang W., Wang H., Ma L., Liu C., Song Y. and H Tuovinen O. (2019) Mechanism of microbial dissolution and oxidation of antimony in stibnite under ambient conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 121561.

Martinez A. M. and Echeberria J. (2016) Towards a better understanding of the reaction between metal powders and the solid lubricant Sb₂S₃ in a low-metallic brake pad at high temperature. *Wear* 348–349, 27–42.

Matějka V., Lu Y., Matějková P., Smetana B., Kukutschová J., Vaculík M., Tomášek V., Zlá S. and Fan Y. (2011) Possible stibnite transformation at the friction surface of the semi-metallic friction composites designed for car brake linings. *Applied Surface Science* 258, 1862–1868.

Michel FM, Ehm L, Antao SM, Lee PL, Chupas PJ, Liu G, Strongin DR, Schoonen MAA, Phillips BL and Parise JB, 2007, The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science* 316(5832): 1726–1729, DOI: 10.1126/science.1142525.

Monna F., Lancelot J., Croudace I. W., Cundy A. B. and Lewis J. T. (1997) Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277–2286.

Moriwaki H., Kitajima S. and Katahira K. (2009) Waste on the roadside, 'poi-sute' waste: Its distribution and elution potential of pollutants into environment. *Waste Management* 29, 1192–1197.

Napier F., D'Arcy B. and Jefferies C. (2008) A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment. *Desalination* 226, 143–150.

Nielsen K., Kalmykova Y., Strömvall A.-M., Baun A. and Eriksson E. (2015) Particle phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater — Using humic acid and iron nano-sized colloids as test particles. *Science of The Total Environment* 532, 103–111.

Paleu V., Georgescu S., Baciú C., Istrate B. and Baciú E. R. (2016) Preliminary experimental research on friction characteristics of a thick gravitational casted babbitt layer on steel substrate. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 147, 012028.

Perron M. A. C. and Pick F. R. (2020) Water quality effects on dragonfly and damselfly nymph communities: A comparison of urban and natural ponds. *Environmental Pollution* 263, 114472.

III.3 - Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds

Priadi C., Bourgeault A., Ayrault S., Gourlay-Francé C., Tusseau-Vuillemin M.-H., Bonté P. and Mouchel J.-M. (2011) Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *J. Environ. Monit.* 13, 1470–1479.

Resongles E., Casiot C., Freydier R., Le Gall M. and Elbaz-Poulichet F. (2015a) Variation of dissolved and particulate metal(loid) (As, Cd, Pb, Sb, Tl, Zn) concentrations under varying discharge during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River (France). *Journal of Geochemical Exploration* 158, 132–142.

Resongles E., Dietze V., Green D. C., Harrison R. M., Ochoa-Gonzalez R., Tremper A. H. and Weiss D. J. (2021) Strong evidence for the continued contribution of lead deposited during the 20th century to the atmospheric environment in London of today. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118, e2102791118.

Resongles E., Freydier R., Casiot C., Viers J., Chmeleff J. and Elbaz-Poulichet F. (2015b) Antimony isotopic composition in river waters affected by ancient mining activity. *Talanta* 144, 851–861.

Rouxel O., Ludden J. and Fouquet Y. (2003) Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 200, 25–40.

Salma I. and Maenhaut W. (2006) Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution* 143, 479–488.

Schwertmann U. and Cornell R. M. (2000) *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition | Wiley. Wiley.com.

Sörme L. and Lagerkvist R. (2002) Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of The Total Environment* 298, 131–145.

Spreadbury C. J., Clavier K. A., Lin A. M. and Townsend T. G. (2021) A critical analysis of leaching and environmental risk assessment for reclaimed asphalt pavement management. *Science of The Total Environment* 775, 145741.

Stachel B., Holthuis J.-U., Schulz W., Seitz W., Weber W. H., Tegge K.-T. and Dobner I. (2010) Treatment Techniques and Analysis of Stormwater Run-off from Roads in Hamburg, Germany. In *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies* (eds. D. Fatta-Kassinos, K. Bester, and K. Kümmerer). *Environmental Pollution*. Springer Netherlands, Dordrecht. pp. 445–461.

Stechmann H and Dannecker W, 1990, Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. *Journal of Aerosol Science* 21: S287–S290, DOI: 10.1016/0021-8502(90)90240-X.

Sun G., Wu Y., Feng X., Wu X., Li X., Deng Q., Wang F. and Fu X. (2021) Precise analysis of antimony isotopic composition in geochemical materials by MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 582, 120459.

Sutherland R. A. (2000) Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611–627.

Suzuki K., Yabuki T. and Ono Y. (2009) Roadside *Rhododendron pulchrum* leaves as bioindicators of heavy metal pollution in traffic areas of Okayama, Japan. *Environ Monit Assess* 149, 133–141.

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

Thévenot D. R., Moilleron R., Lestel L., Gromaire M.-C., Rocher V., Cambier P., Bonté P., Colin J.-L., de Pontevès C. and Meybeck M. (2007) Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment* 375, 180–203.

Thorpe A. and Harrison R. M. (2008) Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of The Total Environment* 400, 270–282.

Torkashvand J., Farzadkia M., Sobhi H. R. and Esrafil A. (2020) Littered cigarette butt as a well-known hazardous waste: A comprehensive systematic review. *Journal of Hazardous Materials* 383, 121242.

Turner A. and Filella M. (2020) Antimony in paints and enamels of everyday items. *Science of The Total Environment* 713, 136588.

Varrica D., Bardelli F., Dongarrà G. and Tamburo E. (2013) Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. *Atmospheric Environment* 64, 18–24.

Von Uexküll O., Skerfving S., Doyle R. and Braungart M. (2005) Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production* 13, 19–31.

Wang D., Mathur R., Zheng Y., Qiu K. and Wu H. (2021) Redox-controlled antimony isotope fractionation in the epithermal system: New insights from a multiple metal stable isotopic combination study of the Zhaxikang Sb–Pb–Zn–Ag deposit in Southern Tibet. *Chemical Geology* 584, 120541.

Wang Q., Zhang Q., Wu Y. and Wang X. C. (2017) Physicochemical conditions and properties of particles in urban runoff and rivers: Implications for runoff pollution. *Chemosphere* 173, 318–325.

Watkins R., Weiss D., Dubbin W., Peel K., Coles B. and Arnold T. (2006) Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 639–646.

Weckwerth G. (2001) Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment* 35, 5525–5536.

Ye L., Chen H. and Jing C. (2019) Sulfate-Reducing Bacteria Mobilize Adsorbed Antimonate by Thioantimonate Formation. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 418–422.

Ye L. and Jing C. (2022) Iron(III) reducing bacteria immobilise antimonite by respiring elemental sulfur. *Geochem. Persp. Lett.* 21, 37–41.

Ye L., Zhong W., Zhang M. and Jing C. (2021) New Mobilization Pathway of Antimonite: Thiolation and Oxidation by Dissimilatory Metal-Reducing Bacteria via Elemental Sulfur Respiration. *Environ. Sci. Technol.*

Zhang H., Lombi E., Smolders E. and McGrath S. (2004) Kinetics of Zn Release in Soils and Prediction of Zn Concentration in Plants Using Diffusive Gradients in Thin Films. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3608–3613.

Zhou W., Zhou A., Wen B., Liu P., Zhu Z., Finckel Z. and Zhou J. (2022) Antimony isotope fractionation during adsorption on aluminum oxides. *Journal of Hazardous Materials* 429, 128317.

III.4 VIEILLISSEMENT D'ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS DANS LES BASSINS

Dans les bassins, les sédiments sont soumis à des modifications de conditions hydrologiques, d'oxygénation et d'apports de particules, liés aux événements pluvieux ou aux variations saisonnières (Marsalek and Marsalek, 1997; Walaszek *et al.*, 2018) ayant un impact sur les paramètres physicochimiques. Par exemple, le gradient de température saisonnier influe sur l'oxygène dissous (baisse de taux d'oxygène dissous avec la baisse de la température) (Antonopoulos and Gianniou, 2003; Butcher and Covington, 1995). Le salage des routes et l'apport d'espèces chimiques telle que NaCl augmentant la mobilité des métaux dans les sols (Acosta *et al.*, 2011) et la baisse de la hauteur de la colonne d'eau en période sèche influe sur les conceptions rédox dans le sédiment (conditions oxiques, anoxiques, suboxiques) (Wan *et al.*, 2013). Comme nous l'avons démontré précédemment, Sb affiche une hétérogénéité de formes chimiques dans les bassins autoroutiers échantillonnés, notamment fonction des conditions rédox du sédiment (sous eau ou à l'air libre). Cette variabilité conduit à s'interroger sur la façon dont les formes chimiques peuvent changer dans ces milieux, mais aussi sur la cinétique de réduction des échantillons lorsqu'ils se retrouvent sous eau. Par conséquent, il nous semble pertinent d'étudier l'impact du vieillissement de ces sédiments sous eau afin de déterminer si la spéciation de Sb dans les sédiments évolue sur le long terme. Comme démontré dans une étude dans laquelle des sols sont dopés avec des solutions de Sb(III) et Sb(V), il est possible que les espèces de Sb n'évoluent plus en conditions redox stables dans le sédiment et indépendamment de la forme initiale d'ajout (Han *et al.*, 2021). Ci-dessous sont présentés les résultats d'expériences préliminaires de vieillissement réalisées sur des sédiments prélevés dans les bassins de rétention. Ces expériences apportent des premiers éléments de compréhension sur la conséquence du vieillissement des sédiments en conditions suboxiques/anoxiques sur la chimie de l'antimoine.

III.4.1 Démarche

Les résultats de spéciation solide de deux échantillons prélevés dans les bassins SUR et SUO vont être détaillés dans cette partie.

Le 23 janvier 2020, une carotte de sédiments (S-CB3-118) a été prélevée dans le bassin 3 du système SUR (Orsay) en conservant une colonne d'eau au-dessus de la carotte afin d'éviter l'exposition du sédiment à l'air. Celle-ci a été conservée au réfrigérateur à 4°C

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

pendant 1 mois avant le prélèvement d'une fraction (environ 10 g) des différents niveaux de la carotte, le reste de la carotte est mélangé pour former un échantillon moyen. Les différents niveaux ont été étudiés séparément (voir article de ce chapitre). L'échantillon S-CB3-118 représente ainsi le mélange de l'intégralité de la carotte sans distinction de profondeur. Une fraction de cet échantillon S-CB3-118 a été séchée en anoxie immédiatement après l'ouverture de la carotte, tandis qu'une fraction humide a été placée, humide mais sans colonne d'eau, en atmosphère anoxique et a vieilli pendant 11 mois à température ambiante en BAG avant séchage.

Le 13 février 2020, dans le bassin SUO Marcoussis B, 2 flacons de 2 L ont été remplis de sédiment et complétés avec une colonne d'eau du bassin et placés au réfrigérateur. Un pot de 250 mL a également été prélevé sur le même point et placé au réfrigérateur. Six jours après le prélèvement, un aliquote de 30 g environ de sédiment humide a été prélevé hors BAG dans le pot de 250 mL et placé en BAG pour séchage au dessiccateur. Le contenu des deux flacons de 2 L a été tamisé à 2 mm hors BAG et par voie humide en utilisant l'eau prélevée sur le site, ceci afin de retirer les branchages et autres végétaux présents dans l'échantillon. Le sédiment tamisé par voie humide a été transféré de nouveau dans les flacons de 2 L et les flacons ont été complétés avec l'eau initialement prélevée avec le sédiment. Ces flacons ont été stockés en chambre froide à 4°C pendant 16 mois avant qu'une aliquote de toute la hauteur du sédiment soit prélevée dans un des flacons hors BAG à l'aide d'un tube en plastique et séchée en anoxie (Figure III.15).

III.4 - Vieillissement d'échantillons prélevés dans les bassins

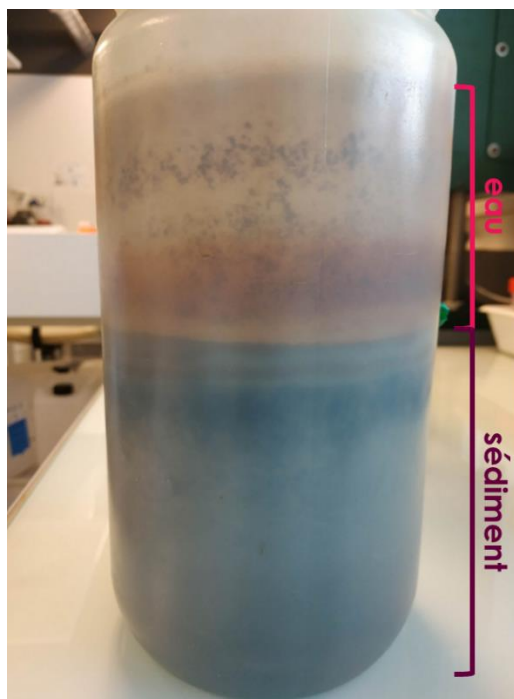


Figure III.15: Flacon de 2 L contenant le sédiment SUO Marcoussis B avec colonne d'eau en surface après tamisage du sédiment à 2 mm et vieilli 16 mois à 4°C

Les échantillons, S-CB3-118 1 mois (S-CB3-118 1m), 11 mois (S-CB3-118 11m) et S-B-104 (séché 6 jours après le prélèvement) et S-B-104 16 mois (S-B-104 16m) ont été analysés par ICP-MS après digestion totale pour en déterminer la concentration en antimoine et autres éléments. Ils ont également été analysés au seuil K de l'antimoine au synchrotron SOLEIL pour déterminer la spéciation de Sb. Des spectres XANES ont été obtenus sur ces échantillons à faibles concentrations ($<20 \text{ mg.kg}^{-1}$). Le logiciel Athena (Ravel and Newville, 2005) a été utilisé pour les ajustements par combinaisons linéaires (LCF) des dérivées premières des spectres XANES comme présenté précédemment dans ce chapitre. Des ferrihydrites co-précipitées avec Sb(III), Sb(V) et Sb_2S_3 amorphe ont été utilisées comme références pour ces analyses par combinaisons linéaires.

III.4.2 Résultats

Les concentrations en antimoine ont été déterminées après séchage des échantillons à $16,3 \pm 1,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour l'échantillon S-B-104 et de $6,38 \pm 0,75 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour l'échantillon S-CB3-118 1m.

Du fait de la faible concentration en antimoine dans les échantillons ($<20 \text{ mg.kg}^{-1}$), les spectres XANES présentent un bruit important et les résultats des combinaisons linéaires

Chapitre III - Devenir de la contamination à l'antimoine générée par le trafic routier - Un focus sur la géochimie et la spéciation du Sb dans les bassins d'eaux pluviales

affichent des valeurs élevées de R-Factor (minimum de $1,15 \cdot 10^{-2}$) et de χ^2 réduit (χ^2_R ; $1,42 \cdot 10^{-5}$), témoignant d'un ajustement (fit) imparfait. L'analyse de l'échantillon S-B-104 indique la présence majoritaire d'espèces Sb(III) avec 66 ± 3 % de Sb(III)-S. Des espèces oxydées de Sb sont également présentes dans cet échantillon avec une fraction de 34 ± 4 % d'espèces Sb(V)-O (Figure III.16 et Tableau III.4). Après 16 mois de vieillissement, cette fraction augmente à 42 ± 4 %, ce qui est à peu près équivalent en considérant les barres d'erreur.

Pour l'échantillon S-CB3-118, l'analyse indique une conservation de la spéciation entre l'aliquote prélevée à 1 mois et celle à 11 mois avec respectivement 27 ± 6 % et 28 ± 10 % de Sb(V)-O et 72 ± 9 % et 69 ± 14 % de Sb(III)-S. Ainsi, dans le cas de ces échantillons où l'antimoine est déjà réduit, peu d'évolution est observée.

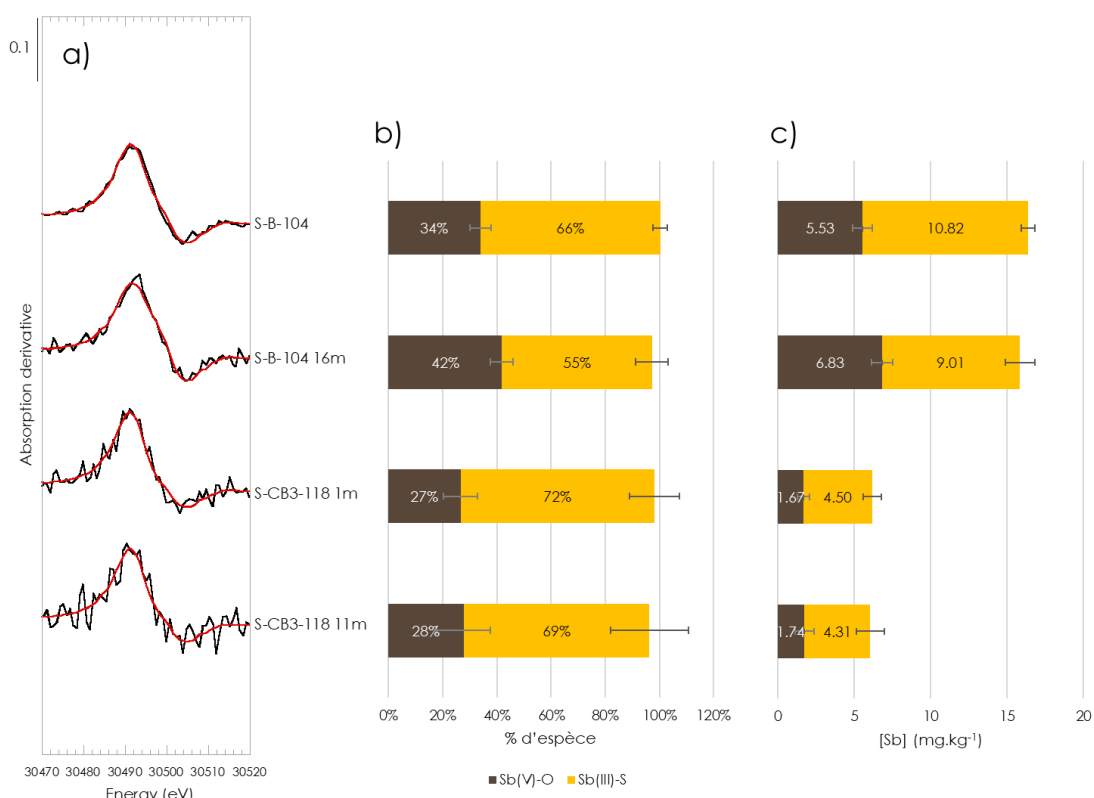


Figure III.16 : (a) Résultats des combinaisons linéaires appliquées à XANES 1^{ère} dérivée (données expérimentales en noir et ajustement en rouge) des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique ; (b) Résultats normalisés de LCF montrant le pourcentage de chaque composante et (c) pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.

III.4 - Vieillessement d'échantillons prélevés dans les bassins

Tableau III.4: Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires des spectres XANES sur les échantillons issus du bassin SUO S-B-104 sur une fraction séchée en boîte à gants juste après prélèvement et une fraction vieillie en flacon à 4°C pendant 16 mois (sédiment + colonne d'eau du bassin) et SUR S-CB3-118 gardé 1 mois à 4°C avec colonne d'eau du bassin sur le dessus et séché en boîte à gants et fraction vieillie 11 mois et séchée en BAG. Pourcentage de chaque espèce et erreur associée, Chi² réduit et R-factor associés de la LCF sur les dérivées 1ères

Echantillons	Sb(V)-O (%)	Sb(III)-S (%)	Total (%)	R-Factor (.10⁻²)	reduced-chi² (.10⁻⁵)
S-B-104	34(4)	66(3)	103	1,59	1,95
S-B-104 16m	42(4)	55(6)	97	3,71	4,64
S-CB3-118 1m	27(6)	72(9)	98	3,12	3,94
S-CB3-118 11m	28(10)	69(14)	96	1,15	1,42

III.4.3 Conclusion de l'étude de vieillissement

La part d'espèces Sb(V)-O de S-CB3-118 et S-B-104 n'évoluent pas, ou très peu, après plusieurs mois de vieillissement en conditions anoxiques. Dans le cas de l'échantillon S-B-104, le bassin n'ayant jamais été curée, nous pouvons faire l'hypothèse que les espèces de Sb sont donc à l'équilibre expliquant la stabilité de la spéciation dans le sédiment malgré les conditions de stockage hors BAG. Ces résultats mettent ainsi en exergue une stabilité des espèces rédox de Sb au sein du sédiment lorsque les conditions ne sont pas modifiées. Néanmoins, des études impliquant plus de répliquats, que ce soit des répliquats de vieillissement d'un même échantillon ou de différents points, sont nécessaires pour confirmer ces observations.

III.5 CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de valider l'utilisation des bassins de rétention comme milieux accumulateurs de la contamination routière à l'antimoine. Une source de Sb mise en évidence dans notre étude est la source « plaquettes de freins », comme le montrent les observations de particules très probablement issues de l'abrasion des plaquettes de freins au MEB-EDX (car contenant Ba, Cu ou S en plus de Sb). L'analyse de $\delta^{123}\text{Sb}$ dans les sédiments des 3 système pointe vers une moyenne $0,07 \pm 0,05 \text{ ‰}$ interprétée comme une signature routière.

L'enrichissement en isotope lourd observé dans l'eau comparé au sédiment sur un même point de prélèvement indique que $\delta^{123}\text{Sb}$ pourrait être utilisé comme un marqueur des processus biogéochimiques impliqués dans les bassins, en l'occurrence des processus de réduction et de sulfuration de Sb.

Les données de spéciation solide indiquent que les échantillons se trouvant en surface en condition oxygène (sans colonne d'eau) sont composés à parts égales d'espèces Sb(V)-O et Sb(III)-O. En milieu suboxygène (sous colonne d'eau), des espèces Sb(V)-O persistent. Cependant, l'espèce principale de Sb est Sb(III)-S, indiquant des processus de sulfuration ou la présence de Sb_2S_3 originaire des plaquettes de freins. L'existence de processus de production de sulfures dans l'échantillon S-DBSO-1A10 est également suggérée par la présence d'une forte odeur de soufre, et une fraction très élevée (74 %) de Sb(III)-S. Cette hypothèse est soutenue par l'absence d'espèces Sb(III)-S dans les échantillons prélevés en dehors de l'eau.

L'étude des spectres EXAFS au seuil K de Sb donne potentiellement plus de détails sur l'environnement moléculaire de Sb et notamment sur l'identité de ses phases porteuses. Ces spectres ont bien été mesurés sur les sédiments de bassins, mais seuls certains sont suffisamment informatifs pour mieux renseigner la spéciation, notamment en raison d'un faible rapport signal/bruit ($5 < [\text{Sb}] < 100 \text{ mg.kg}^{-1}$). Au premier ordre, l'EXAFS permet par exemple de confirmer de manière forte la spéciation Sb(III)-S mesurée en XANES dans certains échantillons prélevés en conditions réductrices, notamment via la détection sans équivoque de premiers voisins à une distance Sb-S caractéristique plus longue que Sb-O (*e.g.* Figure III.17). De plus, des spectres EXAFS sur certains échantillons prélevés à l'air

III.5 - Conclusion

présentant des formes de Sb avec ligand oxygène, présentent des signatures de seconds voisins qui semblent caractéristiques de certaines phases porteuses de Sb dilué, comme les oxyhydroxides de fer.

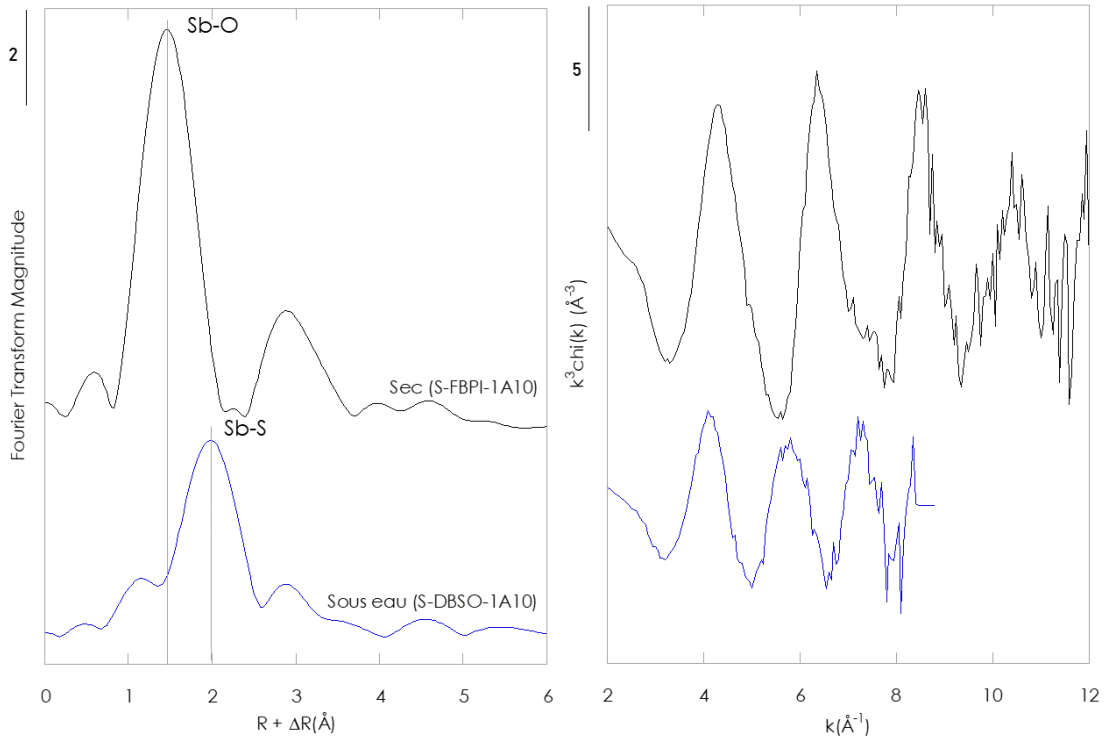


Figure III.17 : Transformées de fourrier (à gauche) et spectres EXAFS pondérés k^3 (à droite) au seuil k de l'antimoine, d'échantillons prélevés dans le bassin RR sens 1 à l'air libre (S-FBPI-1A10, [Sb] 93 mg.kg⁻¹) et sous eau (S-DBSO-1A10, [Sb] 45,3 mg.kg⁻¹)

Les analyses sur des prélèvements terrain ponctuels ne permettent pas de prendre en compte la totalité des processus pouvant modifier les conditions physico-chimiques des sédiments dans les bassins car ils représentent une photographie du système géochimique à un instant t . En effet, l'étude à grande échelle de paramètres tels que les changements de hauteur d'eau dans les bassins, les passages de milieux oxygènes à anoxiques ou encore l'impact du salage des routes en hiver, nécessite de procéder à de nombreuses campagnes d'échantillonnage ciblées, faisant intervenir de nombreuses contraintes expérimentales. Dans ce cadre, une autre possibilité pour étudier ces paramètres est de se placer dans ces conditions artificiellement en laboratoire, en réalisant des expériences en conditions contrôlées, pour isoler ces processus et évaluer leur impact sur la mobilité de l'antimoine.

Chapitre IV

Vieillissement de sédiment en conditions contrôlées

III.5 - Conclusion

Chapitre IV - VIEILLISSEMENT DE SEDIMENT EN CONDITIONS CONTROLEES

IV.1 INTRODUCTION

Le chapitre précédent a permis, entre autre, de mettre en évidence la complexité et les hétérogénéités de spéciation de Sb dans le continuum route - bassins de rétention des eaux routières. De plus, les premières données d'isotopie de l'antimoine semblent indiquer pour certains échantillons l'existence d'un fractionnement entre sédiments et colonne d'eau avec une signature plus lourde dans l'eau par rapport au sédiment pour un même point de prélèvement.

Dans les milieux de type bassins autoroutiers, l'antimoine est possiblement émis directement sous forme particulaire (fragments de plaquettes de freins, comme observé au MEB-EDX dans le chapitre précédent) ou alors une partie de Sb pourrait également être transportée jusqu'aux bassins en phase dissoute par lixiviation de ces particules porteuses émises par le trafic, puis s'associer ensuite aux phases minérales (*e.g.* sorption/incorporation dans des phases secondaires telles que les oxyhydroxides de fer) présentes lors de la décantation/enfouissement des particules dans les bassins.

De même que pour la forme d'apport de Sb (particulaire, dissous), les détails mécanistiques de changement de spéciation (changements de ligands) et les (bio)processus impliqués n'ont pas été directement étudiés dans l'étude terrain décrite dans le chapitre précédent car dans ces conditions naturelles et en contexte de prélèvements ponctuels, il est difficile de comprendre le contrôle des paramètres physico-chimiques, et d'étudier l'évolution des échantillons sur un temps long. Ainsi, les processus microbiologiques, l'impact des changements physicochimiques (pH, oxygène, salage en hiver) mais aussi la présence d'eau ou non dans les bassins sont des paramètres dont l'influence peut être étudiée indépendamment en laboratoire pour mieux comprendre *in fine* la dynamique de transfert de Sb dans les environnements routiers.

Dans ce chapitre sont présentés les résultats d'une expérience d'incubation de sédiments de bassins autoroutiers afin de mieux comprendre la dynamique (bio)géochimique de l'antimoine lors de changements physico-chimiques du milieu. Dans ces expériences, nous avons choisi d'introduire Sb sous forme de Sb(V) dissous ou sous forme co-précipité avec un oxyhydroxyde de fer mal cristallisé, la ferrihydrite, et d'étudier les conditions

oxique/anoxique, faible hauteur de colonne d'eau, et flush d'eau salée pour mimer les conséquences d'un salage hivernal des routes. Les résultats présentés ici sont pour partie préliminaires et sont à dessein décrits au premier ordre. Un travail plus approfondi, notamment concernant le traitement et l'analyse des données sera nécessaire dans le futur pour extraire un maximum d'information et bien définir l'impact des conclusions de l'expérience vis-à-vis de la littérature sur la question.

IV.2 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Les méthodes de préparation des incubateurs, les durées et conditions d'incubation et les méthodes de traitement des résultats sont indiquées en détails dans le Chapitre II Matériel et méthodes.

Afin de faciliter la compréhension des données, **nous présenterons les données par type d'incubation (Témoins, DSb, DSbLW, FhSb, et FhSbS) en milieu oxique puis anoxique.** Les résultats seront décrits pour chaque type d'incubation dans le même ordre (aspect visuel des et paramètres physico-chimiques, bilans de masse élémentaires, spéciations solide et liquide de Sb et isotopie de Sb dans le cas de DSbOx et DSbAnox). La spéciation solide sera décrite en analysant les spectres XANES et les données seront appuyées par l'analyse préliminaire des spectres EXAFS dont les résultats sont indiqués en Annexes. Une discussion rapide des résultats est présentée pour chaque type d'incubation puis une conclusion/discussion globale est présentée en fin de chapitre.

IV.2.1 W_{Ox} et W_{Anox} : témoins oxiques et anoxiques

Les expériences témoins correspondent à des incubations de sédiments de bassin tamisés à sec après séchage en anoxie en boîte à gant (3 g) avec une couverture d'eau ultra-pure dégazée (30 mL). Le sédiment n'est pas stérilisé.

IV.2.1.1 *Aspect visuel et paramètres physico-chimiques*

En conditions anoxiques, peu de changements sont visibles à l'œil nu sur les témoins entre les pas de temps 1 et 210 jours (Figure IV.1). A t₁, des particules en suspension sont encore visibles. Elles semblent avoir complètement sédimenté à t₇. A 210 jours, une structure organique (biofilm) fine de la même couleur que le sédiment est observée à sa surface.

IV.2 - Résultats et interprétations

En conditions oxiques, au bout de 7 jours, les particules en suspension visibles à t1 semblent avoir complètement sédimenté (Figure IV.1). Un biofilm orangé se développe à la surface du sédiment et de l'eau au bout de 28 jours d'incubation et n'est plus visible à 59 jours. Un autre biofilm, de couleur verte, est présent à 89 jours (Figure IV.2). A 210 jours d'incubation (t210), le niveau de la colonne d'eau a fortement baissé par évaporation (il reste moins de 10 mL), une plante est visible à la surface du sédiment et des taches vertes sont observables sur et dans le sédiment contre les parois en verre.

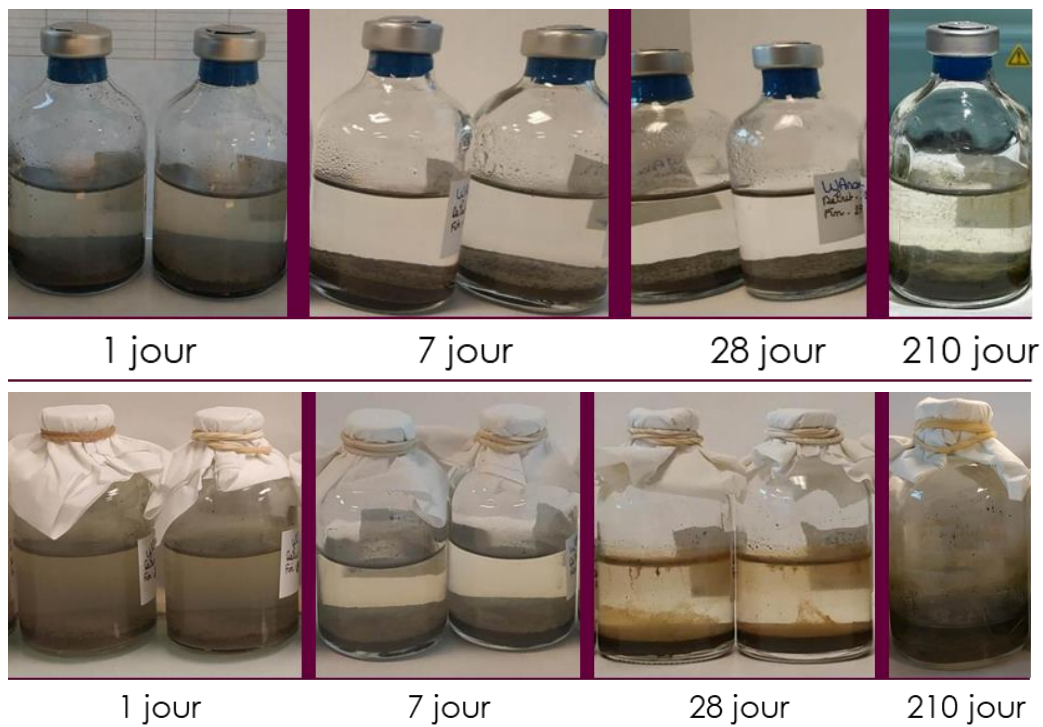


Figure IV.1 : Photographies des incubations témoins en milieu anoxique (haut) et en milieu oxique (bas) au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours (t210)

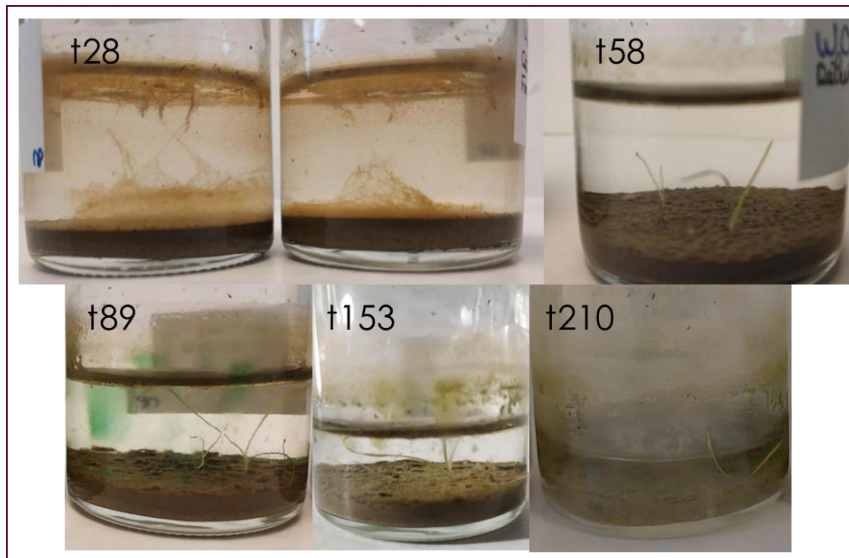


Figure IV.2 : Photographies des incubations des témoins en milieu oxique à 28, 58, 89, 153 et 210 jours montrant l'apparition de différents types de structures organiques et la présence de plantes entre t58 et t210.

Dans les incubateurs d'une même condition (oxique ou anoxique), le pH reste relativement stable entre t1 et t210 dans la colonne d'eau et varie légèrement après mélange de l'eau avec le sédiment pour produire l'eau par la suite appelée « interstitielle » (7,2 à 7,9 en oxique et 6,4 à 7 en milieu anoxique) (Tableau IV.1). Avec une moyenne de 6,8, le pH des incubations en milieu anoxique est plus bas qu'en milieu oxique (moyenne de 7,5). En **milieu oxique**, la conductivité augmente dans un premier temps jusqu'à 595 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à t7 puis baisse dans un second temps jusqu'à 353 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à t28. En **milieu anoxique**, la conductivité augmente plus lentement qu'en milieu oxique et atteint son maximum à t28 à 675 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pour référentiel, la conductivité mesurée dans les eaux de la Seine prélevées entre décembre 2008 et juillet 2009 dans les travaux de Priadi *et al.* (2012) varient entre 490 et 668 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ (Priadi *et al.*, 2012) et celle mesurée dans le bassin Marcoussis A lors du prélèvement du sédiment était à 569 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Le taux d'oxygène en milieu oxique à t1 est de 77 % et augmente jusqu'à 88 % à t28. Le taux d'oxygène reste inférieur à 15 % dans les incubations anoxiques (voir détail de la mesure dans le Chapitre II) (Tableau IV.1).

IV.2 - Résultats et interprétations

Tableau IV.1 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs. Le « pH Haut colonne » d'eau ainsi que la conductivité et O₂ sont mesurés sans perturbation du milieu. Le « pH après mélange » correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau.

Code Duplicatas	pH Haut colonne	Conductivité (μS.cm ⁻¹)	O ₂	pH bas colonne Après mélange
WOx-1-T1	7.3	131	77%	7.9
WOx-1-T7	7.1	595	77%	7.2
WOx-1-T28	7.7	353	88%	7.6
WOx-T210				7.4

Code Duplicatas	pH Haut colonne	Conductivité (μS.cm ⁻¹)	O ₂	pH bas colonne Après mélange
WAnox-1-T1	6.6	125	<15%	6.9
WAnox-1-T7	6.6	278	<15%	6.9
WAnox-1-T28	6.3	675	<15%	7
WAnox-T210	6.3			6.4

IV.2.1.2 Bilan de masse

L'aluminium, le fer, le potassium et le calcium sont les éléments les plus abondants dans les sédiments en accord avec la composition observée par DRX en Figure A.1 et Figure A.2 (quartz, argiles, calcite).

Les masses en éléments à chaque pas de temps et dans chaque fraction (sédimentaire, eau (dissoute et interstitielle)) ont été calculées afin d'observer les transferts entre le sédiment et la colonne d'eau. Les masses ont été ramenées en pourcentage eau-sédiment dans les témoins oxiques (Figure IV.3) et anoxiques (Figure IV.4). Le calcium n'a pas été déterminé dans le sédiment t210 en milieu oxique et t28 et t210 en anoxique. Le potassium n'a pas été déterminé à t210 dans le sédiment en milieu anoxique. Les données en milligrammes sont indiquées dans les Tableau IV.2 et Tableau IV.3.

En milieu oxique, l'élément le plus relargué est Ca avec 4 mg (17 % de Ca total) à t7 dans la colonne d'eau. Le manganèse (Mn) et strontium (Sr) sont également relargués, en faibles quantités, dans l'eau à t7 (30 μg, 6 % de Mn total et 10 μg, 5 % de Sr total). Le sodium (Na) et le molybdène (Mo) sont présents en masses constantes dans la colonne d'eau représentant 5 à 7 % de la masse totale de Na et 6 à 12 % de la masse totale de Mo. Les concentrations en Sb de t1 à t28 (Tableau A.18 et Tableau A.19) sont inférieures à la limite de potabilité de l'eau (10 μg.L⁻¹). A t210, la concentration en Sb dans la hauteur de colonne d'eau restante (~10 mL) est de 36,8 μg.L⁻¹ donc supérieure à la limite de potabilité de l'eau. Néanmoins, le bilan de masse de Sb et Fe n'indique de relargage significatif dans l'eau et restent dans le sédiment.

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

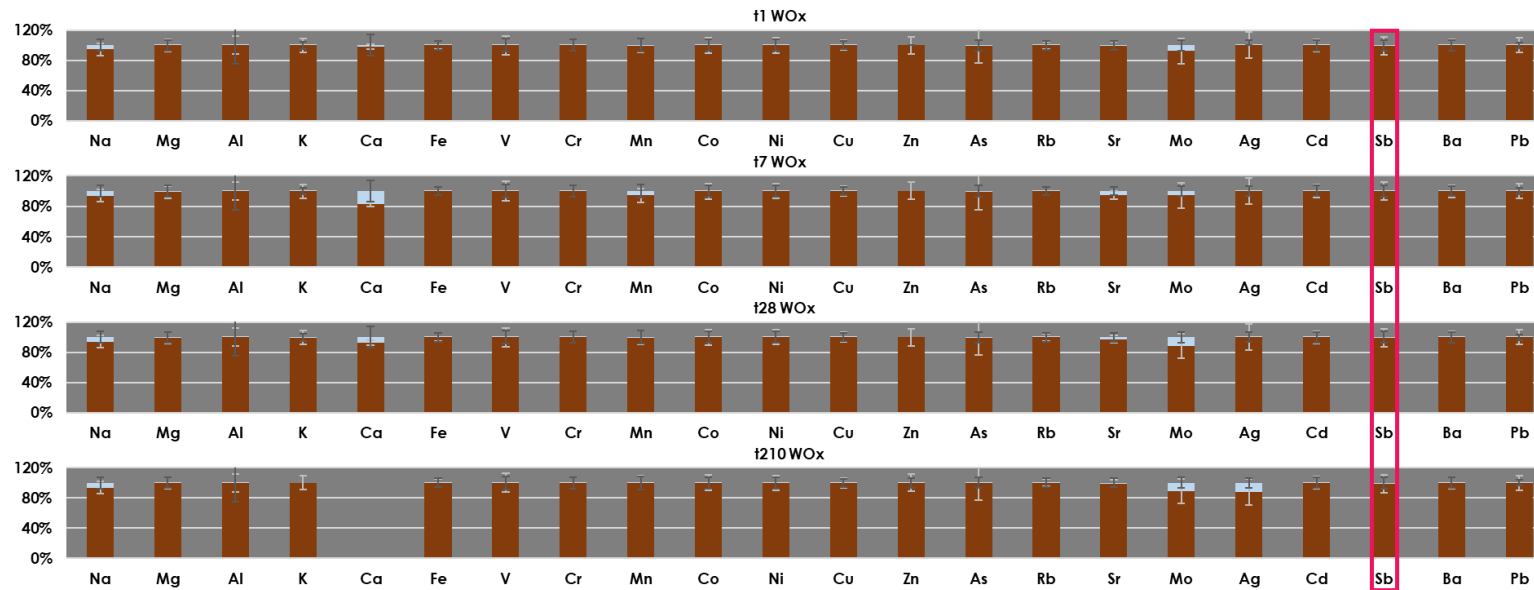


Figure IV.3 : Pourcentage de la fraction présente dans le sédiment (marron) et dans l'eau (fraction dissoute + eau interstitielle, bleu clair) WOx. A t28, la concentration en calcium (Ca) n'a pas pu être déterminée dans le sédiment.

Tableau IV.2 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau des témoins oxiques (WOx) à t1, t7, t28 et t210

		mg																					
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
				(10 ⁻³)		(10 ⁻²)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁷)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)	
Eau	t1	0.5	0.02	6	0.07	0.5	0.2	1	0.2	2	1	10	0.6	<2	2	3	1	4	0.03	5	2	0.7	2
	t7	0.6	0.1	6	0.1	4	4	0.2	0.3	30	5	10	0.5	<2	4	2	10	3	0.1	5	0.6	4	0.9
	t28	0.6	0.08	5	0.1	2	1	0.5	0.2	3	2	9	0.7	<2	2	3	5	6	0.02	4	1	2	0.6
	t210	0.6	0.02	0.7	ND	0.6	0.1	0.3	1	0.02	2	20	5	9	0.2	1	1	6	11	8	4	0.7	0.5
Sédiment	t1	10	10	113	32	24	65	0.2	0.2	0.6	0.02	0.06	0.2	0.8	0.03	0.2	0.2	5	8	1	0.03	0.8	0.2
	t7	10	9	106	32	21	60	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	8	1	0.02	0.8	0.3
	t28	10	10	116	33	24	67	0.2	0.2	0.5	0.02	0.06	0.2	0.8	0.03	0.2	0.2	5	9	1	0.03	0.9	0.3
	t210	8	8	85	28	ND	54	0.2	0.2	0.5	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	8	1	0.02	0.8	0.2

ND = Non Déterminé ; LQ : Limite de quantification

IV.2 - Résultats et interprétations

En conditions anoxiques, nous mesurons des masses en Ca d'environ 0,6 mg (t1) à 4-5 (t210 et t28 respectivement) mg dans l'eau. Contrairement aux conditions oxiqes, la fraction de Ca dans la colonne d'eau ne diminue pas entre t28 et t210. Mn et Sr sont également légèrement relargués dans l'eau à hauteur de 8 % de Mn total et 7 % de Sr total avec un décalage par rapport aux conditions oxiqes (t28 contre t7). Comme en milieu oxiqes, Mo est présent en masse constante entre t1 et t210 (9 %-14 %). En conditions anoxiques, Sb et Fe ne sont pas relargués du sédiment à la colonne d'eau. Les concentrations en Sb de t1 à t210 (Tableau A.18 et Tableau A.19) sont inférieures à la limite de potabilité de l'eau ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Le strontium et manganèse peuvent être présents en traces dans la calcite (Paquette and Reeder, 1995) et sont probablement relargués suite à la dissolution du minéral présent dans les sédiments (diffractogrammes Figure A.2 et Figure A.1). En effet la réflexion de Bragg principale de la calcite diminue au cours du temps, ce qui est particulièrement visible entre les diffractogrammes à t7 et t28 jours. La dissolution de la calcite génère des ions Ca^{2+} et hydrogénocarbonates dont l'apport en solution pourrait être à l'origine de cette augmentation de la conductivité. Au global, quelqes soient les conditions, oxiqes ou anoxiques, Sb et Fe restent dans la fraction sédimentaire et ne sont pas relargués. Cette observation rejoint celle d'Arsic *et al.* (2018) qui n'ont pas observé d'augmentation de la concentration en Fe ou Sb dans la colonne d'eau de leurs contrôles d'incubation de sédiment naturel d'une zone humide contaminée à l'antimoine par un site minier (15600 mg.kg^{-1} de fer, 270 mg.kg^{-1} d'antimoine).

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

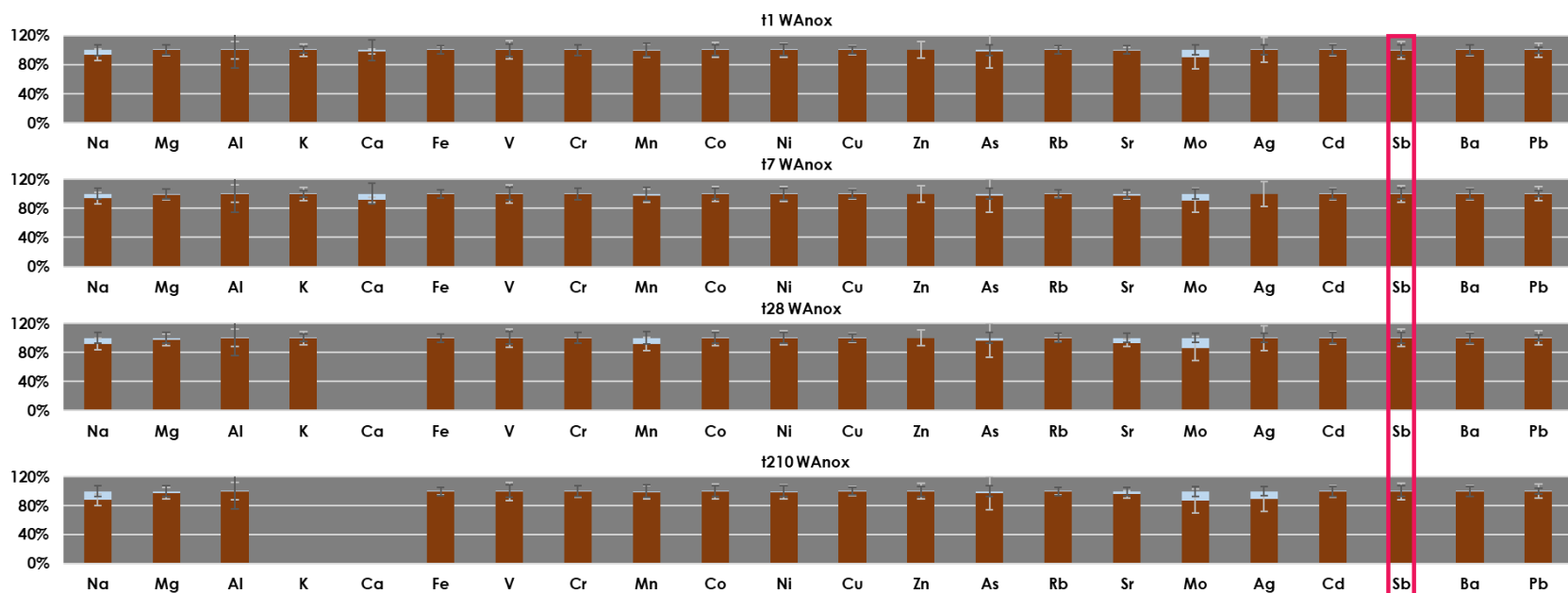


Figure IV.4 : Pourcentage de la fraction présente dans le sédiment (marron) et dans l'eau (fraction dissoute + eau interstitielle, bleu clair) de WAnox. A t28 et t210 le calcium (Ca) n'a pas été déterminé dans le sédiment. A t210, le potassium (K) n'a pas pu être déterminé.

Tableau IV.3 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau des témoins anoxiques (WAnox) à t1, t7, t28 et t210

		mg																					
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
				(10 ⁻³)				(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)		(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁷)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)
Eau	t1	0.6	0.02	7	0.07	0.6	0.01	9	0.5	4	1	1	0.4	<LQ	4	2	0.001	4	0.03	5	0.9	0.6	3
	t7	0.6	0.07	6	0.09	2	0.05	5	0.7	10	2	1	0.7	<LQ	7	3	0.004	5	<LQ	5	0.4	2	8
	t28	0.7	0.2	6	0.1	5	0.2	3	0.7	40	4	1	0.7	<LQ	9	4	0.01	6	0.03	5	0.3	3	5
	t210	1.0	0.2	1	ND	4	0.0	3	4	8	4	7	0.2	13	7	1	0.007	6	8	4	0.3	1	1
Sédiment	t1	9	8	100	29	24	57	0.2	0.1	0.5	0.02	0.05	0.2	0.8	0.03	0.2	0.2	4	8	1	0.02	0.8	0.2
	t7	10	9	107	32	22	61	0.2	0.2	0.5	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	11	1	0.02	0.8	0.2
	t28	8	7	87	28	ND	50	0.1	0.1	0.4	0.02	0.05	0.2	0.6	0.03	0.2	0.1	4	8	9	0.02	0.7	0.2
	t210	7	7	75	26	ND	48	0.1	0.1	0.5	0.02	0.05	0.2	0.6	0.02	0.2	0.1	4	6	8	0.02	0.8	0.3

ND = Non Déterminé ; LQ = Limite de quantification

IV.2 - Résultats et interprétations

IV.2.1.3 Spéciation solide et liquide

Les spectres XANES des échantillons des expériences témoins sont représentés en Figure IV.5. **En milieu oxique**, les maxima des spectres XANES à t1 et t7 sont situés entre les références Sb(III)-O et Sb(V)-O indiquant la présence des deux espèces. A t28 le maximum ne semble pas bouger si on le compare à t7 mais l'apparition d'un épaulement après seuil sur le spectre XANES (un peu avant 30520 eV), caractéristique des espèces Sb(V)-O, semble indiquer une oxydation. A t210, le maximum du spectre XANES se décale vers les hautes énergies et l'épaulement est plus intense qu'à t28 indiquant que Sb a continué à s'oxyder entre t28 et t210.

En milieu anoxique, de t1 à t28 les mêmes observations qu'en milieu oxique peuvent être faites à la différence que le second pic du spectre XANES n'est pas visible à t28. Le sédiment est donc plus réduit qu'en milieu oxique. À t210, le spectre est légèrement décalé vers les basses énergies et perd en intensité (hauteur) ce qui indiquerait une réduction ou une sulfuration de l'antimoine du sédiment par rapport à son redox initial.

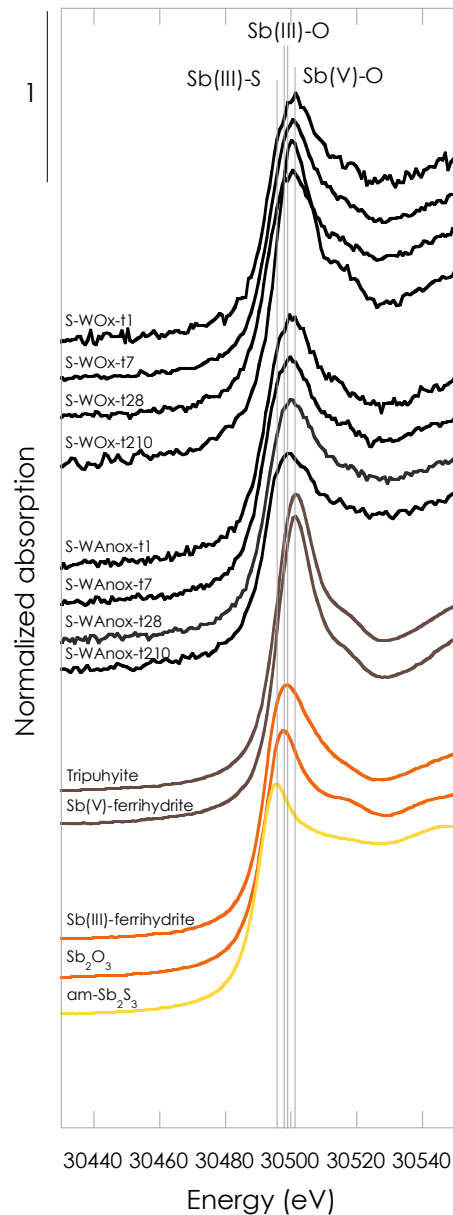


Figure IV.5 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des témoins oxydes et anoxiques à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyte (FeSbO_4) and Sb(V) co-précipité avec le ferrhydrite; les références Sb(III) (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrhydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).

Les échantillons des expériences témoins ont également été analysés au seuil K du fer, les résultats sont présentés en Annexe dans la Figure A.3. Les spectres n'indiquent pas de réduction ou d'oxydation significative **en milieu oxyde**. Ils sont semblables à celui du

IV.2 - Résultats et interprétations

sédiment initial, avec un maximum à 7132 eV. **En conditions anoxiques**, seul un très léger décalage inférieur à 1 eV vers les basses énergies est observé pour t28, témoignant d'une possible réduction. Les espèces porteuses du fer présentes initialement dans le sédiment utilisé pour les incubations sont donc géochimiquement stables durant les incubations, que ce soit en présence ou absence d'oxygène. Une autre hypothèse est que les transformations, si elles existent, n'affectent qu'une faible proportion du fer dans le sédiment (typiquement quelques % invisibles en XANES).

Les résultats de l'analyse de la spéciation liquide de Sb pour les expériences témoins sont présentés dans le Tableau IV.4. Ils indiquent que Sb est majoritairement sous forme Sb(V) dans les eaux en absence d'oxygène à t7, t28 et t210 tandis qu'une fraction de Sb(III) est détectée en milieu oxique à t28 dans le haut de la colonne d'eau (0,45 µg.L⁻¹) et dans le fond de la colonne d'eau (0,24 µg.L⁻¹).

Tableau IV.4 : Spéciation de Sb dans les eaux des incubations en milieu oxique et anoxique exprimées en µg.L⁻¹ de Sb(III) et de Sb(V).

Nom échantillon	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
D-WAnox-1-T7	<0.1**	0.24
D-WAnox-1-T28	<0.04*	0.24
D-Wanox-T210	<0.03*	0.21
EI-WAnox-1-T7	<0.1**	0.47
EI-WAnox-1-T28	<0.04*	0.28

Nom échantillon	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
D-WOX-1-T7	<0.04**	0.38
D-WOX-1-T28	0.45	1.69
EI-WOX-1-T7	<0.1**	1.87
EI-WOX-1-T28	0.24	4.44

	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
LD	0.04	0.05
LQ	0.12	0.17

IV.2.1.4 Discussion

À 28 jours en **milieu oxique**, la présence des dépôts organiques s'accompagne d'une augmentation d'oxygène dans l'eau. En effet, en plus de la diffusion de l'oxygène passive dans l'eau (Han and Bartels, 1996), les structures biologiques, en connectant la surface de l'eau et le sédiment, peuvent faciliter le transport d'oxygène dans la colonne d'eau par rapport au cas d'une diffusion simple (Fenchel and Finlay, 2008). De plus, dans l'expérience oxique, la baisse graduelle de la hauteur de la colonne d'eau par évaporation au cours du

temps peut permettre à l'oxygène de diffuser plus facilement jusqu'au sédiment. Le relargage des éléments en phase dissoute est plus rapide en expériences oxiques (t7) par rapport aux expériences anoxiques (t28). Cela est probablement dû à la présence de différentes communautés microbiennes (Kristensen *et al.*, 1995) ou à une cinétique plus lente des réactions chimiques provoquant des dissolutions en anoxie car l'oxygène ne peut pas jouer le rôle d'accepteur terminal de la chaîne de la respiration. En effet, l'oxygène est un accepteur d'électron terminal à forte énergie pour la respiration aérobie (Fenchel and Finlay, 2008), il est donc probable que les communautés bactériennes soient plus actives en milieu oxique. De plus, en milieu anoxique, du fait du faible taux d'oxygène présent, une compétition peut avoir lieu entre les communautés microbiennes, pouvant retarder le développement bactérien (Morris and Schmidt, 2013). S'ajoute à cela le fait que l'anoxie privilégie les communautés qui n'utilisent pas O₂ comme accepteur final d'électron lors de leur respiration. **En contexte anoxique**, les bactéries pouvant utiliser Sb(V) comme accepteur final d'électron (*e.g.* *Shewanella* ou la branche des *Bacillales*) (Abin and Hollibaugh, 2014; Kulp *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2020a, 2020a), ou Fe(III) (Ye and Jing, 2022) peuvent ainsi être favorisées. L'absence de modification de la spéciation du fer observée au seul K du fer entre t1 et t28 en milieu oxique et anoxique (Figure A.3) semble indiquer que les communautés bactérienne utilisant Fe(III) ne sont pas ou peu développées à t28. A contrario, il est possible que les communautés bactériennes utilisant Sb comme accepteur final d'électrons se soient développées étant donné la présence d'espèces réduites de Sb en milieu anoxique (Sb(III)-S dans le sédiment et Sb(III) dans la colonne d'eau). Ou alors, plus probablement vu les concentrations faibles en antimoine (env. 8 mg.kg⁻¹), la production de donneurs d'électrons tels que les sulfures ou le Fe(II) par respiration anaérobie des sulfates ou du Fe(III) permet la réduction abiotique et la sulfuration de Sb. Dans les conditions de nos incubations, la présence de Sb(III)-S peut être expliquée par une réaction de Sb(III) avec des sulfures en solution couplée à une réduction de Fe(III) (Ye and Jing, 2022) soit par Sb(III) associé aux groupements thiols de la matière organique (Besold *et al.*, 2019b, 2019a).

IV.2.2 DSbOx : incubateurs en milieu oxique dopés avec Sb(V) dissous

IV.2.2.1 Aspect visuel et paramètres physico-chimiques

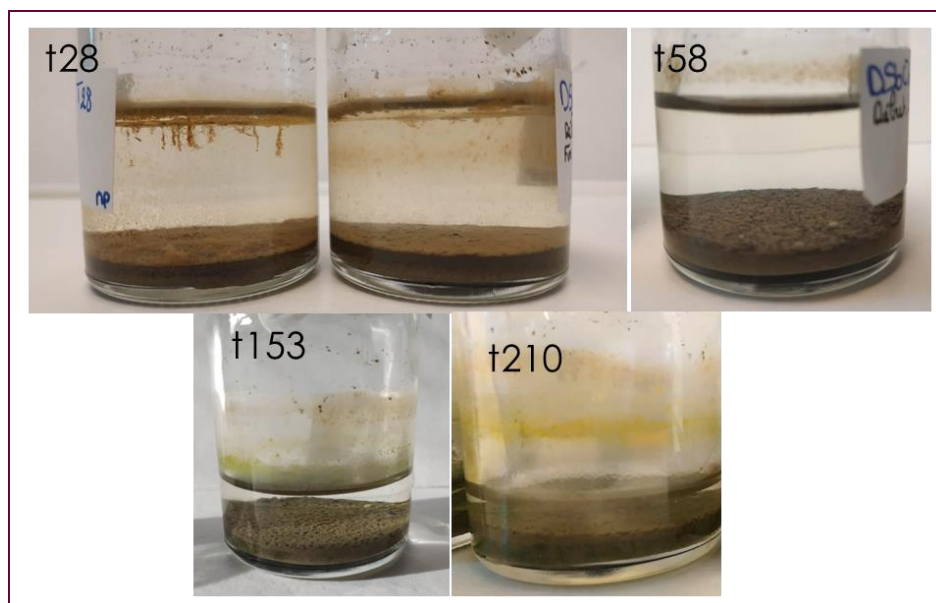
En milieu oxique avec ajout de Sb dissous, peu de changements visuels sont observés entre 1 et 7 jours d'incubation mis à part la décantation complète des particules

IV.2 - Résultats et interprétations

finies encore en suspension à t1 (Figure IV.6). Au bout de 28 jours, des structures biologiques avec ou sans filaments se prolongeant dans la colonne d'eau, semblables à celles observées dans le témoin oxique, sont visibles à la surface de l'eau, et les parois des flacons semblent également recouvertes d'un film (Figure IV.7). Les deux dupliquats à 28 jours sont différents : le numéro 2 ne contient presque pas de filaments visibles dans la colonne d'eau alors que dans le flacon 1 nous observons quelques formations filamenteuses à la surface de l'eau. Dans le flacon à 58 jours, il n'y a plus aucune structure biologique visible, et à 153 jours seul un léger halo vert est observable sur les parois du flacon au-dessus de la colonne d'eau. Au bout de 210 jours, le sédiment s'est stratifié, et la strate en profondeur est plus noire que celle de surface. On ne relève pas la présence de plantes dans les incubateurs.



Figure IV.6 : Photographies des incubations dopés à l'antimoine dissous au bout d'un jour, sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours après le lancement en milieu oxique.



Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

Figure IV.7 : Photographies des incubations du sédiment avec ajout de Sb dissous en milieu oxique prises à 28 jours, 58 jours, 153 jours et 210 jours.

Le pH reste entre 7,3 et 7,9 après mélange durant les 210 jours de vieillissement. Les conductivités à t7 et t28, 590 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et 328 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement, sont plus élevées qu'à t1 (142 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Tableau IV.5). Le pourcentage d' O_2 reste autour de 90 % dans les incubateurs. La baisse d' O_2 à 80 % à t7 peut potentiellement être due à la durée de la mesure qui n'était peut-être pas assez longue pour palier la lenteur de stabilisation du signal après que la sonde ait été plongée dans l'eau, ou à une consommation accrue de l'oxygène par les microorganismes à ce moment de l'expérience de vieillissement.

Tableau IV.5 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d' O_2) mesurés dans l'eau des incubateurs. Le « pH Haut colonne » d'eau ainsi que la conductivité et O_2 sont mesurés sans perturbation de la colonne. Le « pH après mélange » correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau.

Code Duplicatas	pH Haut colonne	Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	O_2	pH bas colonne Après mélange
DSbOx-T1	7.2	142	88%	7.9
DSbOx-T7	7.1	590	80%	7.3
DSbOx-T28	7.9	328	92%	7.7
DSbOx-T210	7.8	-	-	7.8

IV.2.2.2 Bilan de masse

L'analyse des éléments majeurs et traces dans l'eau des incubations (DISS (haut colonne d'eau) + EI (bas colonne d'eau + eaux interstitielles)) indique un relargage à 7 jours de Ca (4 mg soit 15 % de Ca total), Mn (26 μg soit 5 % de Mn total) et Sr (8 μg soit 5 % de Sr total) associé, comme vu précédemment, à la dissolution de la calcite (Figure IV.8). Na et Mo sont présents dans l'eau de t1 à t210 (maximum 13 % de molybdène (Mo) total dans l'eau et 6 % pour Na à t210). Ag est légèrement relargué à t210 (8 %).

L'antimoine introduit initialement en phase dissoute précipite rapidement dans le sédiment à hauteur de 33 % à t1, 93 % à t7. La masse de Sb restant dans la colonne d'eau est constante entre t28 et t210 avec environ 30 μg de Sb (Tableau IV.6). Les concentrations de Sb dans l'eau présentée en Tableau A.18 et Tableau A.19 sont supérieures à la limite de potabilité des eaux de t1 à t210 ($> 300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

IV.2 - Résultats et interprétations

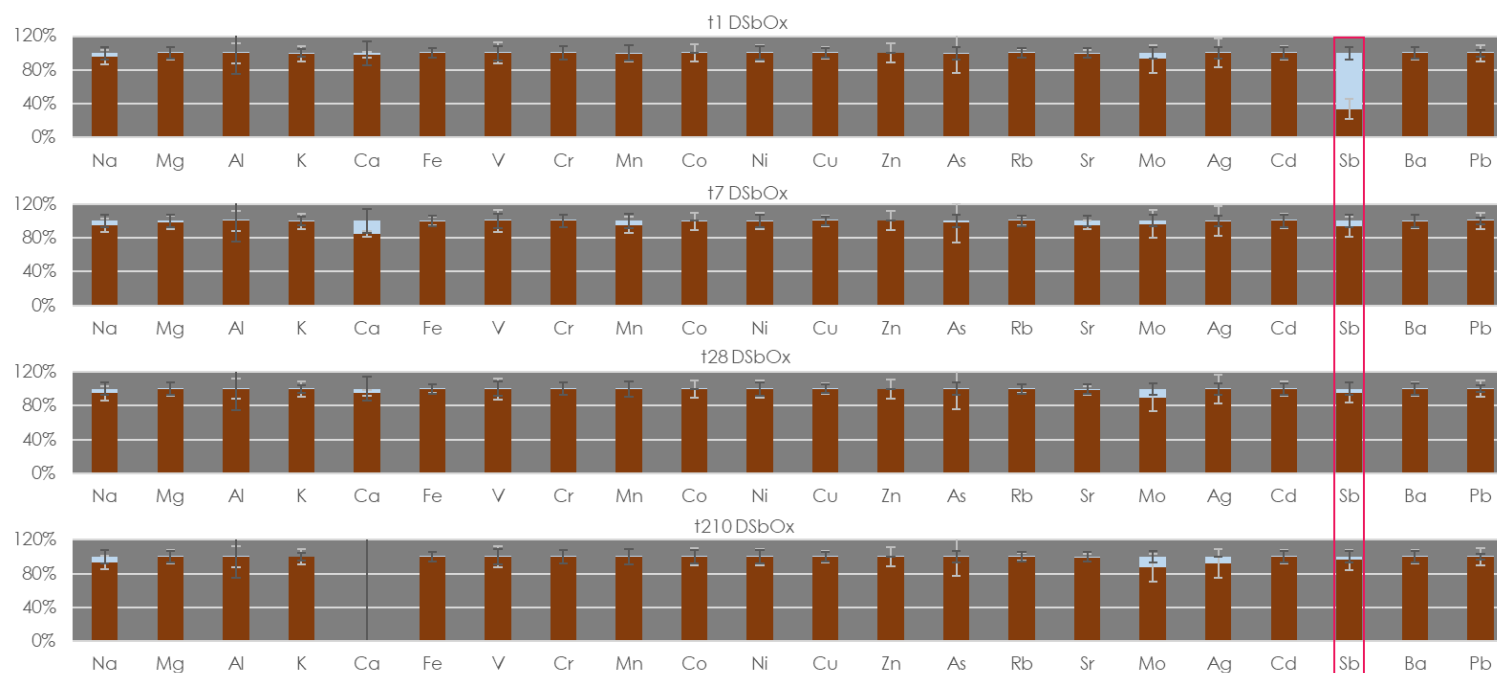


Figure IV.8 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations DSbOx. A t210, la concentration en Ca n'a pas été déterminée dans le sédiment.

Tableau IV.6 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau à t1, t7, t28 et t210

		mg																					
		Na	Mg	Al (10 ⁻³)	K	Ca	Fe (10 ⁻²)	V (10 ⁻⁴)	Cr (10 ⁻⁴)	Mn (10 ⁻⁴)	Co (10 ⁻⁵)	Ni (10 ⁻⁵)	Cu (10 ⁻⁴)	Zn (10 ⁻⁵)	As (10 ⁻⁴)	Rb (10 ⁻⁵)	Sr (10 ⁻³)	Mo (10 ⁻⁴)	Ag (10 ⁻⁵)	Cd (10 ⁻⁷)	Sb	Ba (10 ⁻³)	Pb (10 ⁻⁵)
Eau	t1	0,5	0,3	60	0,2	0,6	0,08	1	0,5	0,2	0,9	6	0,2	<2	2	4	2	3	0,007	6	0,5	1	4
	t7	0,5	0,1	5	0,2	4	5	0,26	0,3	260	4	9	0,3	<2	7	2	8	3	0,07	2	0,5	4	1
	t28	0,5	0,05	4	0,2	1	0,2	0,6	0,3	0,06	1	7	1	<2	2	3	3	5	0,004	3	0,03	2	4
	t210	0,6	0,3	0,5	ND	0,8	0,1	0,3	1	0,0002	1	0,2	4	6	0,3	1	2	6	8	6	0,03	1	5
Sédiment				(10 ⁻³)													(10 ⁻³)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)				
	t1	9	9	100	30	23	57	0,2	0,2	0,5	0,02	0,05	0,2	0,7	0,03	0,2	0,2	4	8	1	0,2	0,8	0,2
	t7	10	9	111	32	21	64	0,2	0,2	0,5	0,02	0,06	0,2	0,8	0,03	0,2	0,2	7	8	1	0,7	0,8	0,3
	t28	9	8	100	31	25	57	0,2	0,1	0,5	0,02	0,05	0,2	0,7	0,03	0,2	0,2	4	8	1	0,6	0,8	0,2
t210	8	8	85	28	ND	56	0,2	0,1	0,5	0,02	0,06	0,2	0,7	0,03	0,2	0,2	4	9	1	0,7	0,9	0,2	

IV.2.2.3 Spéciation

La Figure IV.9 représente les spectres XANES des incubations **DSbOx** et des références associées. Comparés à t1, les maxima des spectres XANES des incubations t7 et t28 sont plus décalés vers les basses énergies donc vers les espèces réduites (Sb(III)-O et Sb(III)-S). A t210, le spectre XANES est de nouveau décalé vers les hautes énergies, au même niveau que t1, indiquant une ré-oxydation des espèces de Sb (espèces Sb(V)-O).

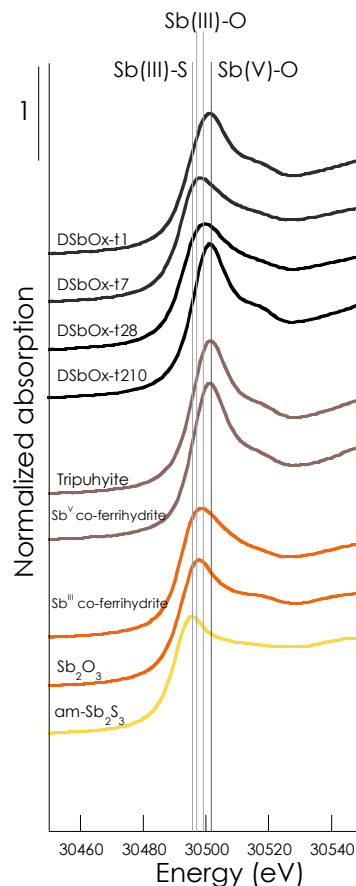


Figure IV.9 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxique (DSbOx) à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhuite ($FeSbO_4$) and Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite; les références Sb(III)-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).

Les résultats des ajustements des combinaisons linéaires sur les spectres XANES sont présentés en Figure IV.10 et les données associées sont renseignées dans le Tableau IV.7. Les données indiquent la présence à t1 d'espèces Sb(III)-O qui, étant donné leur proportion,

IV.2 - Résultats et interprétations

ne peuvent pas uniquement provenir du sédiment initial (seulement 0,02 mg de Sb dans le sédiment initial contre 0,07 mg de Sb(III)-O à t1), et sont donc issues de la réduction rapide d'une partie de Sb(V) ajoutée initialement et rapidement associée au solide. Au bout de 7 jours, les LCF indiquent que l'intégralité de Sb dans le sédiment est réduite et, bien que la proportion de Sb(III)-S reste dans la barre d'erreur, le pic Sb-S en premier voisin dans la transformée de Fourier (FT) du spectre EXAFS (Figure A.5) corrobore la présence de Sb(III)-S. À 28 jours, une partie de Sb s'oxyde et 21 ± 2 % de Sb(V)-O est détecté. A t210, l'intégralité de Sb est sous forme Sb(V)-O, l'erreur importante est liée au mauvais fit du signal entre 30 505 eV et 30 547 eV.

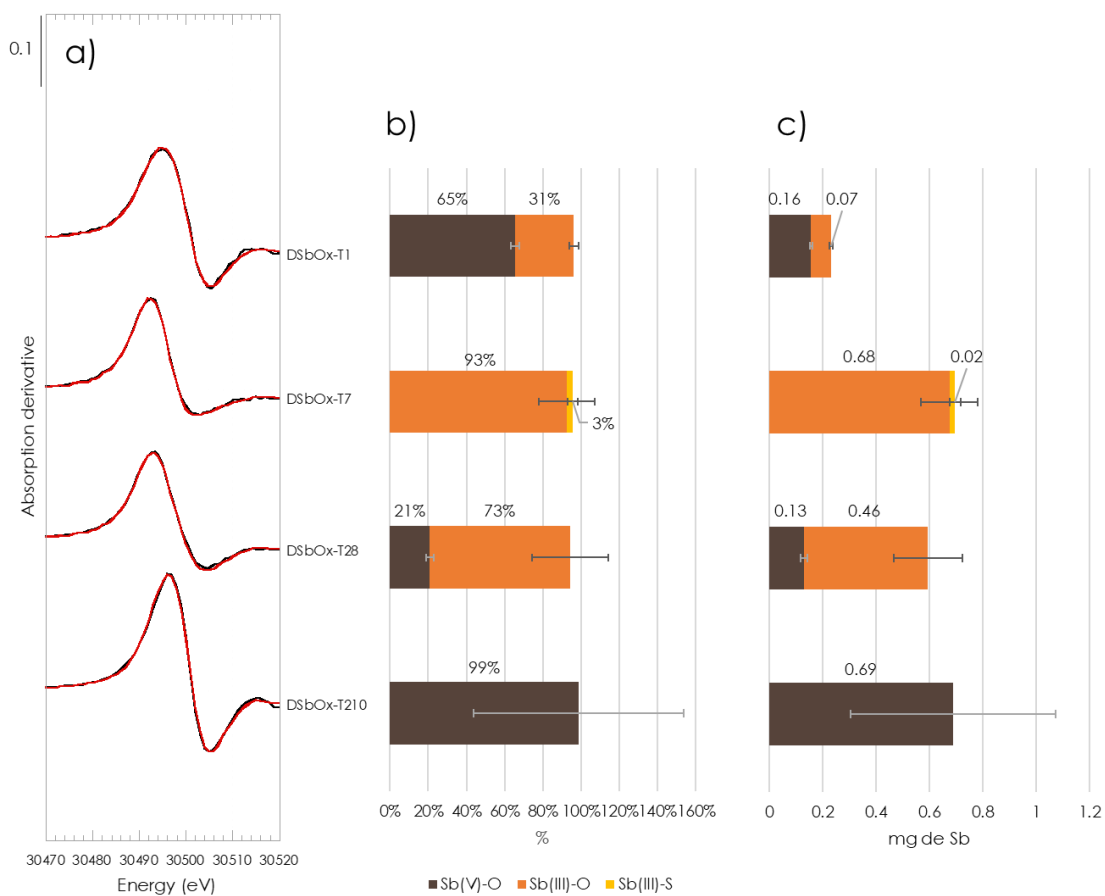


Figure IV.10 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectués entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxygène DSbOx (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxygène en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyte (FeSbO4) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb₂S₃ amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.

Tableau IV.7 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations DSbOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

	Sb(V)-O (%)	Sb(III)-O (%)	Sb(III)-S (%)	Total (%)	R-Factor (.10⁻³)	reduced- chi²(.10⁻⁶)
S-DSbOx-T1	65(2)	31(2)	-	96	2.34	4.3
S-DSbOx-T7	-	93(15)	3(2,7)	93	1.73	2.4
S-DSbOx-T28	21(2)	73(20)	-	94	1.99	2.8
S-DSbOx-T210	99(55%)	-	-	99	2.56	6.5

Les données préliminaires des LCF sur les spectres EXAFS de **DSbOx** sont présentées en annexes (Figure A.6 et Tableau A.11). Le fait que les ajustements ne bouclent pas à 100 % (93 à 99 %, Tableau IV.7) peut être dû à des différences de température lors de l'acquisition des données entre les spectres de références et ceux des échantillons, ainsi qu'à des phénomènes d'annulations de signaux liés à la présence d'espèces à oscillations anticorrélées. L'ajustement du spectre à t1 confirme la présence de Sb(V)-O sous forme de Sb(V), et le meilleur ajustement est obtenu en associant 2 composantes : Sb(V) adsorbé à la kaolinite, représentant un proxy de Sb(V)/argile (26 ±18 %), et 56 ±17 % de Sb(V) adsorbé à de la ferrihydrite. La présence de Sb(III) avec ligand soufre est confirmée à t7 par les LCF des spectres EXAFS avec le proxy Sb₂S₃ amorphe (14 ±7 %). A t28, une composante Sb(III)-S (proxy Sb₂S₃ amorphe) est aussi suggérée par le spectre EXAFS (7 ±5 %) et la TF (Figure A.5). À t28, comme à t210, les données des ajustements sur les spectres EXAFS donnent un meilleur résultat avec Sb(V) adsorbé aux oxyhydroxydes de fer. A t210, les données EXAFS indiquent la présence d'espèces réduites Sb(III)-O associées à la ferrihydrite à hauteur de 50 ±21 %. Cette phase n'est pas détectée dans l'analyse des spectres XANES mais est aussi validée par les TF indiquant des distances Sb-Fe à 2,6 Å et 3,1 Å représentées par des flèches sur la Figure A.5.

La spéciation liquide a également été déterminée dans la phase liquide (surnageant et eaux interstitielles) (Tableau IV.8). Les données de spéciation liquide à t7 et t28 montrent que Sb(V) est l'espèce majoritaire dans l'eau que ce soit dans les 20 mL supérieurs de la colonne (1430 et 988 µg.L⁻¹ pour t7 et t28 respectivement) ou dans les 10mL du bas de la colonne (1419 et 640 µg.L⁻¹ pour t7 et t28 respectivement). Les données à 210 jours ne sont pas disponibles par manque de volume d'eau nécessaire pour l'analyse.

IV.2 - Résultats et interprétations

Tableau IV.8 : Données de spéciation liquide exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations avec ajout de Sb dissous en milieu oxygène.

Nom échantillon	Sb(III) $\mu\text{g}/\text{L}$	Sb(V) $\mu\text{g}/\text{L}$
D-DSbOx-1-T7	108	1430
D-DSbOx-1-T28	4.65	988
EI-DSbOx-1-T7	104	1419
EI-DSbOx-1-T28	17	640

IV.2.2.4 Isotopie de l'antimoine

La Figure IV.11, présente la masse totale de Sb dans le sédiment (marron), dans la colonne d'eau (bleu) et les étiquettes de données les signatures $\delta^{123}\text{Sb}$ (‰) dans chaque réservoir. La signature initiale du sédiment sans dopage est de $0,06 \pm 0,04$ ‰ et celle de la solution Sb(V) est de $0,24 \pm 0,05$ ‰. La signature du sédiment augmente entre t_0 (sédiment initial), t_7 et t_{28} pour atteindre une signature de $0,26 \pm 0,05$ ‰ correspondant approximativement à la signature de la solution de dopage. Cette signature reste stable de t_{28} à t_{210} . A partir de t_7 , la masse de Sb dans l'eau est $\leq 7\%$ de Sb total, expliquant l'impact minime de la signature de l'eau sur le sédiment contenant plus de 93 % de Sb à après t_7 .

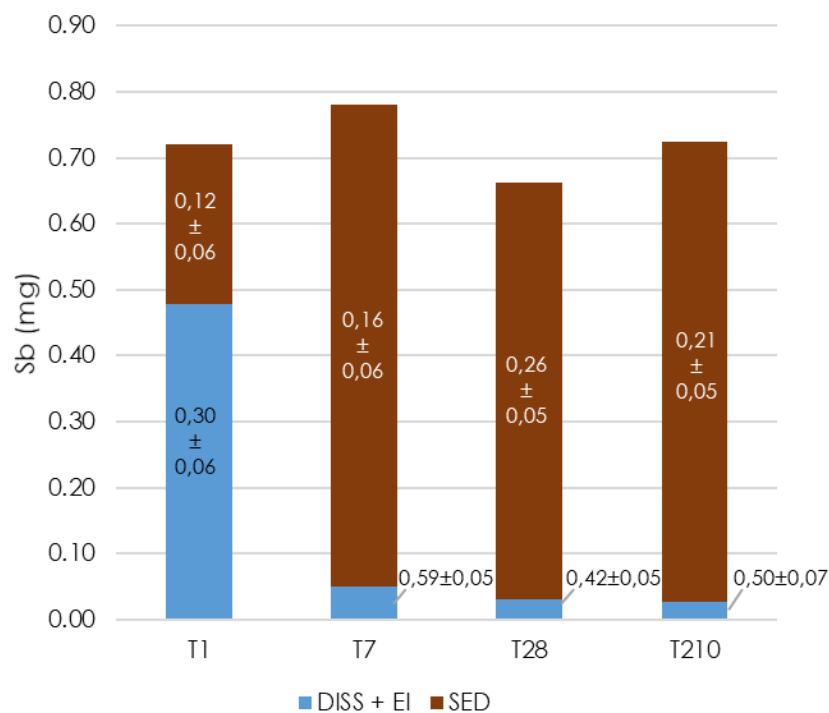


Figure IV.11 : Bilan de masse d'antimoine (mg) dans chaque incubation en considérant

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

le sédiment (SED) et la colonne d'eau (Bas colonne d'eau (EI) + Haut colonne d'eau (DISS)) et signature isotopique $\delta^{123}\text{Sb}$ associée à chaque fraction en $X \pm Y \text{‰}$.

IV.2.2.5 Discussion

En milieu oxique, l'oxygène diffuse rapidement au travers de la colonne d'eau. A t0, lors du lancement des incubations, l'eau initialement anoxique présente déjà une saturation en oxygène de 88 % à t1 ; les conditions dans le haut de la colonne sont donc déjà oxiques à t1.

Sb ajouté sous forme dissoute passe rapidement dans la fraction particulaire (93 % au bout de 7 jours), processus observé dans des études antérieures de vieillissement de sédiments non contaminés dopés avec Sb dissous sous forme Sb(III) ou Sb(V) (Han *et al.*, 2021; Lin *et al.*, 2020) avec des concentrations en Sb 2 à 64 fois plus élevées que de notre étude.

Sb(V) se réduit quasiment entièrement en entre 1 et 7 jours d'incubation et l'apparition d'espèces sulfurées est visible dès t7. Etant donné l'association rapide de Sb avec la phase solide, nous pouvons supposer qu'un processus de sorption a lieu sur les surfaces minérales. Cette observation est en adéquation avec celles faites par Verbeeck *et al.* (2021) lors de dopage de sols avec Sb(V) dissous montrant l'adsorption de Sb(V) à la surface de la ferrihydrite ou des argiles grâce à leur importante surface spécifique et leur charge de surface (Guo *et al.*, 2014; Karimian *et al.*, 2019b; Mitsunobu *et al.*, 2006; Xi *et al.*, 2010). Après 28 jours, l'analyse préliminaire des données EXAFS, indiquerait une potentielle incorporation de Sb dans la structure des oxyhydroxydes de fer, processus le plus souvent lié à une dissolution réductrice de Fe(III) et formation de phases secondaires (ferrihydrite, hématite, goethite, magnétite ou feroxyhyite) (Bolanz *et al.*, 2013; Burton *et al.*, 2019a; Mitsunobu *et al.*, 2010b). Dans notre étude, bien que les bilans de masse ne mettent pas en évidence de relargage significatif de Fe dans la phase dissoute, les concentrations en Fe restent élevées dans la colonne d'eau (Tableau A.18 et Tableau A.19) (>1000 $\mu\text{g/L}^{-1}$) entre t1 et t210 avec un maximum à t7 (dissous 2164 $\mu\text{g.L}^{-1}$, EI 858 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Récemment, de nouvelles études ont démontré la possibilité d'incorporation de Sb sorbé à la surface de ferrihydrite dans sa structure cristalline par substitution de Fe en conformation octaédrique par Sb(V) (Verbeeck *et al.*, 2021) qui peut également avoir lieu dans cette condition.

IV.2 - Résultats et interprétations

À t7 et t28, il est difficile de discriminer les espèces Sb(III)-S associées aux groupements thiols de composés organiques ou avec du S inorganique (Sb_2S_3 amorphe et/ou sulfure de fer) étant donné la proximité des distances Sb-S des deux espèces (Arsic *et al.*, 2018; Besold *et al.*, 2019b). L'augmentation d'espèces Sb-S ainsi que la proportion de Sb(III) dans l'eau peut laisser penser à l'action de bactéries utilisant des molécules à degrés d'oxydation élevés du soufre (*e.g.* sulfates/thiosulfates/sulfites) comme accepteurs finaux d'électron en permettant la formation de sulfure biogénique et de thioantimonite (Ye *et al.*, 2021).

IV.2.3 DSbLWOx : incubateurs en milieu oxygène avec faible colonne d'eau dopés avec Sb(V) dissous en milieu oxygène

IV.2.3.1 Aspect visuel

Lors de l'agitation à t0, une partie de sédiment est restée fixée aux parois des flacons. Au bout de 7 jours, environ un tiers de l'eau de la colonne s'est évaporée et au bout de 28 jours, le sédiment est toujours humide mais la colonne d'eau est absente et des plantes ont poussé. Du fait de la faible colonne d'eau (5 mL), les paramètres physico-chimiques de la colonne n'ont pas pu être relevés.

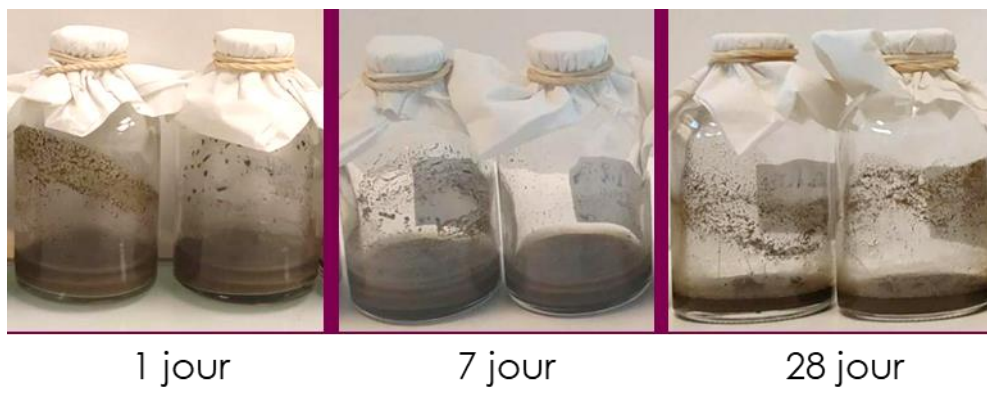


Figure IV.12 : Photographies des incubations dopées à l'antimoine dissous avec faible colonne d'eau (5 mL) en milieu oxygène au bout d'un jour, sept jours et vingt-huit jours

IV.2.3.2 Bilan de masse

Les bilans de masses entre eau et sédiment à t1 et t7 des incubations sont présentés dans le graphique de la Figure IV.13 et les masses en mg sont indiquées dans le Tableau IV.9. À t28 les incubateurs ne contenaient plus d'eau, l'intégralité des éléments était donc

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

dans le sédiment. Les éléments restent dans la fraction solide des incubateurs et ne semblent pas relargués dans la fraction dissoute à l'exception de 3 % de Na à t1.

IV.2 - Résultats et interprétations

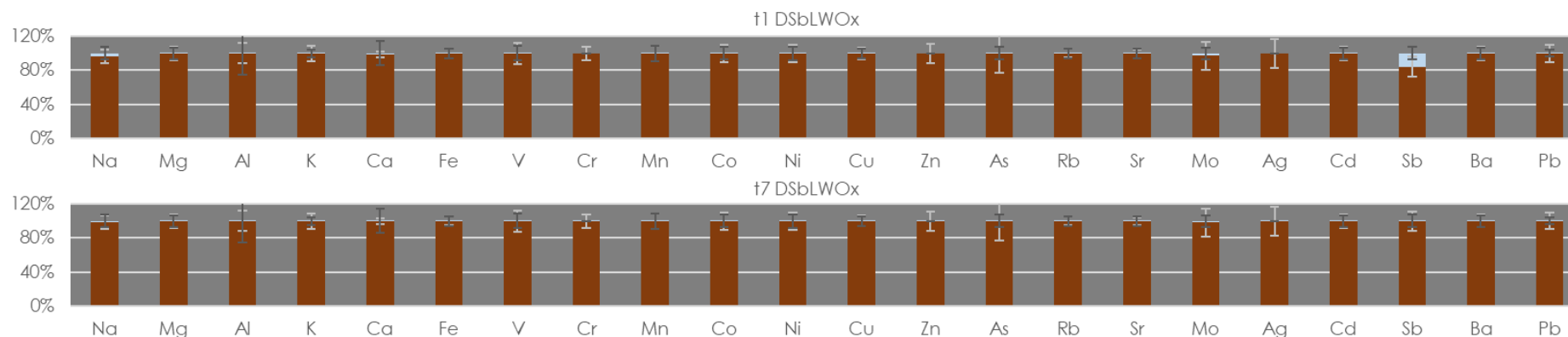


Figure IV.13 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations DSbLWOx. A t1 l'eau a été mélangée avec le sédiment avant d'être centrifugée, filtrée et prélevée, à t7, l'eau a été prélevée sans mélange à la surface du sédiment puis filtrée. A t1, les concentrations en chrome (Cr), zinc (Zn) et argent (Ag) n'ont pas pu être déterminées.

Tableau IV.9 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau à t1, t7 et t28

		mg																					
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
				(10 ⁻³)			(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁶)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁶)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁶)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁶)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁸)	(10 ⁻⁸)		(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁷)
Eau	t1	0.3	0.01	9	0.05	0.2	2	2	<0.002	1	3	2	2	<LQ	5	8	6	2	<0.008	7	0.1	4	9
	t7	0.1	0.006	0.3	0.01	0.1	5	0.3	2	0.3	2	2	0.03	4	3	0.8	3	0.9	1	5	0.002	1	4
Sédiment	t1	9	8.5	102	30	24	58	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	6	7	1	0.6	0.8	0.2
	t7	10	9.1	109	33	22	61	0.2	0.2	0.5	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	7	1	0.7	0.8	0.2
	t28	10	8.8	107	32	ND	61	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	6	9	1	0.7	0.8	0.2

ND = Non Déterminé

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

Les bilans de masse indiquent qu'au bout d'un jour, 84 % de Sb sont associés au sédiment et cela concerne plus de 99 % de Sb au bout de 7 jours (Figure IV.14). On remarque donc que la dynamique de transfert de Sb vers la phase particulaire est plus rapide avec une colonne d'eau de 5 mL que dans le cas de la colonne d'eau de 30 mL (33 % à t1 et 93 % à t7), ce qui serait compatible avec l'hypothèse de l'oxydation de Sb bioréduit initialement par amélioration des conditions de diffusion de l'oxygène dans la colonne d'eau. Cette première phase dans laquelle la bioréduction est possible est peut-être liée à l'introduction d'eau anoxique dans un premier temps qui met du temps à se ré-oxygéner en système fermé sans mélange. Les concentrations de Sb dans l'eau présentées en Tableau A.18 et Tableau A.19 sont supérieures à la limite de potabilité des eaux de t1 à t28 avec des concentrations supérieures à 1000 µg.L⁻¹.

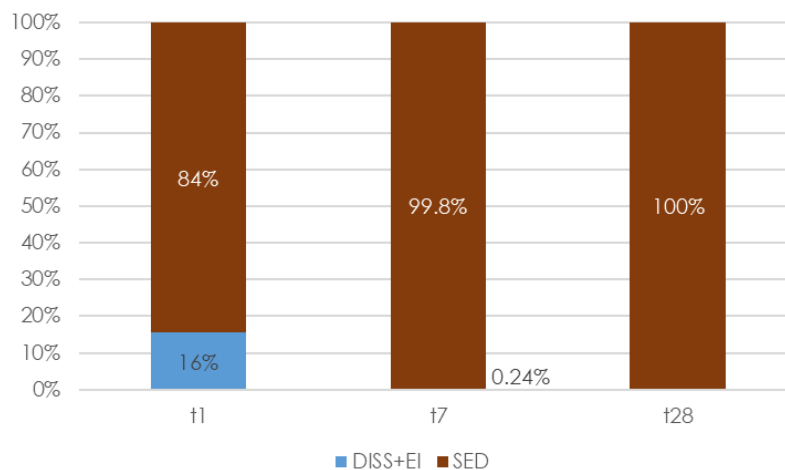


Figure IV.14 : Pourcentage d'antimoine dans le sédiment vs. dans la colonne d'eau à t1, t7 et t28 et t1 et t7. A t28, toute l'eau s'est évaporée.

IV.2.3.3 Spéciation

L'analyse des spectres XANES au seuil *K* de l'antimoine indique que dans les incubations avec faible colonne d'eau Sb est réduit entre t1 et t7 avec un décalage du maximum du spectre vers les espèces réduites. A t28, le maximum du spectre XANES est plus décalé vers la droite qu'à t1 indiquant une ré-oxydation entre t7 et t28 (Figure IV.15).

IV.2 - Résultats et interprétations

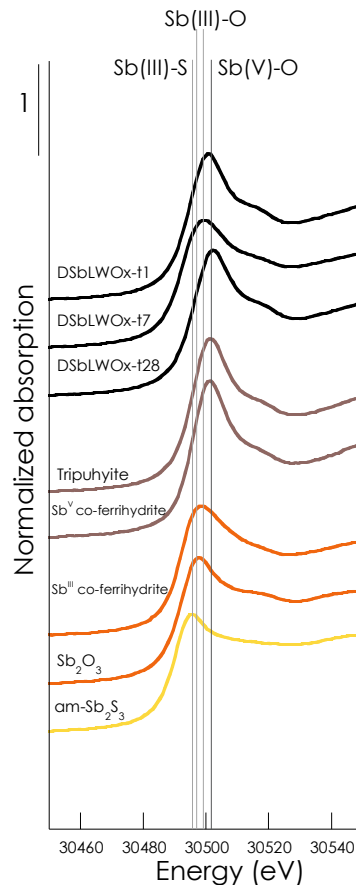


Figure IV.15 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations dopées avec Sb(V) dissous à faible colonne d'eau en milieu oxygène à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyite (FeSbO_4) and Sb(V) co-précipité avec le ferrhydrite; les références Sb(III)-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrhydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).

En comparant les spectres XANES des incubations à t7 DSbOx et DSbLWOx, il est notable que le maximum du spectre XANES avec faible hauteur de colonne d'eau est légèrement moins réduit qu'en présence d'une colonne d'eau de 30 mL (Figure IV.16), ce que l'on pourrait associer à une diffusion accrue de l'oxygène limitant la réduction de Sb en conditions de faible colonne d'eau, ainsi qu'à un temps de ré-oxygénation plus important pour l'eau initialement anoxique lorsque le volume est plus important.

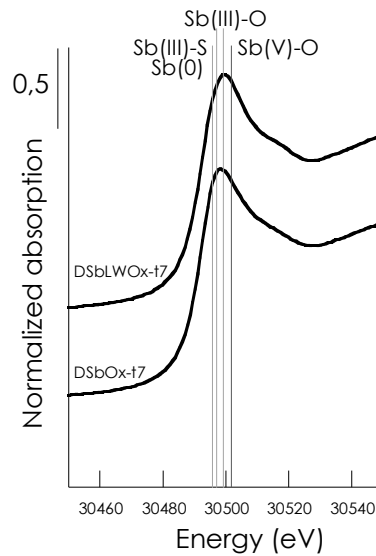


Figure IV.16 : Comparaison des spectres XANES au seuil K de l'antimoine à t7 entre l'incubation à 5 mL d'eau et l'incubation à 30 mL d'eau

L'analyse LCF faite sur la dérivée première des spectres XANES au seuil K de l'antimoine en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) et Sb(III), et Sb_2S_3 amorphe permet d'identifier le pourcentage d'espèces Sb(V)-O, Sb(III)-O et Sb(III)-S présentes dans chaque sédiment. Comme indiqué par la Figure IV.17 et le Tableau IV.10, des espèces réduites Sb(III)-O sont détectées dans l'incubation à t1 ($33 \pm 3 \%$), les résultats préliminaires des LCF sur les spectres EXAFS (Figure A.9 et

Tableau A.12) associent les espèces Sb(V)-O à des argiles adsorbées avec Sb(V). Ces résultats sont comparables à DSbOx-t1 (Tableau IV.7 et Tableau A.11). Au bout de 7 jours, Sb(V)-O ($23 \pm 2 \%$) est détecté en plus de Sb(III)-O ($57 \pm 17 \%$) et Sb(III)-S ($18 \pm 4 \%$). La différence avec de DSbOx-t7, où Sb semblait entièrement réduit, apparaît comme logique étant donné la diffusion d'oxygène facilitée par la faible hauteur d'eau. A 28 jours, les espèces Sb(V)-O représentent $82 \pm 2 \%$ du fait de l'absence de colonne d'eau, le sédiment est humide mais à l'air libre. Néanmoins, une part significative de Sb(III)-O persiste ($14 \pm 2 \%$).

IV.2 - Résultats et interprétations

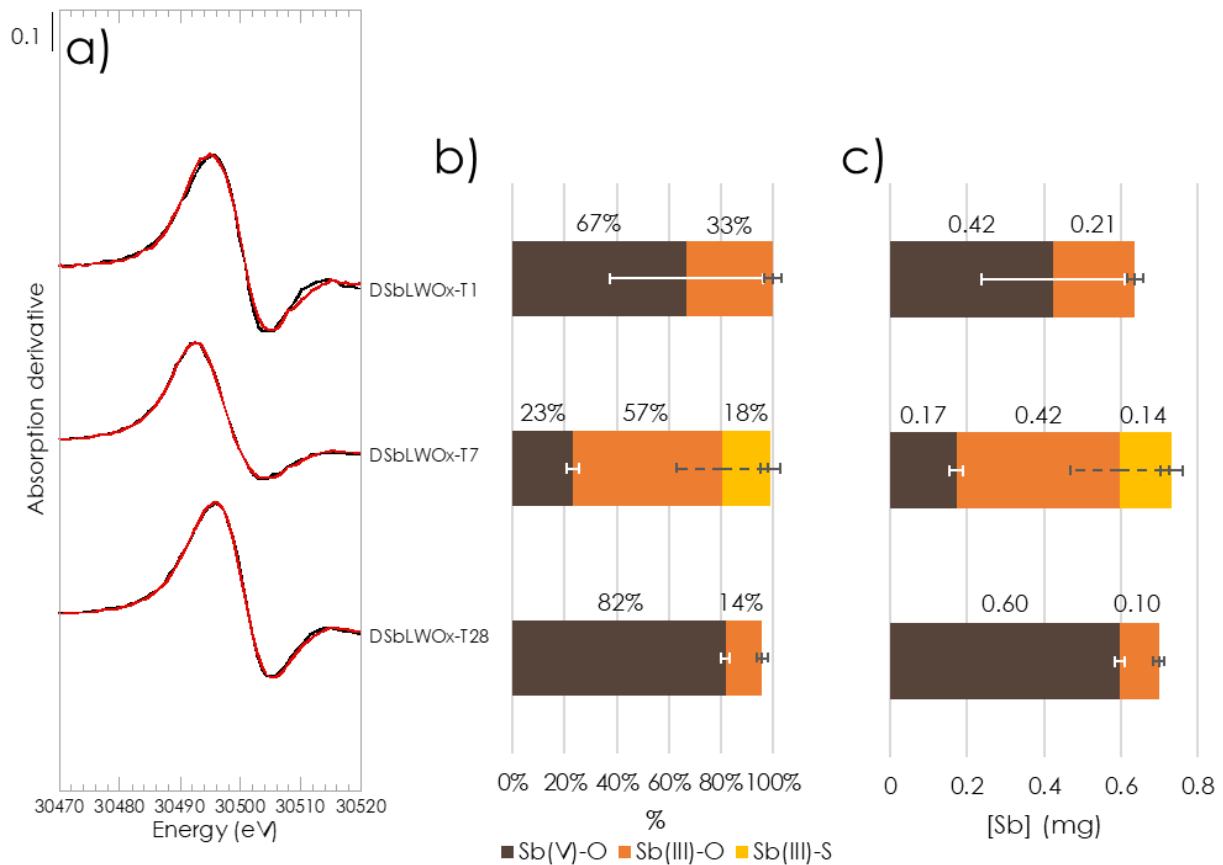


Figure IV.17 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectués entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées avec Sb(V) dissous avec faible colonne d'eau en milieu oxygène (DSbLWOx) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxygène en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec la ferrihydrite et la tripuhyte (FeSbO_4) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

Tableau IV.10 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seul K de l'antimoine des incubations DSbLWOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2_R réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V)-O (%)	Sb(III)-O (%)	Sb(III)-S (%)	Total	R-Factor (10^{-3})	χ^2_R (10^{-5})
S-DSbLWOx-T1	67(29)	33(3)	-	100	6.41	1.31
S-DSbLWOx-T7	23(2)	57(17)	18(4)	99	0.0131	0.16
S-DSbLWOx-T28	82(2)	14(2)	-	96	1.66	0.34

IV.2.3.4 Discussion

Malgré la faible colonne d'eau, la formation d'espèces Sb(III)-S est visible à t7 indiquant que la présence d'oxygène n'est pas, dans un premier temps, inhibitrice des processus de sulfuration, par exemple par thiolation (Yang *et al.*, 2010).

IV.2.4 DSbAnox : incubateurs en milieu anoxique dopés avec Sb(V) dissous

IV.2.4.1 Aspect visuel et paramètres physico-chimiques

Les incubateurs dopés avec Sb dissous conservés **sous atmosphère anoxique** ne montrent pas de différences notables entre t1 et t28. Au bout de 210 jours, un film vert se développe sur les parois du flacon et à la surface du sédiment (Figure IV.18).

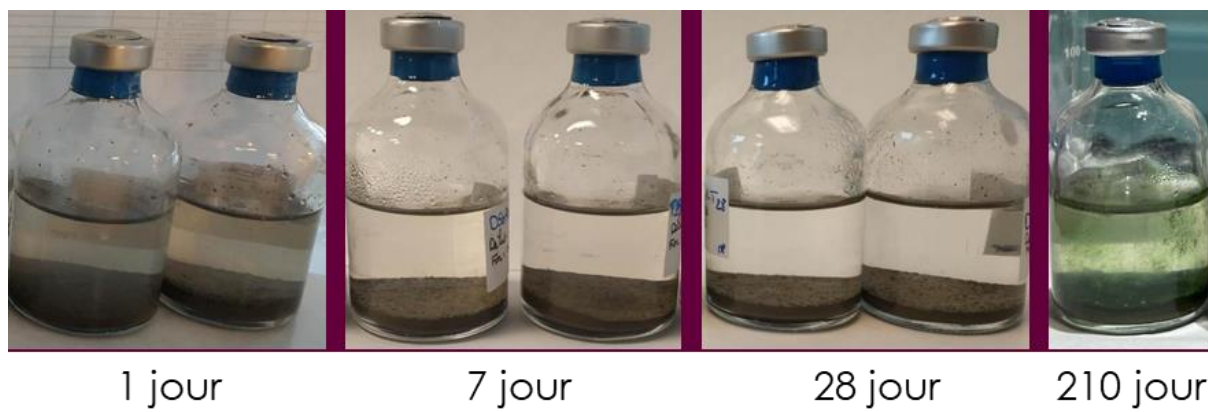


Figure IV.18 : Photographies des expériences d'incubations dopées à l'antimoine dissous en milieu anoxique au bout d'un jour, sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours

IV.2 - Résultats et interprétations

Le pH augmente légèrement dans les incubations à 28 jours avant de redescendre à 210 jours. La conductivité est plus élevée à t28 avec une valeur de 352 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La conductivité à t7 en milieu anoxique (324 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est plus faible qu'en milieu oxique (590 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à 28 jours plus élevée qu'en milieu oxique (652 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ contre 328 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement) (Tableau IV.11). Le pH à t210 est plus faible d'une unité pH en anoxie par rapport aux incubations oxiques.

Tableau IV.11 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopés avec Sb(V) dissous en milieu anoxique. Le « pH Haut colonne » d'eau ainsi que la conductivité et O₂ sont mesurés sans perturbation de la colonne. Le « pH après mélange » correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau.

Code Duplicatas	pH Haut colonne	Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	O ₂	pH bas colonne Après mélange
T1	6.8	134	<15%	6.7
T7	6.2	324	<15%	6.7
T28	7.3	652	<15%	7.3
T210	6.8			6.6

IV.2.4.2 Bilan de masse

L'analyse des éléments majeurs et traces dans l'eau des incubations en **milieu anoxique** (eau totale) indiquent un relargage de Ca plus important à 28 jours (14 % soit 3,7 mg) qu'à 7 jours (7 % soit 1,7 mg) correspondant au maximum de la conductivité mesurée dans l'eau. Les éléments Mn, Sr et As sont relargués en faible quantité, à hauteur de 5 %, dans la colonne d'eau au bout de 28 jours correspondant à 30 μg , 8 μg et 1 μg respectivement (Tableau IV.12 et Figure IV.19). Les éléments Na et Mo sont présents dans l'eau de t1 à t210 (maximum 19 % de Mo total dans l'eau à t210 et 9 % pour Na à t210).

Ainsi, le relargage des éléments dans la colonne d'eau est plus tardif en milieu anoxique qu'en milieu oxique. Cependant, comme en milieu oxique avec faible et haute colonne d'eau, la majorité des éléments reste dans le sédiment (Figure IV.19).

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

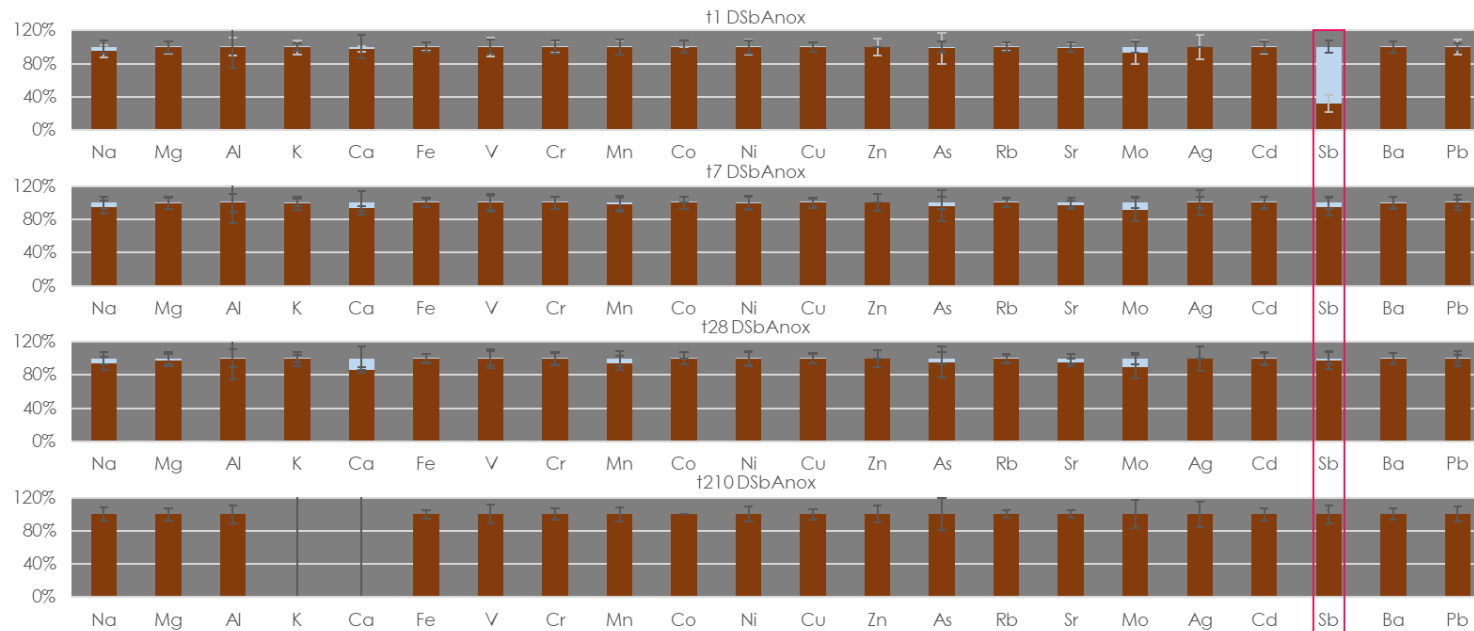


Figure IV.19 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations DSbAnox. La concentration en potassium (K) n'a pas été déterminée à t210 et la concentration en Ca n'a pas été déterminée dans le sédiment à t210

Tableau IV.12 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau des incubateurs DSbAnox à t1, t7, t28 et t210

		mg																					
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
								(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)		(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)		(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁷)		(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)
Eau	t1	0.5	0.02	0.06	0.1	0.5	0.008	6.5	1.5	0.003	1	0.5	1.3	<2	0.4	3.8	0.001	3.3	<0.008	4.1	0.5	0.5	2.6
	t7	0.5	0.07	0.005	0.2	1.7	0.04	4.4	0.6	0.01	2.1	1.1	6.1	<2	1.05	2.7	0.004	4.1	0.017	4.8	0.04	1.7	0.7
	t28	0.6	0.2	0.005	0.2	3.7	0.1	2.7	0.5	0.03	2.8	1	5.2	<2	1.32	2.8	0.008	5	<0.008	3.7	0.01	2.4	1
	t210	0.9	0.09	0.001	ND	2.1	0.004	5.3	3.4	0.001	1.8	5.5	1.4	8.8	0.99	0.6	0.004	8.9	2.62	4.8	0.01	0.8	0.8
Sédiment	t1	9.6	8.8	105	31	24	59	0.2	0.2	0.5	0.02	0.07	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	0.005	0.9	0.001	0.2	0.8	0.2
	t7	9.6	8.8	107	32	23	60	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	0.005	0.9	0.001	0.7	0.8	0.2
	t28	9.6	8.8	108	33	23	61	0.2	0.2	0.5	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	0.004	1.1	0.001	0.7	0.8	0.2
	t210	9.3	9.1	89	ND	ND	52	0.2	0.2	0.6	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	0.004	0.8	0.001	0.7	1	0.3

ND = Non Déterminé

IV.2 - Résultats et interprétations

Concernant le bilan de masse de Sb, 32 % de Sb (0,24 mg) sont dans la fraction particulaire à t1 et 95 % (0,70 mg) à t7, ce qui est à peu près semblable au cas oxygé. Au bout de 210 jours, 99 % de Sb introduit initialement dans la fraction dissoute est associé au sédiment en milieu anoxique contre 96 % en milieu oxygé. Néanmoins, les masses d'antimoine dans le sédiment à t7 sont comparables avec 0,72 mg à t210 en milieu anoxique et 0,70 mg en milieu oxygé. Les concentrations de Sb dans l'eau présentées en Tableau A.18 et Tableau A.19 sont supérieures à la limite de potabilité des eaux de t1 à t210 ($> 400 \mu\text{g.L}^{-1}$).

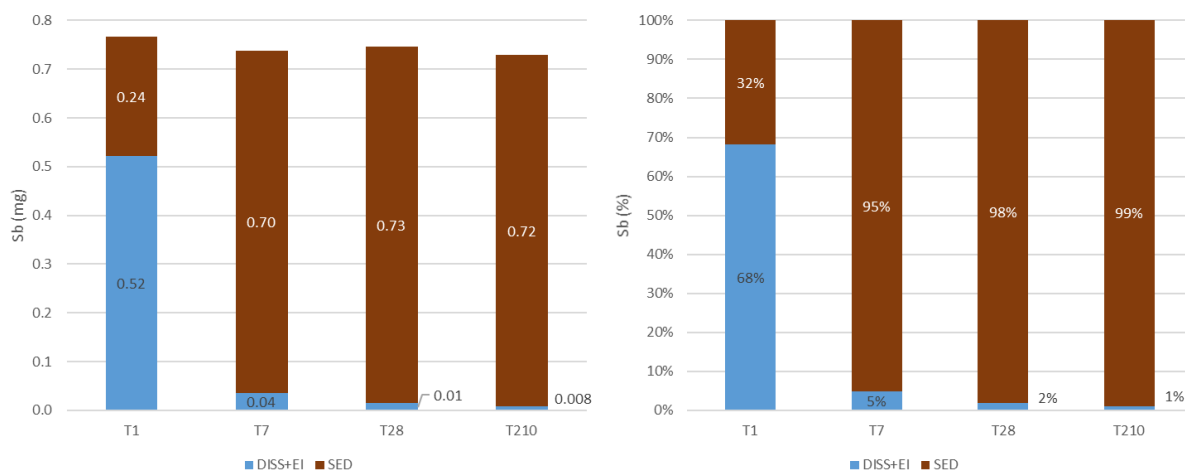


Figure IV.20 : Bilan de masse de Sb en milligrammes (gauche) et en pourcentage (droite) entre l'eau (EI + DISS, en bleu) et le sédiment (SED, en marron) à t1, t7, t28 et t210

IV.2.4.3 Spéciation

L'analyse des spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations avec **ajout de Sb(V) dissous en milieu anoxique** nous permet de déterminer l'état d'oxydation de Sb dans les sédiments. Le maximum du spectre XANES est décalé vers les basses énergies, donc vers les espèces réduites, à t7, t28 et t210 sans montrer de réoxydation comme visible en milieu oxygé.

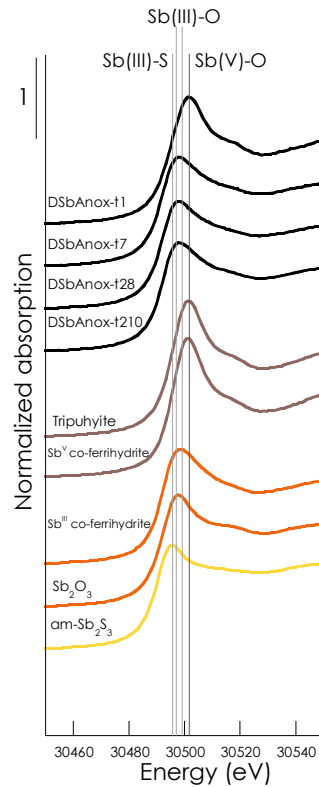


Figure IV.21 : Spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu anoxique à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyite (FeSbO_4) and Sb(V) co-précipité avec le ferrhydrite; les références Sb(III)-O-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrhydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).

Les analyses par combinaisons linéaires effectuées sur la dérivée première des spectres XANES présentées en Figure IV.22 et Tableau IV.13 indiquent à t1 la présence majoritaire d'espèces Sb(V)-O ($79 \pm 4 \%$) et $13 \pm 5 \%$ d'espèces Sb(III)-O. L'espèce Sb(V)-O serait Sb(V) co-précipité avec des argiles selon les données préliminaires des LCF sur spectres EXAFS (Figure A.14 et Tableau A.13). À t7, t28 et t210, l'espèce majoritaire est Sb(III)-O (entre $86 \pm 11 \%$ à t7 et $91 \pm 22 \%$ à t210) et une part stable de Sb(III)-S est détectée par les LCF des spectres XANES ($5 \pm 4 \%$ à $0 \pm 7 \%$). La présence de Sb(III)-S est confirmée de manière non-équivoque par les LCF des spectres EXAFS et appuyée par les TF des signaux EXAFS (Figure A.11) montrant un pic Sb-S autour de 2 \AA d'intensité non négligeable.

IV.2 - Résultats et interprétations

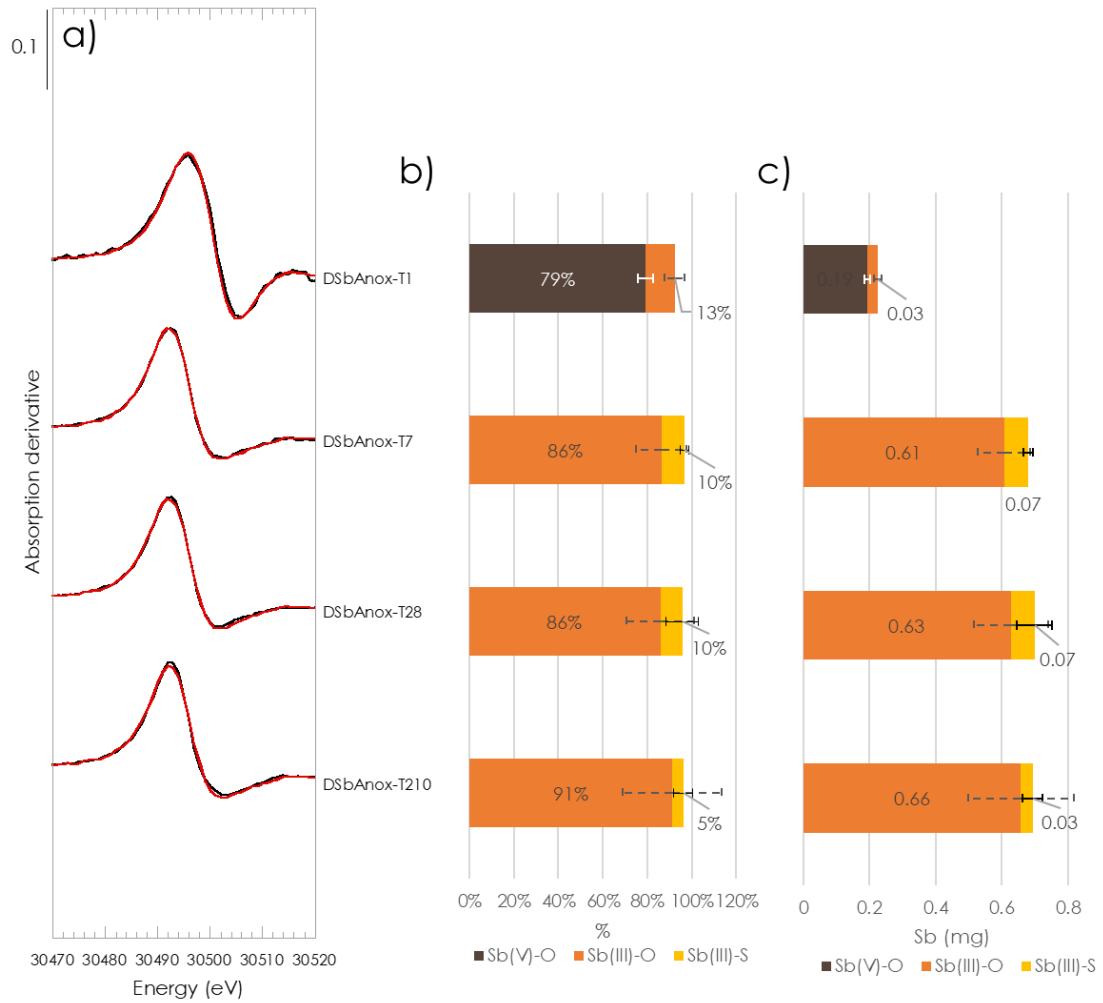


Figure IV.22 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectuées entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu anoxique (DSbAnox) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxygène en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyte (FeSbO_4) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

Tableau IV.13 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations DSbAnox. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V)-O (%)	Sb(III)-O (%)	Sb(III)-S (%)	Total (%)	R-Factor	chi ² _R (10 ⁻⁵)
S-DSbAnox-T1	79(4)	13(5)	-	92	0.007	1.33
S-DSbAnox-T7	-	86(11)	10(2)	97	0.0011	0.15
S-DSbAnox-T28	-	86(15)	10(7)	96	0.002	0.27
S-DSbAnox-T210	-	91(22)	5(4)	96	0.0032	0.45

Les données de spéciation liquide indiquent une majorité d'espèces Sb(III) dans l'eau à t7 (853 µg.L⁻¹ dans la phase dissoute et 705 µg.L⁻¹ dans l'eau interstitielle) et une proportion beaucoup moins importante au bout de 28 jours (126 µg.L⁻¹ dans la phase dissoute et 62 µg.L⁻¹ dans l'eau interstitielle).

Tableau IV.14 : Données de spéciation liquide exprimées en µg.L⁻¹ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations avec ajout de Sb dans la phase dissoute en milieu anoxique.

Nom échantillon	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
D-DSbAnox-1-T7	853	71
D-DSbAnox-1-T28	126	630
D-DSbAnox-Tx	53	77
EI-DSbAnox-1-T7	705	111
EI-DSbAnox-1-T28	62	381

IV.2 - Résultats et interprétations

IV.2.4.4 Isotopie de l'antimoine

La signature initiale du sédiment sans dopage est de $0,06 \pm 0,04$ ‰ et celle de la solution Sb(V) est de $0,24 \pm 0,05$ ‰. Ainsi, la précipitation de Sb enrichit le sédiment en isotopes lourds au vu de l'augmentation de $\delta^{123}\text{Sb}$ du sédiment à t1 ($0,11 \pm 0,07$ ‰) (Figure IV.23). À t7, la signature $\delta^{123}\text{Sb}$ est égale à celle de la solution de dopage, c'est-à-dire $0,24$ ‰ et celle-ci reste constante jusqu'à t210.

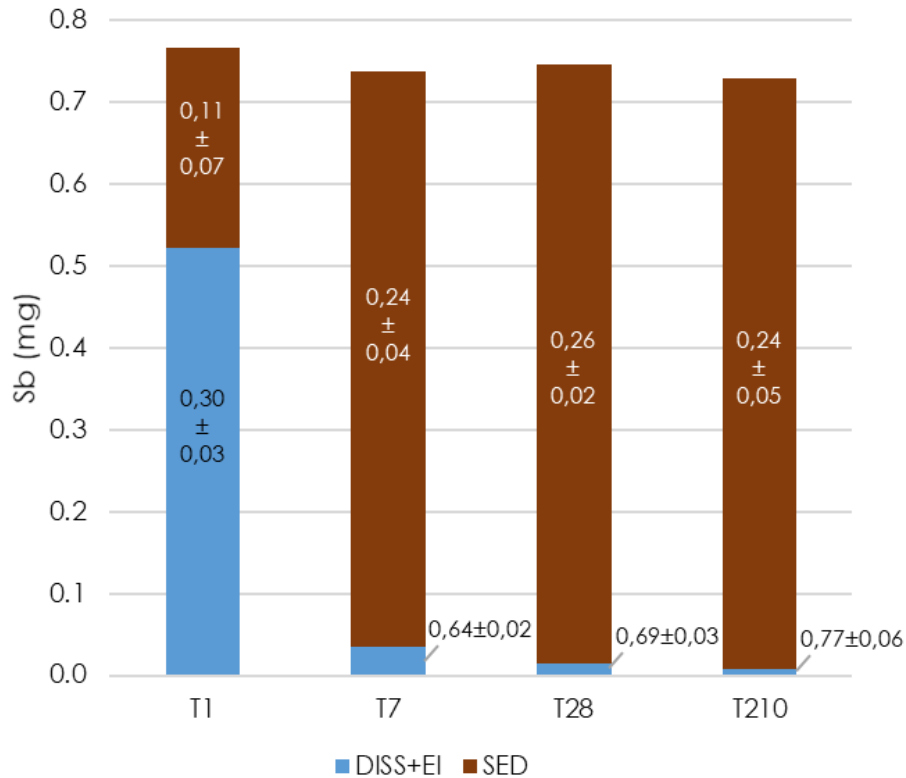


Figure IV.23 : Bilan de masse d'antimoine (mg) dans chaque incubation en considérant le sédiment et la colonne d'eau (eau interstitielle + dissous) et signature isotopique $\delta^{123}\text{Sb}$ associée à chaque fraction en $X \pm Y$ ‰.

IV.2.4.5 Discussion et comparaison avec DSbOx

En milieu anoxique, la conductivité atteint son maximum ($675 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) au bout de 28 jours contre 7 jours en milieu oxique. Cette différence est également observée dans les témoins et n'est donc pas liée à l'ajout de Sb dissous dans les incubations mais plutôt à la dissolution de la calcite plus tardive comme indiqué dans les témoins. L'analyse des DRX est similaire en milieu oxique et anoxique et ne met pas en évidence la formation de phases minérales majoritaires (Figure A.4 et Figure A.10).

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

La spéciation de Sb en **milieu anoxique** diffère du milieu oxiqne en particulier à t28 et t210. En l'absence d'oxygène, les espèces de Sb restent réduites et la part de Sb(III)-S augmente indiquant que les bactéries sulfato-réductrices sont actives même au bout de 210 jours (Arsic *et al.*, 2018; Kulp *et al.*, 2014). Au contraire, en conditions oxiqnes, le processus de respiration *via* O₂ domine entre t28 et t210 et Sb(III) se réoxyde entièrement.

Les données préliminaires des LCF sur les spectres EXAFS au seuil *K* de l'antimoine suggèrent qu'en l'absence d'oxygène, Sb(V) aura tendance à former des espèces co-précipitées avec Fe tandis qu'en milieu oxiqne, Sb(V) semble former des complexes de surface avec la ferrihydrite (Figure A.6 et Figure A.12 en annexe).

Les changements de spéciation de Sb dans les sédiments des incubations oxiqnes et anoxiqnes ne semblent pas générer de fractionnement isotopique de Sb entre t7 et t210. La précipitation de Sb vers le sédiment à t1 privilégie l'enrichissement en isotopes lourds dans le sédiment pour amener le sédiment qui stocke quasiment tout le Sb vers la signature du Sb(V) dissous initial. Dans cette expérience, à t28 et t210 $\delta^{123}\text{Sb}$ est plus élevé dans l'eau des incubateurs anoxiqnes ($0,69 \pm 0,03 \text{ ‰}$ et $0,77 \pm 0,06 \text{ ‰}$) comparé aux conditions oxiqnes ($0,42 \pm 0,05 \text{ ‰}$ et $0,50 \pm 0,07 \text{ ‰}$). Cela pourrait, par exemple, être lié au processus de sulfuration de Sb. L'échange de ligand O/S pour Sb pourrait donc entraîner un fractionnement liquide/solide plus important en privilégiant la sulfuration des isotopes légers (*e.g.* Ferrari *et al.*, 2022). Ces observations sont encourageantes pour la suite des travaux sur l'utilisation de Sb comme traceur des processus biogéochimiques.

IV.2.5 FhSbOx : incubateurs en milieu oxiqne dopés avec de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V)

IV.2.5.1 Aspect visuel et paramètres physico-chimiques

Visuellement, les incubateurs dopés avec la **ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en conditions oxiqnes** montrent un gonflement du sédiment dès le septième jour (Figure IV.24), *a priori* lié à l'accumulation de bulles de gaz. Au bout de 28 jours, les incubations sont colonisées de manière hétérogène par des structures organiques.

IV.2 - Résultats et interprétations

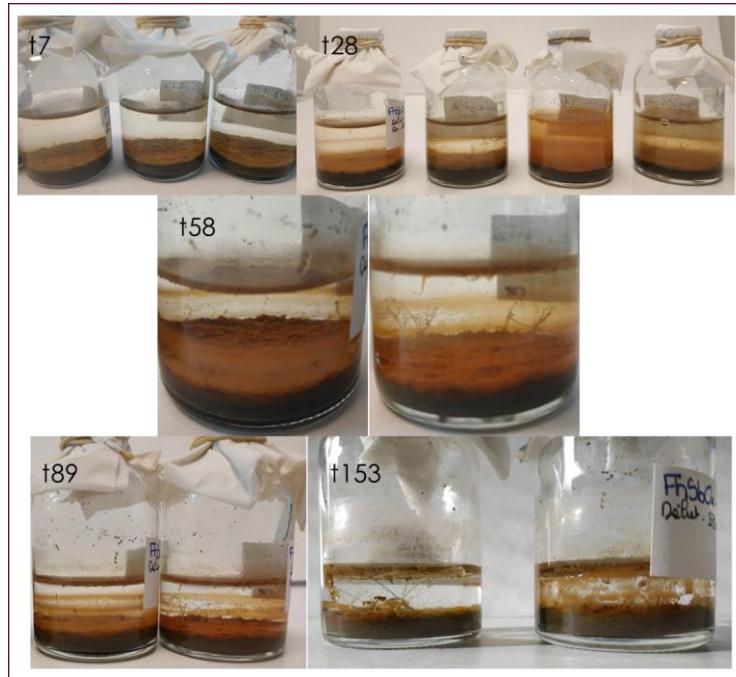


Figure IV.24 : Photographies des incubations dopés à l'antimoine co-précipité avec la ferrihydrite à sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours après le lancement en milieu oxygène (en haut) et détails à t7, t28, t58, t89 et t153 (en bas)

La conductivité dans les incubations est élevée dès t1 ($581 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et atteint son maximum à 28 jours ($923 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le taux d'oxygène est supérieur à 80 % dès le premier jour. Les pH de l'eau en haut de colonne ou après mélange n'indiquent pas une différence de pH dans les eaux au contact du sédiment et le haut de la colonne. Le pH après mélange varie entre 7,1 à t1 et 7,7 à t210.

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

Tableau IV.15 : Paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopés avec Sb(V) co-ferrihydrate en milieu oxygène (FhSbOx). Le pH Haut colonne d'eau ainsi que la conductivité et O₂ sont mesurés sans perturbation de la colonne. Le pH après mélange correspond au pH obtenu après mélange du sédiment et de la partie inférieure de la colonne d'eau. Les valeurs des deux pH sont semblables dans les incubateurs.

Code Duplicatas	pH Haut colonne	Conductivité (μS.cm ⁻¹)	O ₂	pH bas colonne Après mélange
FhSbOx-1-T1	7	581	92%	7.1
FhSbOx-1-T7	7.2	923	85%	7.5
FhSbOx-1-T28	7.8	339	83%	7.7
FhSbOx-T210	-	-	-	7.7

IV.2.5.2 Bilan de masse

Comme dans le témoin oxygène, peu d'éléments sont relargués dans la colonne d'eau (Figure IV.25). L'élément Na est relargué de t1 à t210 sans dépasser 6 % (0,6 mg). Le pic de Ca à t7 (22 %, 5 mg), le relargage de Mn (5 %, 30 μg) et Sr (6 %, 9 μg) est corrélé comme précédemment à la dissolution de la calcite. Malgré son abondance dans le sédiment avec l'ajout de la Ferrihydrate, Fe n'est pas relargué vers la phase dissoute (Figure IV.25).

IV.2 - Résultats et interprétations

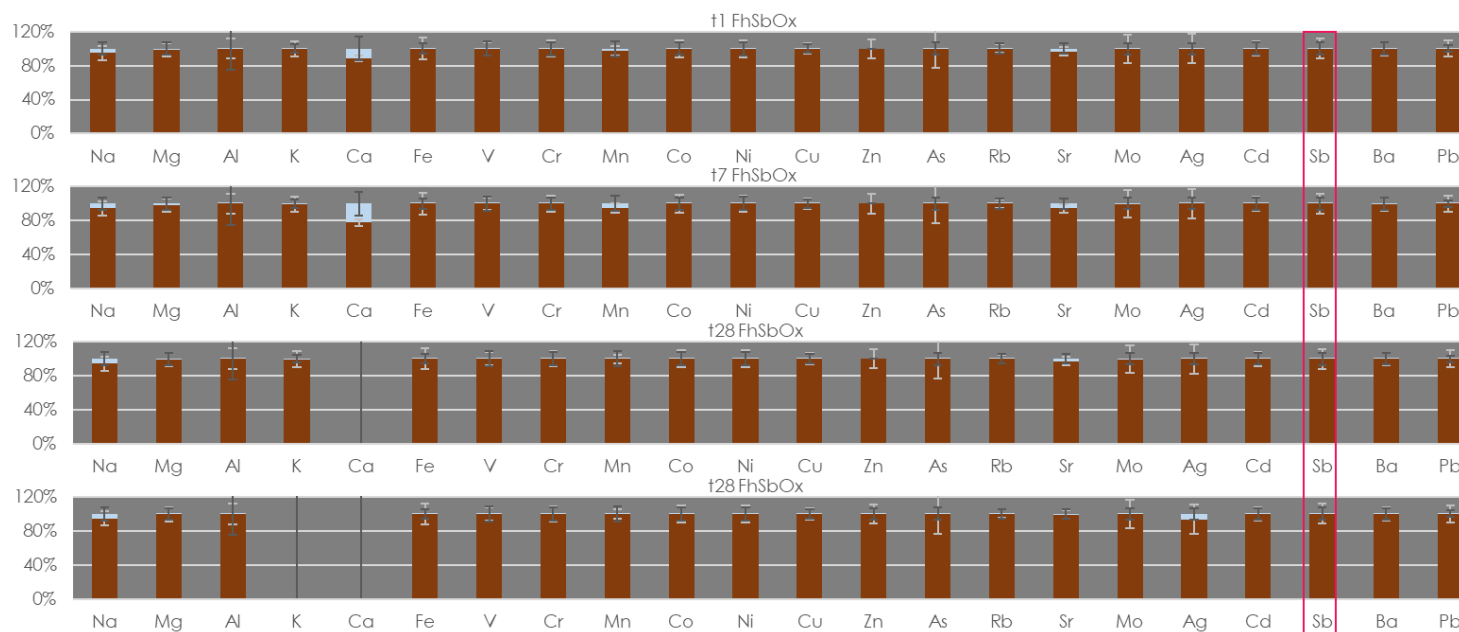


Figure IV.25 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations FhSbOx. La concentration en K n'a pas été déterminée à t210 et les concentrations Ca et Ag n'ont pas été déterminées à t28

Tableau IV.16 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau de FhSbOx à t1, t7, t28 et t210

		mg																					
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
				(10 ⁻³)			(10 ⁻²)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁷)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)
Eau	t1	0.5	0.1	5	0.1	3	0.08	0.1	0.2	10	2	5	0.3	<2	0.1	6	6	0.1	0.009	4	2	3	0.2
	t7	0.5	0.2	5	0.2	5	2	0.01	0.3	30	2	6	0.4	<2	0.1	9	9	0.06	0.003	2	2	5	0.04
	t28	0.6	0.1	5	0.1	1	0.2	0.02	0.3	1	0.4	4	0.5	<2	0.3	6	5	0.02	<LQ	2	0.7	2	0.09
	t210	0.4	0.05	0.5	ND	0.7	0.09	0.01	0.9	0.01	0.4	12	0.5	2	0.02	0.8	1	0.001	6	0.9	4	0.4	0.2
Sédiment	t1	9	9	103	31	20	164	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	6	7	1	0.9	0.8	0.2
	t7	9	8	99	30	18	164	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	7	1	0.9	0.7	0.3
	t28	9	8	101	31	ND	165	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	6	8	1	0.9	0.8	0.2
	t210	8	8	87	ND	ND	164	0.2	0.2	0.6	0.02	0.06	0.2	0.8	0.03	0.2	0.2	6	8	1	1.0	0.9	0.3

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

L'antimoine quant à lui reste dans la phase particulaire et est très peu relargué dans l'eau (moins de 4 ng) quels que soient les temps d'échantillonnage considérés (Tableau IV.16). Néanmoins, la concentration de Sb dans l'eau est supérieure à la limite de potabilité de l'eau ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$) à t210 ($48,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) du fait de la concentration liée à la diminution de la colonne d'eau par évaporation.

IV.2.5.3 Spéciation

Les spectres XANES au seuil K de l'antimoine des **incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique** sont présentés en Figure IV.26. A t7 le maximum de la dérivée du spectre XANES ne semble pas se décaler par rapport à t1. À t28, le maximum est décalé vers les basses énergies, correspondant aux espèces réduites. A t210 le maximum du spectre XANES se décale vers les hautes énergies, témoignant d'une oxydation de Sb dans le sédiment.

IV.2 - Résultats et interprétations

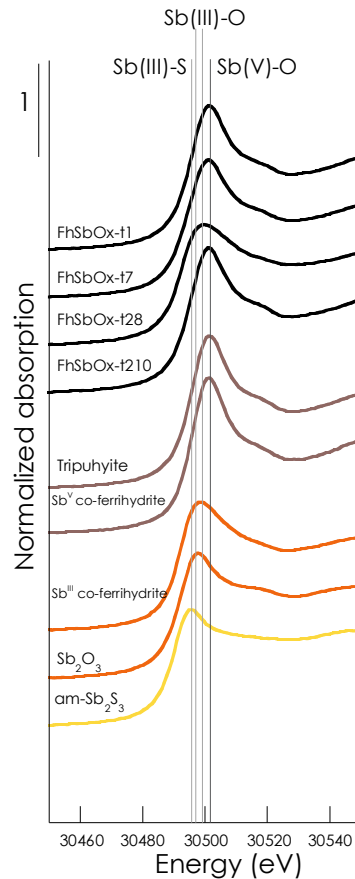


Figure IV.26 : Spectres XANES au seuil k de l'antimoine des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec $Sb(V)$ en milieu oxygène ($FhSbOx$) à un ($t1$), sept ($t7$), vingt-huit ($t28$) et deux-cent dix ($t210$) jours après le début des incubations (noir), les références $Sb(V)-O$ (marron) sont la tripuhyite ($FeSbO_4$) and $Sb(V)$ co-précipité avec le ferrihydrite; les références $Sb(III)-O$ (orange) sont $Sb(III)$ co-précipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, $Sb(V)-O$ (30 501 eV), $Sb(III)-O$ (30 497-30 499 eV) et $Sb(III)-S$ (30 496 eV).

Au niveau quantitatif, les LCF effectuées sur les dérivées premières des spectres XANES indiquent une augmentation de la part des espèces $Sb(III)-O$ entre $t1$ et $t28$ passant de 9 ± 3 % à 78 ± 4 % résultat de la réduction progressive de $Sb(V)-O$ en $Sb(III)-O$ (Figure IV.27 et Tableau IV.17). À 28 jours, la LCF sur les spectres XANES ne s'ajuste pas correctement avec le signal. Les données préliminaires des LCF sur les spectres EXAFS (Figure A.14 et Tableau A.14) indiquent également un problème d'ajustement à $t28$ avec un χ^2_R plus de deux fois plus élevé qu'à $t1$, $t7$ et $t28$. Cela est lié au fait qu'il nous manque une référence dans ce système. Au bout de 210 jours, la colonne d'eau a fortement diminué et Sb s'est oxydé. Seule une fraction de 16 ± 3 % de $Sb(III)-O$ persiste.

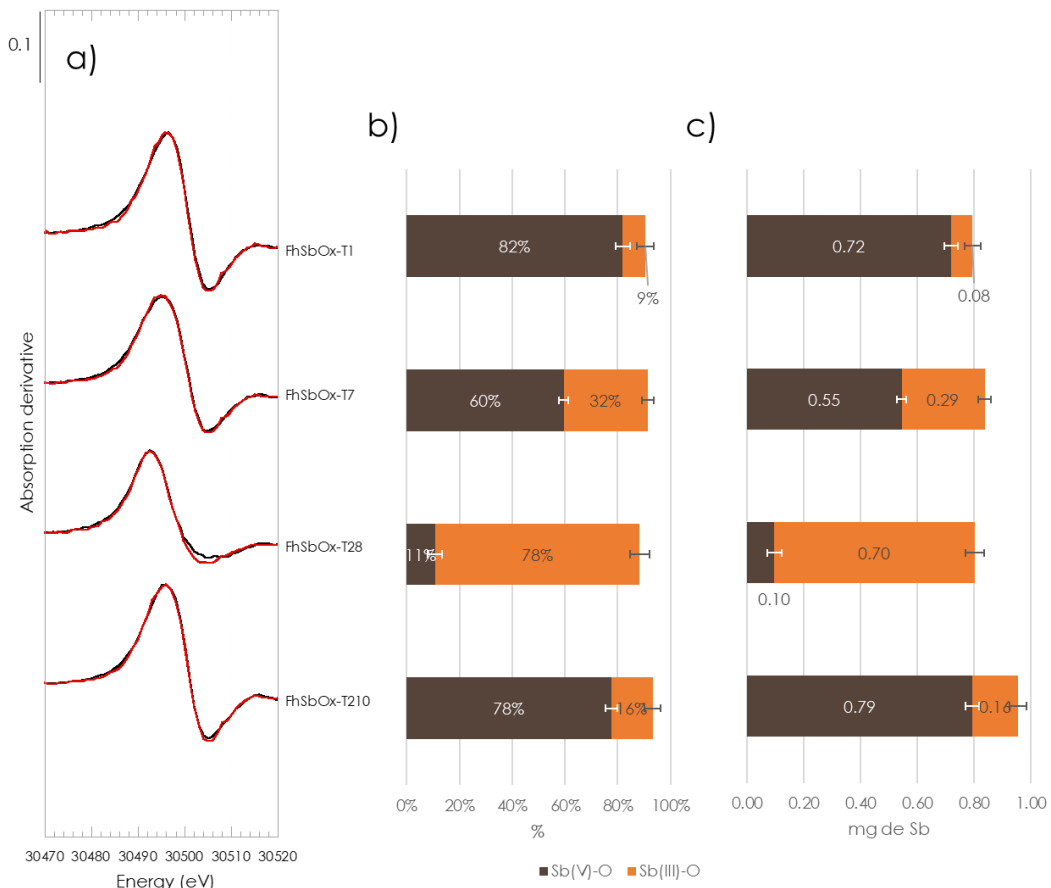


Figure IV.27 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectuées entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées à la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxygène (FhSbOx) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxygène en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyte ($FeSbO_4$) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.

IV.2 - Résultats et interprétations

Tableau IV.17 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil *K* de l'antimoine des incubations FhSbOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (chi²_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V)-O (%)	Sb(III)-O (%)	Total (%)	R-Factor (10 ⁻³)	chi ² _R (10 ⁻⁶)
S-FhSbOx-T1	82(3)	9(3)	91	3.96	8.4
S-FhSbOx-T7	60(2)	32(2)	91	2.66	4.6
S-FhSbOx-T28	11(3)	78(4)	88	7.46	9.3
S-FhSbOx-T210	78(2)	16(3)	93	2.6	5.5

Les analyses de spéciation dans la colonne d'eau n'indiquent pas la présence d'espèces Sb(III) à t7. À 28 jours, la concentration de Sb(III) dans le haut de la colonne d'eau est de 0,22 µg.L⁻¹ et inférieure à 0,1 µg.L⁻¹ dans la partie inférieure de la colonne.

Tableau IV.18 : Données de spéciation liquide exprimées en µg.L⁻¹ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations avec ajout de Sb co-précipité avec de la ferrihydrite en milieu oxiq

Nom échantillon	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
D-FhSbOx-1-T7	<0.2*	4.56
D-FhSbOx-1-T28	0.22	0.88
EI-FhSbOx-1-T7	<0.04*	8.48
EI-FhSbOx-1-T28	<0.1**	4.89

*<LD ; **<LQ

	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
LD	0.04	0.05
LQ	0.12	0.17

En conditions **oxiques et en présence de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V)**, les spectres XANES au seuil *K* du fer ont également été acquis de t1 à t28. En premier lieu, le maximum d'absorption se déplace vers les basses énergies au cours de l'incubation, témoignant d'une réduction du fer. Ainsi, contrairement aux expériences témoins sans ajout de fer, la présence de ferrihydrite permet d'initier rapidement des processus de bioréduction du fer dans le sédiment. Des combinaisons linéaires d'espèces de référence ont été réalisées sur les spectres XANES en considérant le spectre du sédiment initial (CDA) à t0, une ferrihydrite 2lines représentant le type de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V), et un set important de références au seuil du fer parmi lesquelles oxydes, oxyhydroxydes, argiles, phosphates, carbonates, etc. Il ressort que le meilleur ajustement est obtenu lorsque la magnétite (Fe₃O₄, oxyde mixte de Fe(II)/Fe(III)) est ajoutée comme 3^{ème} composante

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

(Figure IV.28 et Tableau IV.19). À t_1 , 58 ± 7 % des espèces du fer peuvent être expliquées par les espèces initialement présentes dans le sédiment (sédiment de référence CDA), 27 ± 7 % de ferrihydrite ajoutée à t_0 et une significative contribution de magnétite (19 ± 2 %). À t_7 , la part de magnétite augmente à 31 ± 3 % tandis que celle issue du sédiment diminue légèrement à 43 ± 8 %. À t_{28} , l'ajustement des données indique que l'intégralité de la ferrihydrite ajoutée initialement est transformée en magnétite. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que cette nouvelle phase, représentant environ 60 % du fer final (99 mg soit $\sim 3,3$ %wt), est une phase porteuse importante de Sb. De plus, un examen des références de magnétite associées du Sb dans l'article de Kirch *et al.* (2008), permet de reconnaître des oscillations caractéristiques dans le spectre EXAFS au seuil de Sb à t_{28} , structures qu'il est impossible de reproduire avec notre set actuel de références.

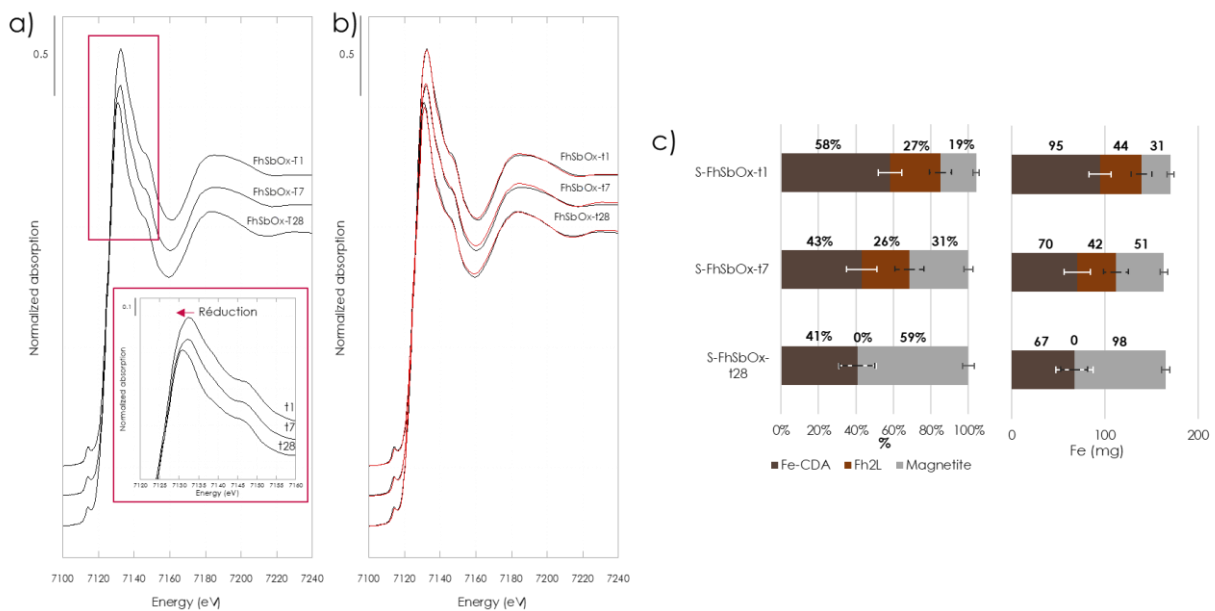


Figure IV.28 : (a) Spectres XANES au seuil K du fer des échantillons correspondant aux expériences d'incubation avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxygène (FhSbOx), montrant une réduction graduelle du fer de t_1 à t_{28} , (b) les combinaisons linéaires associées (donnée en noir, ajustement en rouge) et (c) résultats des combinaisons linéaires en pourcentage, ou rapportées à la masse totale de fer dans le sédiment (marron foncé le sédiment CDA, marron clair la ferrihydrite 2L, gris la magnétite).

Tableau IV.19 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K du fer des incubations FhSbOx. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 7112 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2 réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée

IV.2 - Résultats et interprétations

par le logiciel Athena.

Echantillon	CDA (%)	Fh2L (%)	Magnétite (%)	Total (%)	R-Factor	chi ² _R (.10 ⁻⁴)
S-FhSbOx-T1	58(7)	27(7)	19(2)	104	3.48E-04	0.882
S-FhSbOx-T7	43(8)	2(8)	31(3)	100	4.84E-04	1.19
S-FhSbOx-T28	41(12)	0(9)	59(3)	100	5.77E-04	1.45

IV.2.5.4 Discussion

Les bilans de masse dans **FhSbOx**, indiquent que tous les éléments analysés restent majoritairement dans le sédiment tout au long de l'expérience de vieillissement. Les éléments Fe et Sb semblent efficacement piégés dans le sédiment dopé avec la ferrihydrite et ne sont pas relargués dans la colonne d'eau au moment des prélèvements.

À 28 jours, la colonne d'eau semble visuellement stratifiée dans les incubateurs FhSbOx avec dans le bas de la colonne d'eau la présence d'un film probablement bactérien et une coloration orangée. Les données de spéciation liquide suggèrent la présence de 0,22 µg.L⁻¹ des espèces de Sb sous forme Sb(III) contre <0,1 µg.L⁻¹ dans la partie inférieure. À t28, l'ajustement par combinaison linéaire du spectre XANES au seuil *K* du fer indique la présence de magnétite (oxyde de Fe(II) et Fe(III)). De plus, le spectre XANES au seuil *K* de l'antimoine montre un pic plus large qu'à t1, t7 ou t210 et l'absence de l'épaule après seuil (Figure IV.27) est typique de la magnétite adsorbée avec Sb(III) dont le spectre est présenté dans l'article de Kirsch *et al.* (2008). De même, le spectre EXAFS au seuil *K* de l'antimoine présenté en Figure A.14 des Annexes ressemble au spectre de Sb(III) adsorbé à la magnétite de Kirsch *et al.* (2008). La magnétite a la capacité de réduire Sb(V) en Sb(III) par des échanges de charges lors de la formation des complexes de surface de sphère interne avec Sb(V), expliquant ainsi la présence de Sb(III) dans le sédiment à t28 (Karimian *et al.*, 2019b; Kirsch *et al.*, 2008). Les processus de formation de la magnétite impliquent la dissolution réductrice de la ferrihydrite (Han *et al.*, 2018a; Hansel *et al.*, 2005; Zegeye *et al.*, 2021). Une dissolution partielle de la ferrihydrite est identifiée par analyses au MEB, montrant notamment un craquellement des oxyhydroxydes de fer à t28 et des halos autour des oxydes à t210 (Figure IV.29), possiblement liés à la transformation d'oxyhydroxydes à magnétite.

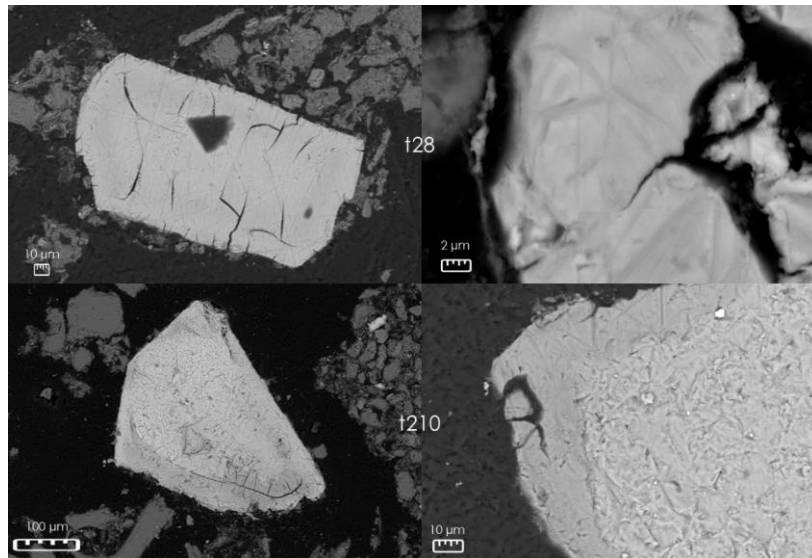


Figure IV.29 : Photographies MEB d'oxydes de fer à t28 (en haut) et t210 (en bas)

À 210 jours d'incubation, la hauteur de la colonne d'eau n'est plus que de quelques millimètres de hauteur. La LCF sur les spectres XANES indique 78 ± 2 % d'espèces Sb(V)-O, ce qui montre que la magnétite porteuse de Sb est oxydée par diffusion de l'oxygène dans le sédiment.

IV.2 - Résultats et interprétations

IV.2.6 FhSbAnox : incubateurs en milieu anoxique dopés avec de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V)

IV.2.6.1 Aspect visuel et paramètres physico-chimiques

En milieu anoxique la seule différence visible entre 1 jour et 28 jours d'incubation est la couleur du sédiment qui semble être devenu plus sombre (Figure IV.30). A 210 jour, des taches brunes sont visibles sur les parois en verre du flacon.

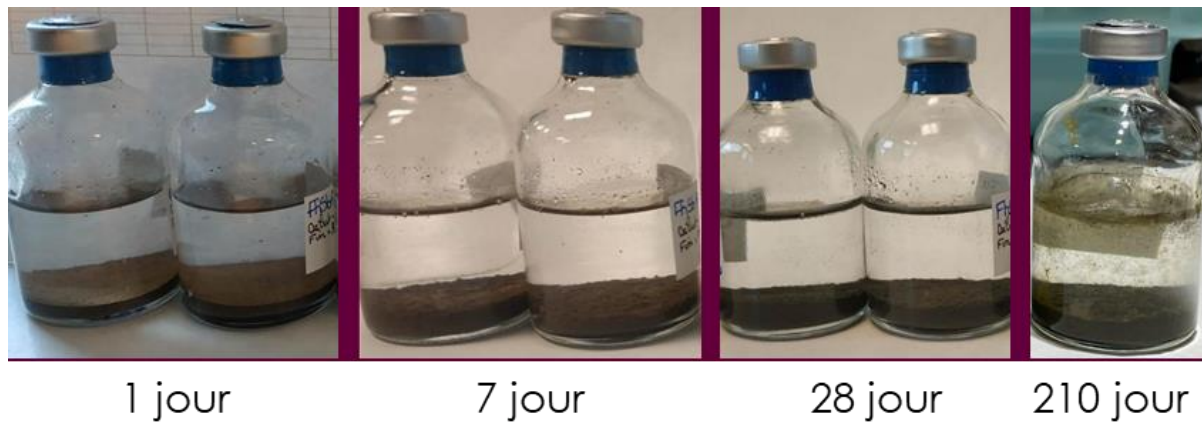


Figure IV.30 : Photographies des expériences d'incubations dopées à l'antimoine co-précipité avec la ferrihydrite en milieu anoxique à sept jours, vingt-huit jours et deux-cent dix jours

Le pH en milieu anoxique est globalement plus acide (moyenne 6,7 qu'en milieu oxygène (moyenne 7,5) et plus faible dans le haut de la colonne d'eau (entre 6,1 (t1) et 6,8 (t7)) que dans le bas étant donné l'augmentation du pH après mélange (6,3 (t1) à 7 (t28)) (Tableau IV.20). Au bout de 7 jours d'incubation, la conductivité est légèrement plus élevée en milieu anoxique qu'en condition oxygène ($1132 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ vs. $923 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et plus de 2 fois plus élevée à t28 avec une conductivité de ($1475 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ vs. $339 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Chapitre IV - Vieillissement de sédiment en conditions contrôlées

Tableau IV.20 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopé la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique. Le pH Haut colonne est pris sans perturbation de la colonne comme la conductivité et l'oxygène

Code Duplicatas	pH Haut colonne	Conductivité (μS.cm⁻¹)	O₂	pH bas colonne Après mélange
FhSbAnox-1-T1	6.1	576	<15%	6.3
FhSbAnox-1-T7	6.8	1132	12.10%	6.9
FhSbAnox-1-T28	6.7	1475	21.9	7
FhSbAnox-T210	6.3			6.6

IV.2.6.2 Analyses minéralogiques : DRX

L'analyse des diffractogrammes des incubateurs montrent la présence de 2 pics correspondant possiblement à de la magnétite à t210 (Figure IV.31).

IV.2 - Résultats et interprétations

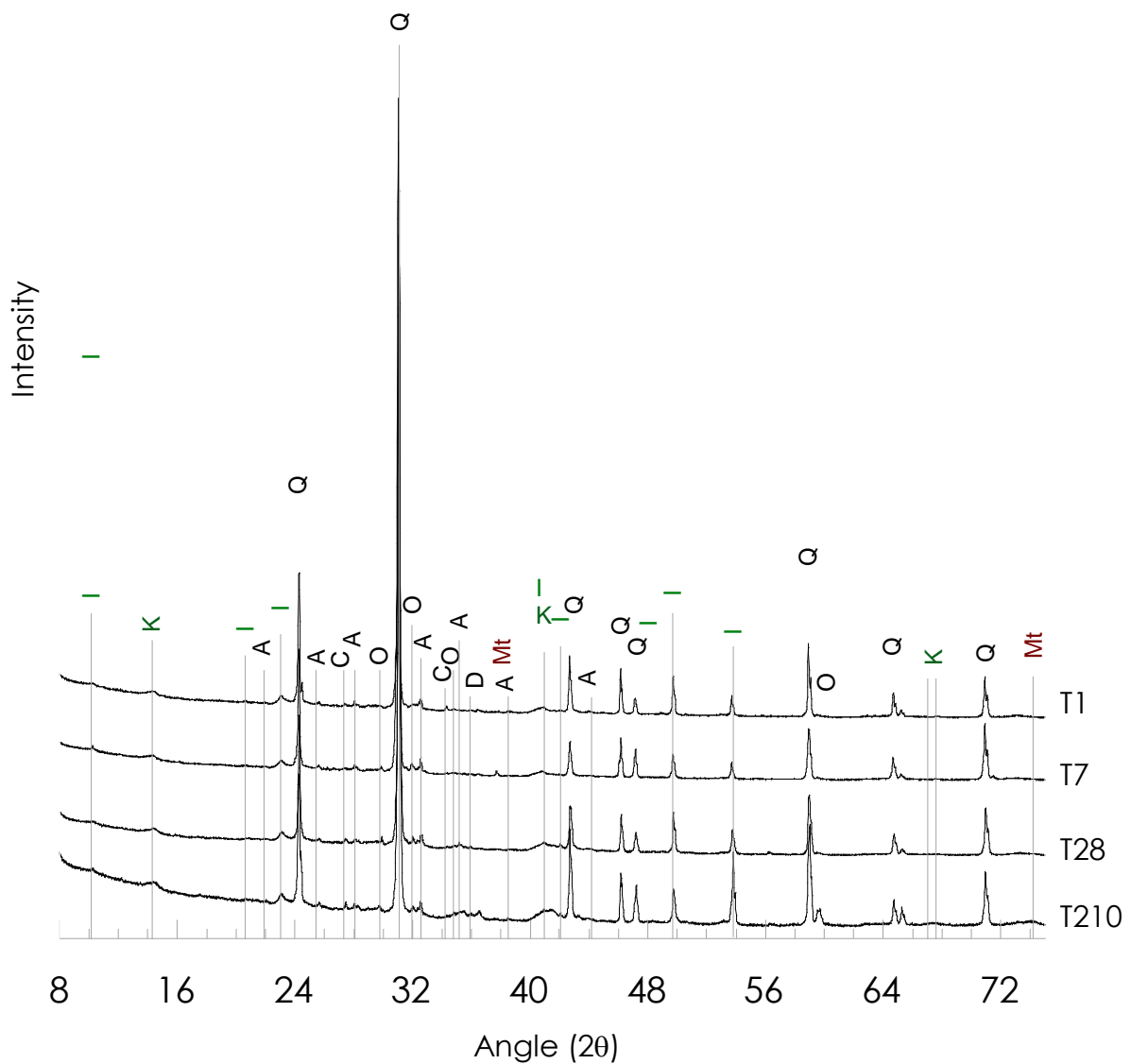


Figure IV.31 : Diffractogrammes des incubations anoxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbAnox) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie, Mt = magnétite

IV.2.6.3 Bilan de masse

Le bilan de masse indique un relargage de Ca (30 % de Ca total), Sr (10 %) et Mn (8 %) dans la colonne d'eau (Figure IV.32 et Tableau IV.21). Ces observations sont en adéquation avec une dissolution de la calcite.

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

De plus, un relargage de Sb 10 fois plus important à t210 qu'à t1, 7 et 28 mais aussi qu'en milieu oxique avec ajout de ferrihydrite est visible (0,1 %). Fe est également faiblement relargé (1 %). Ces relargages dans la colonne d'eau sont probablement engendrés par la dissolution réductrice des oxy(hydroxy)des de fer (Fh) par des processus biologiques (Burton *et al.*, 2019a).

IV.2 - Résultats et interprétations

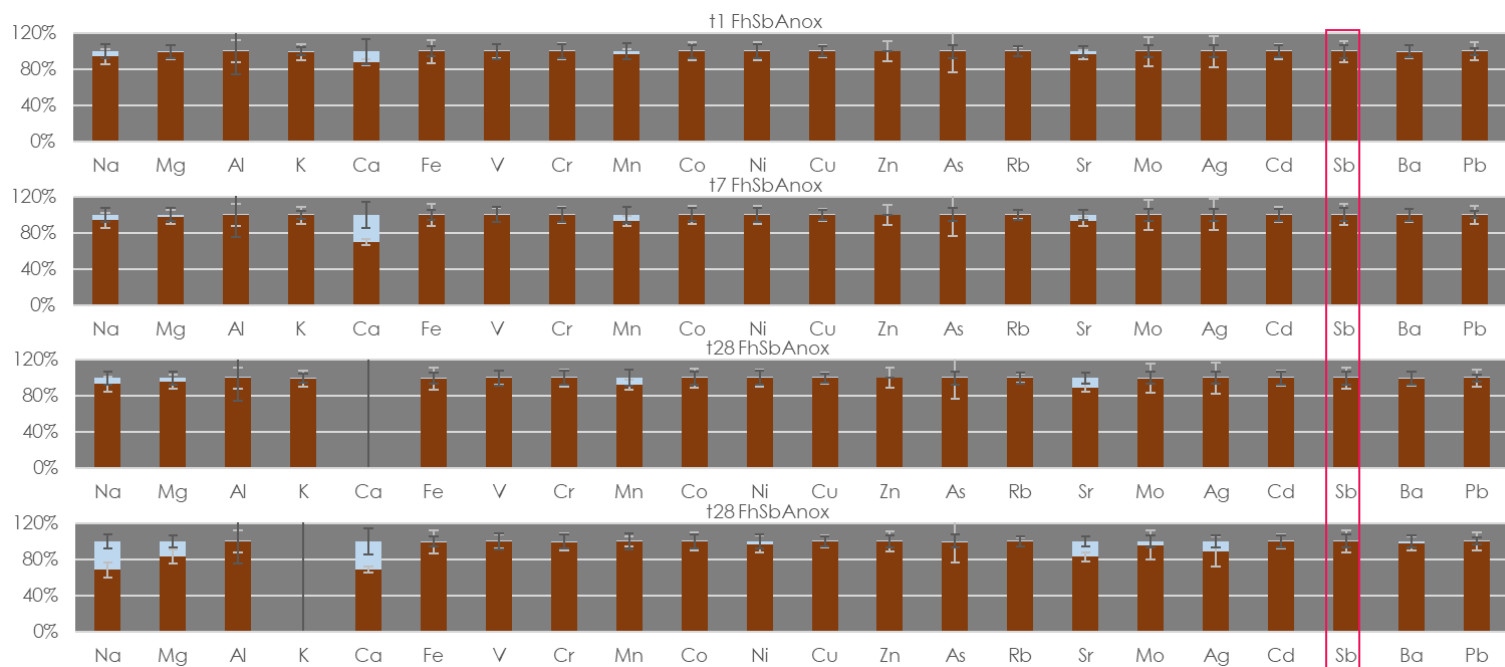


Figure IV.32 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations FhSbAnox. La concentration en K n'a pas été déterminée à t210 et la concentration en Ca n'a pas été déterminée à t28 dans le sédiment.

Tableau IV.21 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau de FhSbAnox à t1, t7, t28 et t210

		mg																					
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
				(10 ⁻³)		(10 ⁻²)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁷)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)
Eau	t1	0.5	0.1	5	0.1	3	4	0.07	0.4	20	2	5	0.06	<2	0.1	5	6	0.09	0.007	2	2	2	0.09
	t7	0.6	0.2	5	0.2	7	20	0.03	0.5	30	3	6	0.5	<2	0.1	0.1	10	0.1	<LQ	3	1	6	0.1
	t28	0.6	0.3	5	0.2	9	80	0.02	0.7	40	2	5	0.5	<2	0.3	9	20	0.1	0.005	2	0.5	6	0.1
	t210	3.7	1.53	3	ND	11	100	0.06	13	2	8	2	0.5	3	2	0.4	30	3	11	3	11	23	2
Sédiment	t1	9	8	95	29	19	162	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	9	9	1	0.9	0.7	0.2
	t7	9	8	101	30	15	161	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	2	1	0.9	0.8	0.3
	t28	9	8	98	29	ND	172	0.2	0.2	0.5	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.1	5	8	1	1.0	0.8	0.2
	t210	8	8	85	ND	24	166	0.2	0.2	0.6	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	6	8	1	1.1	0.9	0.3

ND = Non Déterminé

IV.2.6.4 Spéciation

Le maximum du spectre XANES au seuil *K* de l'antimoine reste à la même position à t7 qu'à t1 indiquant une absence de réduction significative de Sb (Figure IV.33). Les maxima à t28 et t210 sont décalés vers les basses énergies, indiquant une réduction de l'antimoine. De plus, la forme des spectres XANES semble, comme dans le cas anoxique, se rapprocher de celle de la magnétite adsorbée avec Sb(III) de l'article de Kirsch et al. (2008).

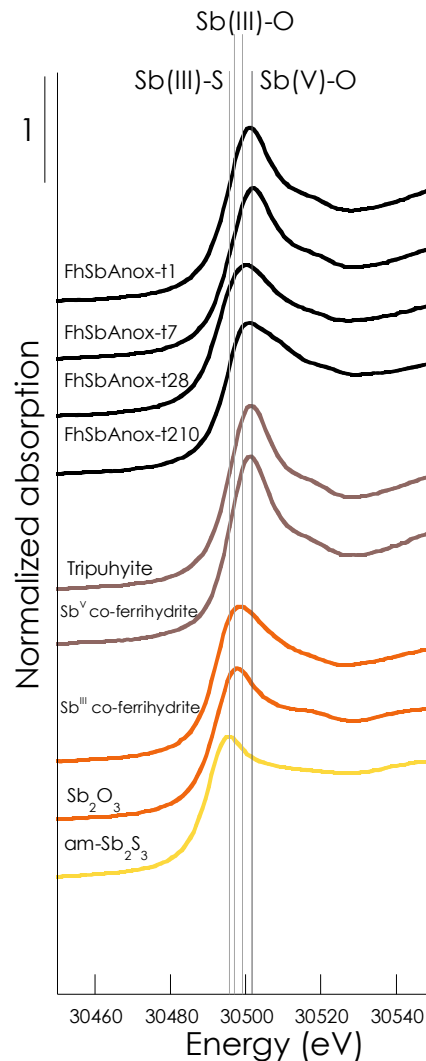


Figure IV.33 : Spectres XANES au seuil *k* de l'antimoine des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique (FhSbAnox) à un (t1), sept (t7), vingt-huit (t28) et deux-cent dix (t210) jours après le début des incubations (noir), les références Sb(V)-O (marron) sont la tripuhyite ($FeSbO_4$) and Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite; les références Sb(III)-O (orange) sont Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite, Sb_2O_3 et Sb_2S_3 amorphe. Les lignes verticales représentent le maximum du signal XANES pour les environnements chimiques et ligands connus, Sb(V)-O (30 501 eV), Sb(III)-O (30 497-30 499 eV) et Sb(III)-S (30 496 eV).

IV.2 - Résultats et interprétations

Les analyses par LCF effectuées sur la dérivée première des spectres XANES au seuil K de Sb des incubations anoxiques sont présentées en Figure IV.34 et Tableau IV.22. À t1, l'ajustement est meilleur avec ajout d'une composante Sb(III)-O à $16 \pm 3 \%$ (χ^2_R de $4,9 \cdot 10^{-6}$ avec contre $21 \cdot 10^{-6}$ sans Sb(III)-O). A t7, la LCF donne un résultat moins bon qu'à t1 (cf. χ^2_R Tableau IV.22), et aucun des standards disponibles au seuil de l'antimoine ne permettent d'ajuster plus correctement les données. En milieu oxygène, une réoxydation était visible à t210 mais ici les dérivées premières des spectres XANES montrent un aplanissement du spectre après le maximum d'adsorption en lien avec l'augmentation de la part de Sb associé à la magnétite dans l'échantillon entre t28 et t210 (Kirsch *et al.*, 2008). De plus, le spectre EXAFS au seuil K de l'antimoine à t210 (Figure IV.35) et la baisse d'intensité de la distance Sb-O à $1,51 \text{ \AA}$ couplée à l'augmentation de l'intensité du pic à $3,3 \text{ \AA}$ des TF à t28 et t210 TF (Figure A.16) indiquent de façon non équivoque la présence de Sb associé à la magnétite (Kirsch *et al.*, 2008). Une étude détaillée sera nécessaire pour déterminer s'il s'agit uniquement de Sb(III), et pour déterminer le type d'association de Sb avec le minéral (*e.g.* Sb(III) en complexe de sorption à la place du Fe(III) tétraédrique ; Kirsch *et al.*, 2008).

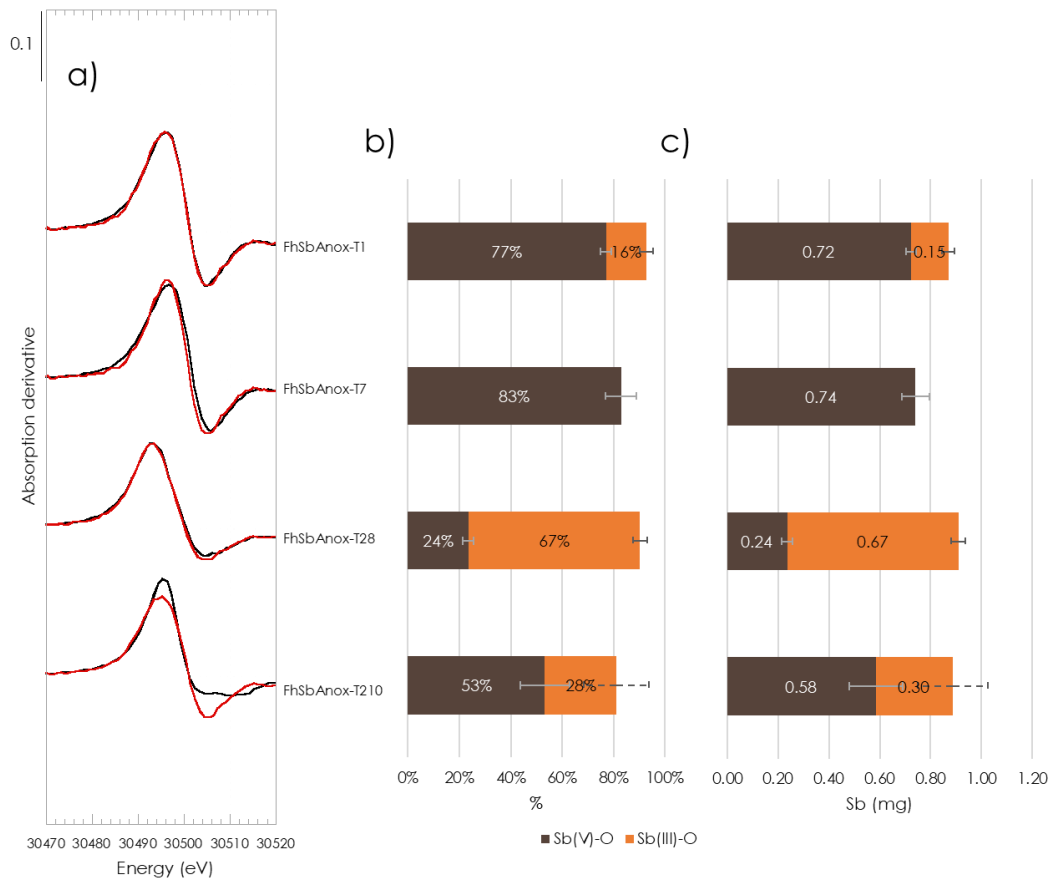


Figure IV.34 : Graphiques représentant (a) les résultats des ajustements par combinaisons linéaires sur les dérivées des spectres XANES effectués entre -30 et 50 eV du saut de seuil au seuil K de l'antimoine (30491 eV) des incubations dopées à la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique (FhSbAnox) (données expérimentales en noir et combinaisons en rouge) pour les échantillons issus des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxique en utilisant les références Sb(V) co-précipité avec le ferrihydrite et la tripuhyite ($FeSbO_4$) pour Sb(V)-O (marron); la Sb(III) co-précipité avec la ferrihydrite pour Sb(III)-O (orange) et Sb_2S_3 amorphe pour Sb(III)-S (jaune). (b) les résultats normalisés montrant le pourcentage de chaque composante et (c) le pourcentage de chaque composante ramené à la masse de Sb dans l'échantillon.

IV.2 - Résultats et interprétations

Tableau IV.22 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbAnox. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 30491 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2_R réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V)-O (%)	Sb(III)-O (%)	Total (%)	R-Factor (10^{-3})	χ^2_R (10^{-5})
S-FhSbAnox-T1	77(2)	16(3)	93	2.35	0.49
S-FhSbAnox-T7	83(6)	-	83	2.47	4.77
S-FhSbAnox-T28	24(2)	67(3)	90	4.06	0.55
S-FhSbAnox-T210	53(10)	28(13)	81	6.34	9.28

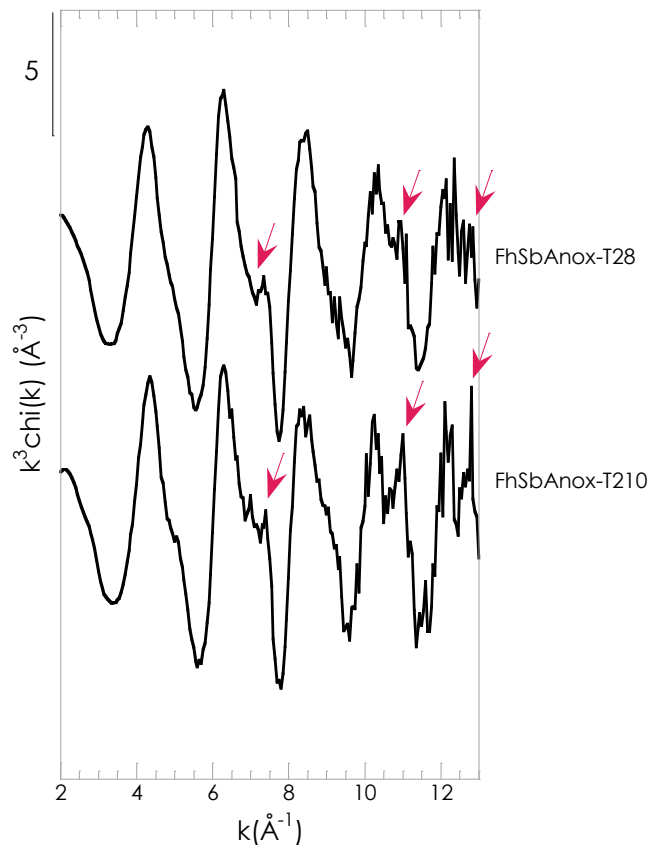


Figure IV.35 : Spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil K de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrite co-précipitée Sb(V) en milieu anoxique au bout de vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours (t210).

L'analyse des spectres XANES au seuil K du fer de **FhSbAnox** indique, comme en milieu oxygène, que l'espèce prédominante à t28 est la magnétite avec une contribution de 65

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

$\pm 3\%$ (Figure IV.36 et Tableau IV.23), ce qui reste proche des 59 % observé dans le cas oxydant.

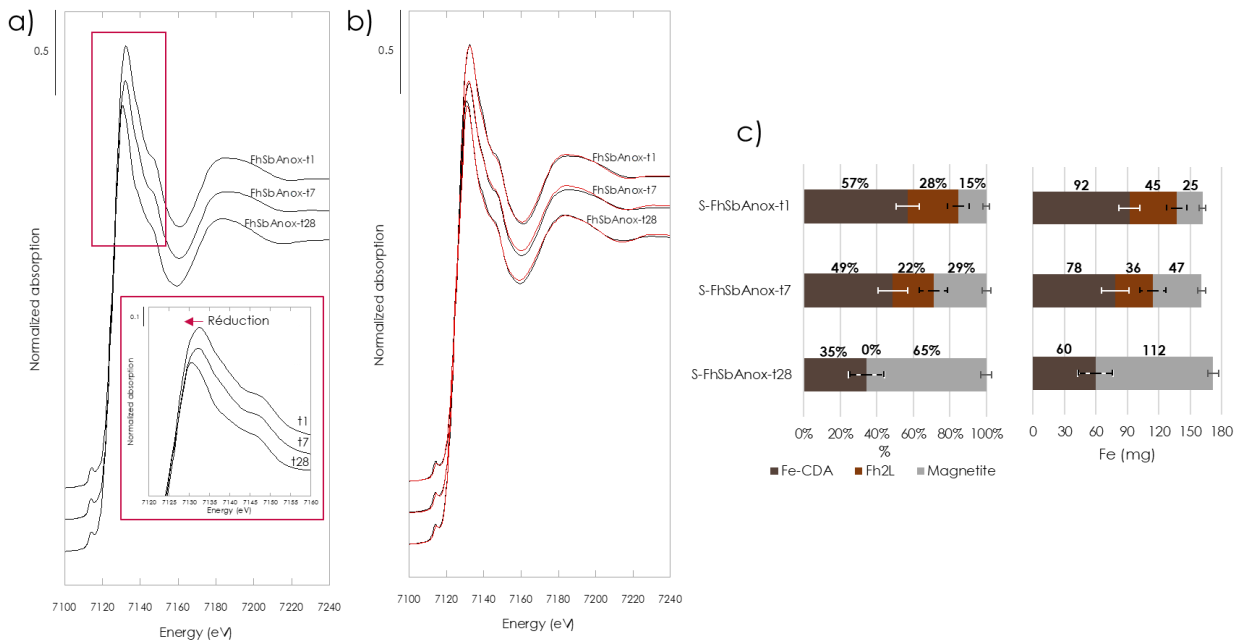


Figure IV.36 : (a) Spectres XANES au seuil K du fer des échantillons correspondant aux expériences d'incubation avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique (FhSbAnox), montrant une réduction graduelle du fer de t1 à t28, (b) les combinaisons linéaires associées (donnée en noir, ajustement en rouge) et (c) résultats des combinaisons linéaires en pourcentage, ou rapportées à la masse totale de fer dans le sédiment (marron foncé le sédiment CDA, marron clair la ferrihydrite 2L, gris la magnétite).

Tableau IV.23 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres XANES au seuil K du fer des incubations FhSbAnox. Les LCF sont réalisées entre -30 et 50 eV autour du saut de seuil situé à 7112 eV avec le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2 réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Échantillon	CDA (%)	Fh2L (%)	Magnétite (%)	Total (%)	R-Factor (10^{-4})	χ^2_R (10^{-4})
S-FhSbAnox-T1	57(6)	28(6)	15(2)	100	2.56	0.65
S-FhSbAnox-T7	49(8)	22(8)	29(2)	100	4.51	1.12
S-FhSbAnox-T28	35(10)	0(9)	65(3)	100	6.49	1.63

Les données de spéciation liquide indiquent la présence d'espèces Sb(III) dans la colonne d'eau à t7, t28 et t210 avec un maximum de $0,59 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à t28. Dans les eaux interstitielles, Sb(III) est présent à 28 jours à hauteur de $0,40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Sb total (Tableau IV.24).

IV.2 - Résultats et interprétations

Tableau IV.24 : Données de spéciation liquide exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles des incubations dopées avec Sb co-précipité avec de la ferrihydrite en milieu anoxique.

Nom échantillon	Sb(III) $\mu\text{g}/\text{L}$	Sb(V) $\mu\text{g}/\text{L}$
D-FhSbAnox-1-T7	0.23	2.12
D-FhSbAnox-1-T28	0.59	1.32
D-FhSbAnox-Tx	0.43	2.62
EI-FhSbAnox-1-T7	<0.1**	4.97
EI-FhSbAnox-1-T28	0.40	1.51

*<LD ; **<LQ

	Sb(III) $\mu\text{g}/\text{L}$	Sb(V) $\mu\text{g}/\text{L}$
LD	0.04	0.05
LQ	0.12	0.17

IV.2.6.5 Discussion et comparaison avec FhSbOx

La baisse du pH dans les incubations anoxiques peut être liée à la minéralisation de la matière organique (Verbeeck *et al.*, 2019, 2021).

À partir de t7, de la magnétite se forme ($\sim 30\%$) dans les systèmes oxygènes et anoxiques et représente plus de la moitié de Fe total à t28 (59 %) (TF en oxygène et anoxique en comparaison des données de Kirsch *et al.* (2008) présentées en Figure IV.37). Les images MEB montrent bien des processus d'altération des particules de Fh portant initialement le Fe dans les sédiments avec la présence de fissures détectées à t28 dans les oxyhydroxydes de fer et l'apparition d'un halo autour de l'oxy(hydro)xyde à t210 (Figure A.17).

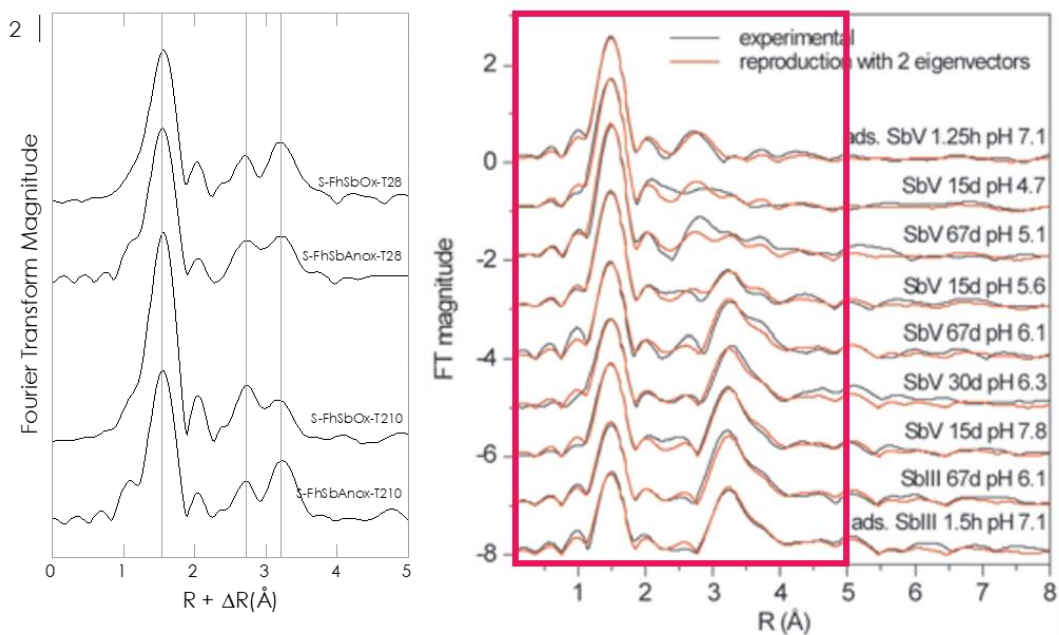


Figure IV.37 : Transformées de Fourier au seuil K de l'antimoine : à gauche - des

Chapitre IV - Vieillissement de sédiment en conditions contrôlées

échantillons FhSbAnox et FhSbOx à t8 et t210, à droite – de magnétite mises dans des solutions contenant Sb(V) ou Sb(III) pendant 1,25h à 67 jours à pH 4,7 à 7,8 (Kirsch et al., 2008).

IV.2.7 FhSbSOx : incubateurs en milieu oxique dopés avec de la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) avec flush de sel à t28

IV.2.7.1 Bilan de masse

La masse de Na mesurée à t28 est liée au flush de sel composé de NaCl (Figure IV.38 et Tableau IV.25). Le flush de sel à t28 dans l'incubateur dopé avec la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) ne provoque pas de relargage de Fe ou de Sb dans la phase dissoute.

IV.2 - Résultats et interprétations

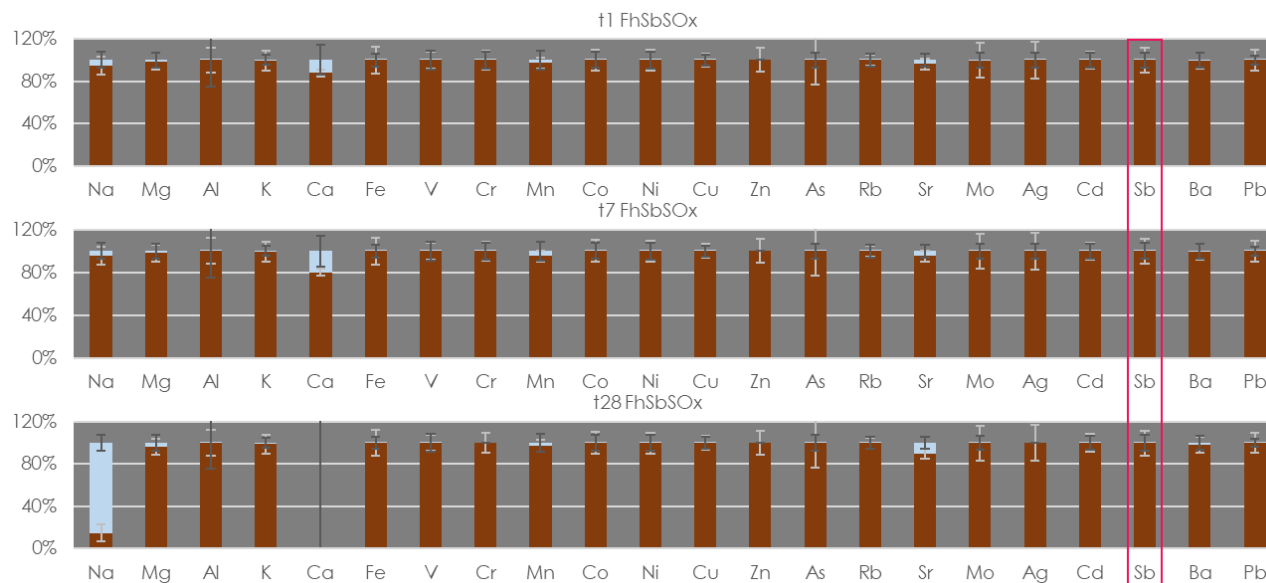


Figure IV.38 : Pourcentage de chaque élément dans la fraction sédimentaire (marron) vs. dans l'eau (bleu) dans les incubations FhSbOx. La concentration en potassium (K) n'a pas été déterminée à t210 et celles en Ca et Ag n'ont pas été déterminées à t28

Tableau IV.25 : Masse de chaque élément en milligramme dans le sédiment et dans l'eau à t1, t7, t28 et t210

		mg																					
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
				(10 ⁻³)			(10 ⁻²)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁴)		(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁷)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻³)	(10 ⁻⁵)
Eau	t1	0.5	0.1	5	0.2	3	0.07	0.08	0.3	10	2	5	0.1	<2	0.1	6	6	0.09	0.007	2	2	3	0.06
	t7	0.4	0.1	4	0.1	4	1	0.009	0.3	20	1	4	0.4	<2	0.09	6	7	0.03	0.005	2	0.9	4	0.02
	t28	76.6	0.3	60	0.4	10	0.08	0.04	<0.002	10	2	7	0.7	<2	0.3	0.3	20	0.2	<0.008	6	10	20	0.06
Sédiment	t1	9	8	97	29	20	160	0.2	0.2	0.5	0.02	0.06	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	6	8	1	0.9	0.8	0.2
	t7	9	8	98	30	17	168	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	7	1	1	0.8	0.2
	t28	13	8	103	32	ND	162	0.2	0.2	0.5	0.02	0.05	0.2	0.7	0.03	0.2	0.2	5	9	1	0.9	0.8	0.2

ND : Non Déterminé

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

Le pH après ajout de la solution salée reste stable mais la conductivité augmente fortement fait de la conductivité du NaCl ajouté à hauteur de 50 % du volume de la solution finale (Tableau IV.26).

Tableau IV.26 : Paramètres physicochimiques (pH, conductivité, pourcentage d'O₂) mesurés dans l'eau des incubateurs dopé la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique. Le pH Haut colonne est pris sans perturbation de la colonne comme la conductivité et l'oxygène

Code Duplicatas	pH Haut colonne	Conductivité (µS.cm ⁻¹)	O ₂	pH bas colonne Après mélange
FhSbSOx-1-T1	7	596	88.3 %	7.1
FhSbSOx-1-T7	7.2	976	82.3 %	7.5
FhSbSOx-2-T28	7.4	5770		7

IV.2.7.2 Spéciation

Le résultat préliminaire des LCF effectuées sur les spectres EXAFS au seuil *K* de l'antimoine des incubateurs à t28 avec et sans flush de sel indiquent une oxydation très rapide de Sb(III) en Sb(V) (Figure A.18 et Tableau A.16). De plus, le χ^2_R est meilleur pour le sédiment avec le flush de sel comparé au χ^2_R sans flush laissant penser à une oxydation rapide de la magnétite dans le sédiment, ou à une désorption du Sb associé à ce minéral lors du flush. Ces résultats indiquent que les phases porteuses de Fe à t28 s'oxydent rapidement comme indiqué par l'oxydation visible entre t28 et t210 en milieu oxiq et celle visible après 2h15 dans la solution oxiq de NaCl. Néanmoins, durant l'agitation, Sb ne semble pas être remis en solution et reste dans la fraction particulaire. Il est donc possiblement réadsorbé rapidement à d'autres particules disponibles en solution.

Sb(III) n'a pas été détecté dans l'eau à t28 en milieu après agitation dans la solution de NaCl, ce qui est logique compte tenu de l'oxygénation importante du milieu (Tableau IV.27).

Tableau IV.27 : Données de spéciation liquide exprimées en µg.L⁻¹ de Sb(III) et de Sb(V) dans la fraction dissoute et dans les eaux interstitielles.

Nom échantillon	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
D-FhSbSOx-1-T7	<0.04*	3.45
D-FhSbSOx-2-T28	<0.1**	18
*<LD ; **<LQ		
	Sb(III) µg/L	Sb(V) µg/L
	LD	0.05
	LQ	0.17

IV.3 RESUME, CONCLUSION ET ELEMENTS DE DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous avons pu observer que **l'apport de Sb sous forme dissoute** mène à son immobilisation dans le sédiment. Cette forte affinité de Sb(V) dissous avec la phase solide (env. 30 % captés à t1 et > 90 % à t7) est observée en conditions oxiques comme anoxiques. L'analyse préliminaire des spectres EXAFS au seuil K de Sb (peu de seconds voisins) indique que le processus d'association le plus probable avec le sédiment est l'adsorption sur les particules disponibles dans le milieu, comme par exemple les argiles ou les oxyhydroxydes de fer. Cette adsorption se combine avec une rapide réduction, car Sb(III)-O est déjà détectable à t1 en milieu oxique comme anoxique. A t7, l'ensemble de l'antimoine est réduit et une part de Sb sulfuré est détectée. La divergence entre incubations oxiques et anoxiques intervient à t28, où dans le cas oxique la diffusion de l'oxygène dans la colonne d'eau génère une réoxydation de Sb dans le sédiment. Dans ce dernier cas, les spectres EXAFS suggèrent toujours des formes plutôt adsorbées. Dans le cas anoxique, les conditions réductrices se maintiennent après t28 et la spéciation reste plutôt stable avec des formes Sb(III)-O et Sb(III)-S.

Des différences de signatures isotopiques $\delta^{123}\text{Sb}$ dans la fraction dissoute sont mesurées entre l'incubation oxique avec réoxydation de Sb après t28 (baisse de $\delta^{123}\text{Sb}$ de 0,59 à 0,42) et l'anoxique où les conditions restent réductrices (augmentation puis maintien de $\delta^{123}\text{Sb}$ de 0,64 à 0,77). L'étude des fractionnements isotopiques pour le traçage des processus biogéochimique en est à ses prémises, et des travaux récents donnent de nouvelles voies prometteuses (Ferrari *et al.*, 2022; Zhou *et al.*, 2022). Ainsi, des études supplémentaires doivent être menées à ce sujet pour bien contraindre les conditions menant au fractionnement de Sb entre la phase dissoute et la phase particulaire lors de processus tels que la réduction de Sb(V) en Sb(III) ou l'échange de ligands O/S.

Dans le cas de l'ajout de **Sb(V) sous forme co-précipitée avec la ferrihydrite**, on observe dans le cas oxique comme anoxique une réduction légère mais significative de Sb(V) en Sb(III) à t1 puis plus prononcée à t7. La cinétique de réduction est donc plus lente que dans l'apport dissous. Dans ces expériences, nos données suggèrent que la ferrihydrite dopée en Sb est fortement réactive et est réduite en magnétite par des microorganismes ferri-réducteurs (Zegeye *et al.*, 2021). Dans cette dernière étude, en présence de *Shewanella oneidensis* MR-1, les auteurs montrent que la présence de Sb dans la ferrihydrite inhibe la formation de magnétite pour privilégier celle de la goethite et de la rouille verte dès un

Chapitre IV - Vieillessement de sédiment en conditions contrôlées

rapport molaire $Sb/(Fe+Sb) = 0,04$ dans la ferrihydrite initiale, ce qui n'est pas observé dans notre expérience. En effet, nos données au seuil K du fer indiquent clairement que de la magnétite se forme, et l'analyse préliminaire de nos spectres expérimentaux XANES et EXAFS au seuil K de l'antimoine montre une signature spécifique qui suggère que Sb s'associe fortement à cette phase néoformée, possiblement selon les modalités à l'échelle moléculaire présentées dans Kirsch et al. (2008). En effet, dans notre expérience le ratio molaire $Sb/(Fe+Sb)$ est faible (0,003), ce qui est plus proche des conditions du témoin de l'étude de Zegeye et al. (2021), expérience dans laquelle la magnétite est observée comme seul minéral produit lors de la bioréduction de la ferrihydrite.

Comme dans le cas du Sb(V) dissous décrit précédemment, dans l'expérience FhSb oxygène, la diffusion de l'oxygène dans la colonne d'eau provoque la réoxydation du sédiment et possiblement de la magnétite porteuse de Sb entre t28 et t210. Le spectre EXAFS au seuil K de Sb à t210 suggère une redistribution d'espèces Sb(III)-O et Sb(V)-O, plutôt dans la structure des oxyhydroxides de fer résultant de l'oxydation de la magnétite, même si une part mineure de formes adsorbées ne peut être exclues, notamment compte tenu du fait qu'une proportion légèrement supérieure de Sb et Fe est relarguée dans la colonne d'eau par rapport aux autres expériences. Dans l'expérience anoxique, la transformation de Fh en magnétite semble continuer entre t28 et t210, et l'antimoine est clairement associé en majorité à ce minéral d'après une étude qualitative des formes des spectres XANES et EXAFS Sb K -edge de l'échantillon à t210.

Si l'on associe les résultats mesurés dans les bassins de rétention, *i.e.* la présence d'espèces Sb(III)-S dans les sédiments prélevés sous eau, et les observations faites lors des expériences d'incubation, notamment les différences nettes de spéciations observées entre les apports par voies dissoutes ou par Fh copécipitée Sb, il est possible de faire des hypothèses au premier ordre sur le type d'apport attendu dans les bassins. Ainsi, l'absence de magnétite et la présence de phases Sb(III)-S mesurée dans les bassins suggèrent que Sb serait plutôt apporté sous phase dissoute jusqu'aux bassins puis adsorbé aux minéraux comme les argiles ou les oxy(hydroxy)des de fer présents dans les sédiments.

La présente étude, précisant quelques mécanismes contrôlant la spéciation de Sb en conditions représentatives de celles des bassins de rétention, pourrait être utile pour la gestion des bassins, notamment pour définir les conditions favorisant l'immobilisation de Sb. En effet, nous avons observé une oxydation de Sb dans les incubations en milieu oxygène, associée à une baisse de la hauteur de la colonne d'eau à 28 jours et une diffusion facilitée

IV.3 - Résumé, conclusion et éléments de discussion

de l'oxygène vers le sédiment. Sb(V) (Sb(OH)_6^-) étant plus soluble, nous nous attendions à un relargage de Sb lors de l'oxydation à partir des formes Sb(III). Or, les bilans de masse indiquent un relargage marginal ($\ll 1\%$) dans l'eau lors de la réoxydation de Sb dans les incubateurs dopés, témoignant d'une rétention efficace de Sb dans les sédiments dans ces milieux modèles fermés. A l'échelle des concentrations, les données indiquent un léger relargage dans l'incubateur avec flush de sel ($[\text{Sb}] = 18 \mu\text{g.L}^{-1}$ contre $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ sans flush), dans lequel nous avons également opéré une remobilisation du sédiment, qui peut être également un facteur clé dans la mobilité de Sb, notamment du fait de la mise en contact des particules porteuses de Sb avec la solution présentant une physico-chimie différente de celle des eaux porales en contact avec la colonne de sédiment à l'état statique. Les expériences d'incubation semblent donc indiquer une remobilisation limitée de Sb dans la phase dissoute après piégeage dans la phase particulaire lors de la diminution de la hauteur de la colonne d'eau ou d'apport d'eau chargée en NaCl. Néanmoins, notre étude a été menée à température ambiante et constante (eau à $\sim 20^\circ\text{C}$). Dans les bassins, les changements de température, associés aux changements saisonniers, ont à la fois un impact sur la diffusion de l'oxygène (Butcher and Covington, 1995), les communautés bactériennes, mais aussi la spéciation de Sb (Kujala *et al.*, 2022). Ainsi, l'efficacité de rétention des bassins des éléments traces métalliques tels que As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn peut logiquement différer en fonction des saisons (Semadeni-Davies, 2006) et il serait intéressant de mesurer l'impact des changements saisonniers sur l'efficacité de rétention de Sb par les bassins de rétention des eaux routières, ou sur la cinétique des réactions chimiques observées dans la présente étude. La végétalisation des bassins (type et emprise) pouvant également modifier la mobilité de Sb dans les bassins plantés, il serait intéressant d'évaluer comment ce paramètre impact le rédox du milieu, par exemple en considérant une meilleure pénétration de l'oxygène. Considérer l'ensemble de ces paramètres pourrait certainement permettre une meilleure gestion des bassins au regard de la contamination à l'antimoine (Wan *et al.*, 2013), ce qui peut représenter un enjeu important pour les gestionnaires.

Chapitre V

Conclusions et perspectives

Chapitre V - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce dernier chapitre est de synthétiser les conclusions tirées de ces travaux de thèse concernant les sources de Sb en milieu routier et sa mobilité depuis la route jusqu'au bassin de rétention des eaux routières. De nouveaux axes de recherche qui découlent de ces travaux seront proposés, notamment pour améliorer la compréhension de l'interaction du vivant (bactéries, plantes) avec Sb dans les bassins de rétention et les implications associées dans la mobilité de Sb.

V.1 SOURCES DE SB DANS LES BASSINS DE RETENTION DES EAUX ROUTIERES

Les eaux de ruissellement urbaines et routières sont des sources importantes de contaminants pour les eaux de surface (Bäckström *et al.*, 2003; Davis *et al.*, 2001; Hwang *et al.*, 2016; Müller *et al.*, 2020). Dans la rivière de l'Orge (bassin versant urbanisé au Sud de Paris, 900 km²), l'augmentation des facteurs d'enrichissement et des concentrations en antimoine dans les particules en suspension suivent un gradient d'urbanisation (Figure V.1). Ainsi, on peut faire l'hypothèse que cette contamination est liée aux particules drainées par les eaux de ruissellement sur les surfaces urbaines imperméables et/ou par les égouts (Froger *et al.*, 2018; Le Pape, 2013), les contaminants liés au ruissellement des eaux étant principalement portés par la phase particulaire (Gasperi *et al.*, 2009). Afin de limiter l'impact des eaux de ruissellement sur les milieux naturels, la réglementation impose la mise en place d'ouvrages permettant de limiter la dégradation des eaux par le rejet des eaux pluviales (Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques n° 2006-1772). Dans ce but, les bassins de rétention des eaux pluviales routières permettent de décanter les eaux de ruissellement avant leur rejet dans le milieu naturel mais aussi de limiter la saturation des réseaux d'assainissement ainsi que les inondations des zones urbaines traversées par des voies de circulation intense comme c'est le cas sur le site d'Orsay, l'un des 3 sites étudiés (Ivanovsky *et al.*, 2018).

V.1 - Sources de Sb dans les bassins de rétention des eaux routières

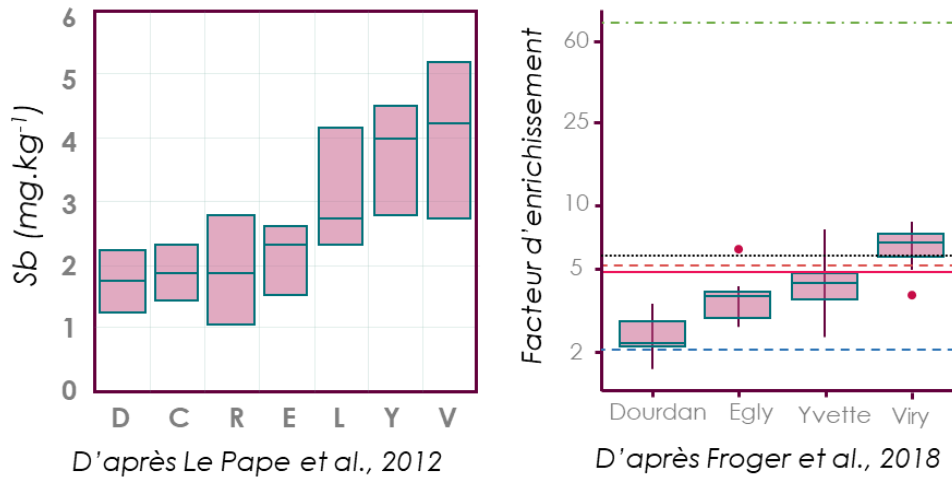


Figure V.1 : À gauche, concentrations en antimoine dans les particules en suspension prélevées dans l'eau de l'Orge lors de 4 campagnes. Dourdan (D), Saint-Chéron (C), Remarde (R), Egly (E), Longpont (L), Viry (V), Yvette (Y) (Le pape et al. (2012)). À droite, facteurs d'enrichissement en antimoine dans les particules en suspension collectées dans la rivière de l'Orge. Facteurs d'enrichissement de sols agricoles (pointillés noirs), échantillons de berges de rivières (ligne pleine rose), RDS (pointillés verts). Ligne pointillée bleue : limite inférieure de contamination modérée ; Ligne pointillée rose : limite inférieure du niveau significatif de contamination (Froger et al. (2018)).

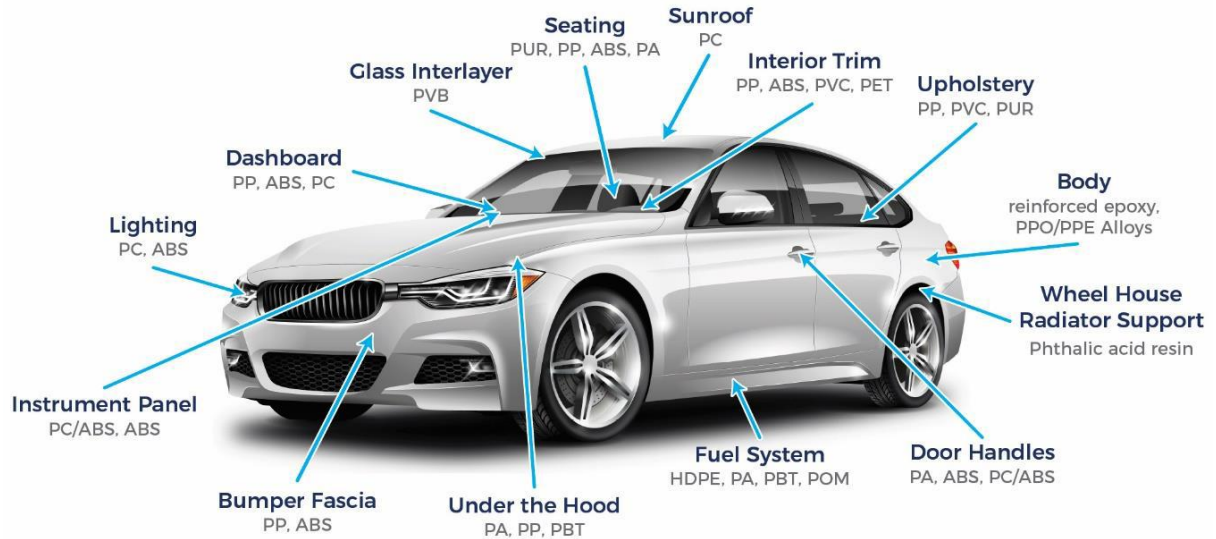
Ce travail de thèse permet d'apporter des éléments nouveaux, démontrant que la source « plaquettes de freins » est une source de contamination de Sb en milieu routier. Effectivement, l'observation de particules porteuses de Sb, S, Ba, Fe et Cu en particulier en microscopie électronique, et qui sont des produits typiques de résidus d'abrasion des plaquettes de freins (Ingo *et al.*, 2004; Martinez and Echeberria, 2016), supporte cette hypothèse. Ces travaux ont permis, pour la première fois, de donner une signature moyenne de $\delta^{123}\text{Sb}$ dans les sédiments contaminés par Sb d'origine routière, de $0,07 \pm 0,05$ ‰. Néanmoins, la quantification des émissions depuis la source « plaquettes de freins » nécessitera des études complémentaires afin d'identifier l'outil le plus adéquat pour son traçage. Effectivement, l'outil $\delta^{123}\text{Sb}$ seul ne semble pas suffire pour retracer la source « plaquettes de freins » du fait de la potentielle diversité des signatures isotopiques des matériaux primaires issues des signatures des gisements de stibnite utilisée pour la confection des plaquettes (Wang *et al.*, 2021). La comparaison des ratios Cu/Sb obtenus dans ces travaux de thèse avec ceux de la littérature (Chapitre III) montre que cet outil ne peut pas être utilisé pour le traçage de la source « plaquettes de freins » du fait de la grande variabilité des concentrations en Cu et Sb dans les plaquettes. L'utilisation des ratios isotopiques $\delta^{65}\text{Cu}$ et $\delta^{66}\text{Zn}$ a été étudiée dans la littérature pour retracer les sources de

Chapitre V - Conclusions et perspectives

contaminants en milieu routier (Dong *et al.*, 2017; Jeong *et al.*, 2022). D'après l'étude de Jeong *et al.* (2022) sur des plaquettes de constructeurs coréens, allemands et états-uniens, les signatures isotopiques $\delta^{65}\text{Cu}$ des plaquettes de freins sont variables ($\delta^{65}\text{Cu} = -0,03 \pm 0,01$ à $0,18 \pm 0,03$). Les signatures $\delta^{66}\text{Zn}$ de ces mêmes échantillons sont proches de celles matériaux routiers (peinture, bouches d'égouts, enrobé routier) mais tracer $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. $\delta^{66}\text{Zn}$ pourrait permettre la distinction d'un pôle « Plaquettes de freins » et la discrimination avec les sources pneus et asphalte (Jeong *et al.*, 2022). Il serait intéressant de coupler ces outils isotopiques avec les $\delta^{123}\text{Sb}$ afin de voir si cela permet de différencier plus précisément la source « plaquettes de freins » en milieu urbain.

Nos travaux suggèrent que la source routière est une source majeure de contamination en Sb en milieu urbain, mais d'autres sources pourraient également y contribuer substantiellement. C'est le cas par exemple du Sb présent dans les plastiques tels que les PET (polyéthylène téréphtalate) (Filella *et al.*, 2019). La contamination en microplastiques des cours d'eau et sols urbains (Dris *et al.*, 2015) et des RDS (Kang *et al.*, 2022; Pramanik *et al.*, 2020) font des microplastiques une source potentielle de contamination urbaine en Sb qu'il serait intéressant de quantifier. En effet, les véhicules contiennent des plastiques polymères en intérieur mais aussi en extérieur comme listé dans la Figure V.2 (Modi and Vadhavkar, 2019) dont l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), contenant de l'antimoine (concentrations allant jusqu'à 0,26 % en masse) (Mao *et al.*, 2020). L'ABS contient également du zinc et du cuivre, éléments qui présentent une corrélation géochimique avec Sb dans les sédiments des bassins de rétention (Chapitre III). Les résultats de $\delta^{123}\text{Sb}$ des sédiments et RDS présentés dans le Chapitre III montrent une forte cohérence entre ces deux entités. Ainsi, les signatures $\delta^{123}\text{Sb}$ n'indiquent pas d'influence forte de la signature connue de Sb contenu dans les PET. Cependant, la variabilité de cette dernière signature n'a pas été évaluée et celle de Sb dans l'ABS n'est pas encore disponible dans la littérature.

V.2 - Transfert de Sb dans les bassins de rétention des eaux routières



Source: CAR Research, Nexant, American Chemistry Council

Metals					
HSLA	High-strength low-alloy steel	DP	Dual-phase steel	Gen 3	Generation three steel
BH	Bake-Hardenable Steel	PHS	Press Hardenable Steel	MS	Mild Steel
Plastics and Polymer Composites					
ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrene	PET	Polyethylene terephthalate	PUR	Polyurethane
HDPE	High-density polyethylene	POM	Polyoxymethylene	PVB	polyvinyl butyral
PA	Polyamide	PP	Polypropylene	PVC	Polyvinyl Chloride
PBT	polybutylene terephthalate	PPE	Polyphenylene Ether	CFRP	Carbon Fiber Reinforced Composite
PC	Polycarbonate	PPO	Polyphenylene Oxide		

Figure V.2 : Parties extérieures et intérieures de voiture et leurs composants principaux en métaux et plastiques et polymères composites (Modi & Vadhavkar, 2019)

V.2 TRANSFERT DE SB DANS LES BASSINS DE RETENTION DES EAUX ROUTIERES

Les conditions de transferts de Sb, sous forme dissoute ou particulaire, depuis la chaussée jusqu'aux bassins de rétention ont pu être étudiées grâce à la mise en place d'incubations couplées aux observations réalisées dans les campagnes d'échantillonnage sur site.

Si le facteur d'enrichissement en Sb est élevé dans les échantillons prélevés dans les bassins et aux abords des routes, les concentrations en Sb restent intrinsèquement faibles. Malgré cet obstacle, et grâce à une collaboration forte avec les experts de la ligne synchrotron Samba à Soleil, nous avons pu déterminer l'environnement moléculaire de Sb grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X. En particulier, ces travaux ont montré que Sb se trouve à la fois sous forme réduite Sb(III) et oxydée Sb(V) avec un ligand oxygène dans les échantillons se trouvant à l'air libre. Dans les échantillons sous eau, Sb se

Chapitre V - Conclusions et perspectives

trouve principalement sous forme réduite Sb(III) avec ligand soufre et les concentrations sont généralement plus faibles que pour les échantillons prélevés à l'air libre. L'étude du comportement géochimique de Sb en système modèle en laboratoire, indique une réactivité importante des espèces de Sb et une forte sensibilité aux changements de conditions redox. Les concentrations en Sb mesurées dans les eaux des bassins (0,26 – 13,2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ainsi que les concentrations plus faibles dans les sédiments de bassins de décantation comparées aux sédiment à l'air libre indiquent qu'un transport de Sb sous forme dissoute est possible. Il est également possible de formuler l'hypothèse du transport de Sb sous une forme particulaire, par exemple adsorbé aux particules, lors d'évènements pluvieux. En effet, nous avons constaté des concentrations importantes en Sb dans les particules prélevées en aval des bassins de décantations ou dans les sédiments des systèmes alimentés uniquement lors de fortes pluies. Comme nous l'avons montré dans le chapitre IV dans nos expériences d'incubations, Sb dissous s'associe très rapidement au sédiment ($\sim 100\%$ à 7 jours). Néanmoins, plus de 40 % de Sb reste dans la fraction dissoute en milieu oxique et anoxique après 1 jour d'incubation, suggérant qu'Sb pourrait être transporté en solution lors d'évènements pluvieux. Une étude portant sur l'impact des précipitations pourrait permettre de récolter les eaux de ruissellement à l'entrée des systèmes et de déterminer la biogéochimie de Sb dans les fractions dissoute et particulaire des échantillons.

Les études préliminaires de l'effet du vieillissement de sédiments en conditions contrôlées indiquent que les apports de Sb sous forme dissoute et sous forme particulaire permettent une rétention importante de Sb dans les sédiments en présence et en absence d'oxygène. Dans le cas du dopage en phase dissoute, Sb semble interagir par sorption avec les particules disponibles, par exemple avec les oxyhydroxydes de fer et les argiles. Les résultats des incubations indiquent qu'en milieu riche en oxyhydroxydes de fer, les processus de respiration microbologique utiliseront préférentiellement le fer comme accepteur final d'électron au détriment de celle du soufre. Cette préférence est également observée dans les sédiments de tous les bassins de décantation de cette étude.

Que les apports de Sb soient sous forme dissoute ou particulaire, les espèces formées après 28 jours s'oxydent rapidement si la hauteur de la colonne d'eau est très faible ou si la colonne s'assèche complètement. Ceci est en accord avec les observations faites aux abords des bassins ou sur les échantillons prélevés dans les bassins et séchés en milieu oxique (Chapitre III). Aucun relargage de Sb dans la phase dissoute n'a été observé dans les incubateurs lors de ces expériences, en conditions statiques en milieu fermé, ne nous

V.3 - Interaction de Sb avec les plantes et les microorganismes des bassins de rétention

permettant pas de conclure sur une potentielle remise en solution de Sb dans les systèmes de décantation dans lesquels des remobilisations peuvent intervenir en système ouvert. La compréhension de ces mécanismes nécessiterait la mise en œuvre d'expériences complémentaires avec un suivi de cinétique en continu de façon à permettre d'isoler précisément les processus biogéochimiques impliqués.

L'étude de $\delta^{123}\text{Sb}$ effectuée sur les incubateurs dopés avec Sb dissous indique un fractionnement entre le sédiment et la colonne d'eau avec un enrichissement en ^{123}Sb en solution conjointement à la réduction et la sulfuration de Sb dans la phase solide. Ce fractionnement pourrait être dû aux échanges entre phases dissoute et solide lors des réactions menant à un changement de spéciation (Ferrari *et al.*, 2022). L'état actuel des connaissances des processus de fractionnement des isotopes de Sb ne nous permet pas, pour le moment, d'apporter plus d'informations sur les processus biogéochimiques à l'origine du fractionnement. Ainsi, $\delta^{123}\text{Sb}$ semble être un outil prometteur pour examiner les processus biogéochimiques et potentiellement la forme d'apport de Sb dans les bassins, sous réserve que des résultats de base sur le fractionnement soient acquis, par exemple en mettant en place des expériences en conditions contrôlées.

V.3 INTERACTION DE SB AVEC LES PLANTES ET LES MICROORGANISMES DES BASSINS DE RETENTION

Comme nous l'avons montré dans le Chapitre IV, les processus biogéochimiques semblent être déterminants dans le contrôle de la spéciation de Sb. Des populations bactériennes sont actives et semblent catalyser directement ou indirectement les processus rédox affectant Sb. Une étude détaillée de ces populations permettrait donc d'améliorer notre compréhension des facteurs de mobilité de Sb dans les environnements de surface. Des données préliminaires obtenues sur les populations bactériennes des sédiments du bassin de rétention RR (Bréthencourt) en collaboration avec les chercheurs du laboratoire M2C à Rouen (Claire Da Costa, Yannick Colin et Thierry Berthe), ont permis de détecter sur la base d'analyses ADN la présence des gènes bactériens *aioAB* et *arrAB* dans les populations présentes sur site, respectivement impliqués dans l'oxydation et la réduction de Sb (Li *et al.*, 2017; Rapport PIREN, Philippe *et al.*, 2021). La présence des gènes de résistance *arsB* et *acr3* a également été observée dans ces échantillons, suggérant la présence de microorganismes pouvant résister à Sb et As. Toutefois, la présence de ces gènes correspond à une potentialité des populations bactériennes en présence mais n'induit pas

Chapitre V - Conclusions et perspectives

forcément le fait qu'ils soient actifs/exprimés dans les conditions étudiées. Pour savoir cela, des études ciblées sur les ARN sont en cours, qui permettront de détecter une activité métabolique exprimée.

Certains bassins de décantation sont végétalisés avec des roseaux. L'impact de cette végétation dans les bassins sur la mobilité de Sb n'est que partiellement décrit. Au premier ordre, vu que l'on a montré que la présence d'oxygène a une forte influence sur la réactivité géochimique de Sb, on peut penser que cette végétation, modifiant les conditions de diffusion de l'oxygène dans les sédiments, peut provoquer des changements sur la chimie de Sb. De plus, d'après la littérature, la présence de végétaux peut avoir une influence sur la mobilité de Sb au travers de potentiels processus de bioaccumulation (Delplace *et al.*, 2020). Par exemple, des processus de réduction de Sb ont été mis en évidence dans les tissus du riz (Cai *et al.*, 2016). Les données préliminaires obtenues par analyses ICP-MS des plantes collectées dans le bassin de décantation et à la sortie du système RR sont présentées dans la Figure V.3. Ces données sont semi-quantitatives car le protocole de minéralisation n'a pas permis la digestion complète des végétaux. Les résultats indiquent que, dans le cas des roseaux, Sb est principalement mesuré dans les feuilles et les racines, à des valeurs d'environ 9,5 mg.kg⁻¹ de matière sèche. Bien que ces valeurs soient inférieures à ce qui est observé pour Zn, Cu, As, Pb et Ni, elles indiquent une accumulation de Sb dans la plante du fait de sa faible concentration naturelle (Delplace *et al.*, 2020). Le matériel végétal, dont l'espèce n'a pas été identifiée, prélevé à la sortie du système sur un bassin de Bréthencourt (Figure V.3) montre des valeurs d'accumulations comparables à celles des roseaux du bassin pour Zn et Cu. Ces valeurs sont toutefois 10 fois plus faibles pour As, Cd, Sb et Pb. Les concentrations des sédiments dans le bassin et en sortie du système étant comparables, les différences observées dans les plantes semblent être plutôt liées soit à une biodisponibilité plus faible de Sb(V), l'échantillon étant à l'air libre (Huang *et al.*, 2012), et/ou à une différence de bioaccumulation des espèces végétales (Zeng *et al.*, 2015). De nombreuses questions concernant le rôle des végétaux des bassins restent en suspens. Il serait en effet intéressant de s'interroger sur le relargage potentiel et le devenir de Sb bioaccumulé dans les végétaux à la mort de ceux-ci.

V.3 - Interaction de Sb avec les plantes et les microorganismes des bassins de rétention

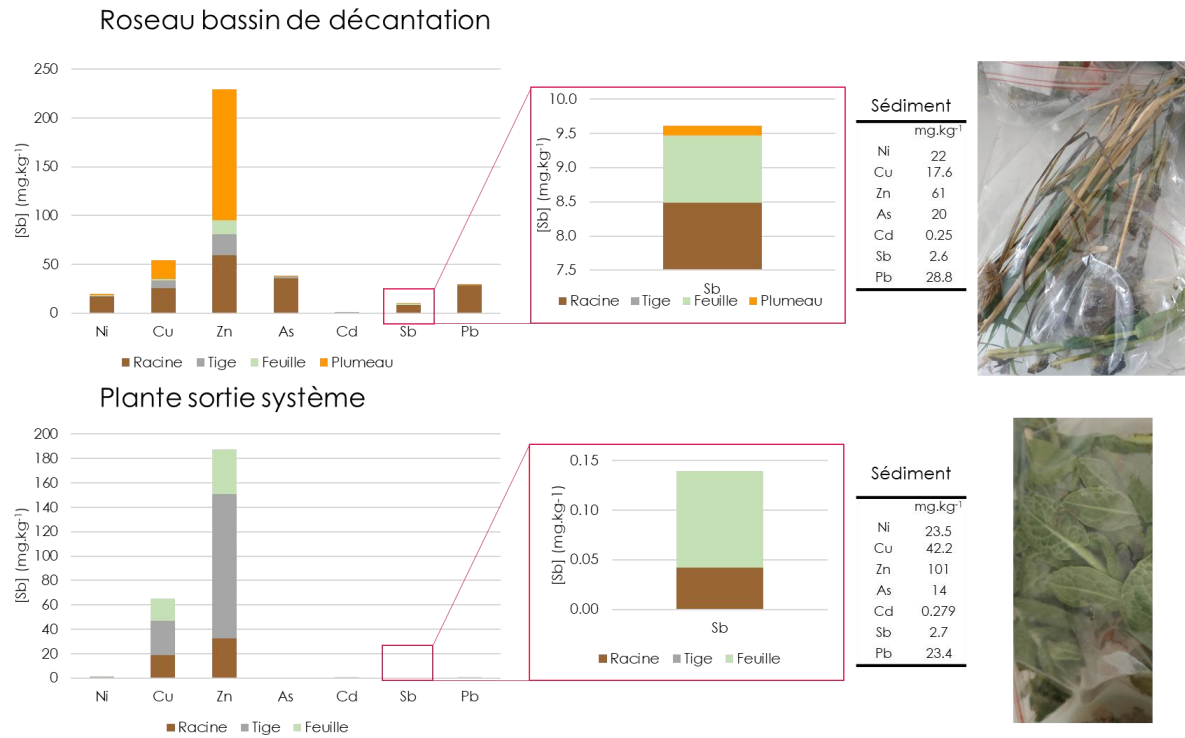


Figure V.3 : Concentrations mesurées dans deux plantes collectées dans le système RR sens 1 de Bréthencourt. La digestion des végétaux n'est pas complète, un résidu important se trouvait au fond des vials. De plus, le rendement mesuré via l'étalon interne est inférieur à 70 %. Ces données sont présentées à titre qualitatif. Les concentrations sont disponibles en Tableau 0.2

Les résultats obtenus lors de ce travail de thèse attestent que le trafic routier est une source significative d'émission de Sb vers les environnements de surface. De plus, la grande variabilité de spéciation de Sb mesurée sur le continuum route-bassin de rétention suggère un transfert hétérogène fortement dépendant des conditions physico-chimiques des milieux. À ce jour, les processus biogéochimiques impliqués dans la modification des espèces de Sb dans le contexte urbain ne permettent pas de modéliser et d'anticiper son transfert vers les eaux de surface. Ainsi, des études supplémentaires devront être mises en œuvre pour une gestion efficace des systèmes de rétention au regard de la contamination à l'antimoine et le contrôle de son relargage vers les rivières urbaines.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

Abin CA and Hollibaugh JT, 2014, Dissimilatory Antimonate Reduction and Production of Antimony Trioxide Microcrystals by a Novel Microorganism. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 48(1): 681–688, DOI: 10.1021/es404098z.

Ackermann S, Gieré R, Newville M and Majzlan J, 2009, Antimony sinks in the weathering crust of bullets from Swiss shooting ranges. *Science of The Total Environment* 407(5): 1669–1682, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.10.059.

Acosta JA, Jansen B, Kalbitz K, Faz A and Martínez-Martínez S, 2011, Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* 85(8): 1318–1324, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.07.046.

Adachi K and Tainosho Y, 2004, Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International* 30(8): 1009–1017, DOI: 10.1016/j.envint.2004.04.004.

Ahmed F and Ishiga H, 2006, Trace metal concentrations in street dusts of Dhaka city, Bangladesh. *Atmospheric Environment* 40(21): 3835–3844, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.03.004.

Alaee M, Arias P, Sjödin A and Bergman Å, 2003, An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29(6): 683–689, DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00121-1.

Amato F, Cassee FR, Denier van der Gon HAC, Gehrig R, Gustafsson M, Hafner W, Harrison RM, Jozwicka M, Kelly FJ, Moreno T, Prevot ASH, Schaap M, Sunyer J and Querol X, 2014, Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *Journal of Hazardous Materials* 275: 31–36, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.053.

Amato F, Font O, Moreno N, Alastuey S and Querol X, 2012, Mineralogy and Elemental Composition of Brake Pads of Common Use in Spain. *Revista de la sociedad española de mineralogía* 2.

Amereih S, Meisel T, Scholger R and Wegscheider W, 2005a, Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS. *Journal of environmental monitoring: JEM* 7(12): 1200–1206, DOI: 10.1039/b510321e.

Amereih S, Meisel T, Scholger R and Wegscheider W, 2005b, Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS | Request PDF. *ResearchGate*.

Anderson CG, 2012, The metallurgy of antimony. *Geochemistry* 72: 3–8, DOI: 10.1016/j.chemer.2012.04.001.

Angel S, Parent J, Civco DL, Blei A and Potere D, 2011, The dimensions of global urban expansion: Estimates and projections for all countries, 2000–2050. *Progress in Planning* 75(2): 53–107, DOI: 10.1016/j.progress.2011.04.001.

Antonopoulos VZ and Gianniou SK, 2003, Simulation of water temperature and dissolved oxygen distribution in Lake Vegoritis, Greece. *Ecological Modelling* 160(1): 39–53, DOI: 10.1016/S0304-3800(02)00286-7.

Arsic M, Teasdale PR, Welsh DT, Johnston SG, Burton ED, Hockmann K and Bennett WW, 2018, Diffusive Gradients in Thin Films Reveals Differences in Antimony and Arsenic Mobility in a Contaminated Wetland Sediment during an Oxic-Anoxic Transition. *Environmental Science & Technology* 52(3): 1118–1127, DOI: 10.1021/acs.est.7b03882.

Asaoka S, Takahashi Y, Araki Y and Tanimizu M, 2011, Preconcentration Method of Antimony Using Modified Thiol Cotton Fiber for Isotopic Analyses of Antimony in Natural Samples. *Analytical Sciences* 27(1): 25–28, DOI: 10.2116/analsci.27.25.

Asaoka S, Takahashi Y, Araki Y and Tanimizu M, 2012, Comparison of antimony and arsenic behavior in an Ichinokawa River water–sediment system. *Chemical Geology* 334: 1–8, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.09.047.

Ashley P, Graham B, Tighe M and Wolfenden B, 2007, Antimony and arsenic dispersion in the Macleay River catchment, New South Wales: A study of the environmental geochemical consequences. *Australian Journal of Earth Sciences - AUST J EARTH SCI* 54: 83–103, DOI: 10.1080/08120090600981467.

Asta MP, Kirk Nordstrom D and Blaine McCleskey R, 2012, Simultaneous oxidation of arsenic and antimony at low and circumneutral pH, with and without microbial catalysis. *Applied Geochemistry* 27(1): 281–291, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.09.002.

ATSDR, 2019, Toxicological Profile for Antimony. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Audion A-S, 2012, *Panorama 2011 du marché de l'antimoine*. Rapport final. BRGM.

Avino P, Capannesi G and Rosada A, 2008, Heavy metal determination in atmospheric particulate matter by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Microchemical Journal* 88(2): 97–106, DOI: 10.1016/j.microc.2007.11.005.

Ayrault S, Le Pape P, Evrard O, Priadi CR, Quantin C, Bonté P and Roy-Barman M, 2014, Remanence of lead pollution in an urban river system: a multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environmental Science and Pollution Research* 21(6): 4134–4148, DOI: 10.1007/s11356-013-2240-6.

Ayrault S, Roy-Barman M, Le Cloarec M-F, Priadi CR, Bonté P and Göpel C, 2012, Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere* 87(8): 902–910, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.043.

Ayrault S, Senhou A, Moskura M and Gaudry A, 2010, Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. *Atmospheric Environment* 44(30): 3700–3707, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.06.035.

Bäckström M, Karlsson S, Bäckman L, Folkesson L and Lind B, 2004, Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research* 38(3): 720–732, DOI: 10.1016/j.watres.2003.11.006.

Bäckström M, Nilsson U, Håkansson K, Allard B and Karlsson S, 2003, Speciation of Heavy Metals in Road Runoff and Roadside Total Deposition. *Water, Air, and Soil Pollution* 147(1): 343–366, DOI: 10.1023/A:1024545916834.

Baek Y-W, Lee W-M, Jeong S-W and An Y-J, 2014, Ecological effects of soil antimony on the crop plant growth and earthworm activity. *Environmental Earth Sciences* 71(2): 895–900, DOI: 10.1007/s12665-013-2492-y.

Barbier L, 2019, Dynamics of deicer salt flows and influence on the road pollution into retention pond. Theses, Université de Lorraine.

Barker AJ, Mayhew LE, Douglas TA, Ilgen AG and Trainor TP, 2020, Lead and antimony speciation associated with the weathering of bullets in a historic shooting range in Alaska. *Chemical Geology* 553: 119797, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119797.

Baya C, Le Pape P, Baptiste B, Brest J, Landrot G, Elkaim E, Noël V, Blanchard M, Ona-Nguema G, Juillot F and Morin G, 2021, Influence of trace level As or Ni on pyrite formation kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 300: 333–353, DOI: 10.1016/j.gca.2021.01.042.

Beaugelin-Seiller K and Garnier-Laplace J, 2004, FICHE RADIONUCLÉIDE - Antimoine 125 et environnement. *IRSN* 25.

Beaulaton J, Blard-Zakar A, Boulenger C, Bréjoux E, Cosson E, Dequesne J, Kreutzenberger K, Nowak C, Antoni V, Cerisier-Auger A, Dossa-Thauvin V, Eumont D, Guilhen J-M and Guzmova L, 2020, *Eau et milieux aquatiques - Les chiffres clés - Édition 2020*. Synthèse, 128.

Beddows DCS and Harrison RM, 2019, Receptor modelling of both particle composition and size distribution from a background site in London, UK – a two-step approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Copernicus GmbH 19(7): 4863–4876, DOI: <https://doi.org/10.5194/acp-19-4863-2019>.

Belzile N, Chen Y-W and Wang Z, 2001, Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology* 174(4): 379–387, DOI: 10.1016/S0009-2541(00)00287-4.

Bennett WW, Hockmann K, Johnston SG and Burton ED, 2017, Synchrotron X-ray absorption spectroscopy reveals antimony sequestration by reduced sulfur in a freshwater wetland sediment. *Environmental Chemistry* 14(6): 345–349, DOI: 10.1071/EN16198.

Besold J, Eberle A, Noël V, Kujala K, Kumar N, Scheinost AC, Pacheco JL, Fendorf S and Planer-Friedrich B, 2019a, Antimonite Binding to Natural Organic Matter: Spectroscopic Evidence from a Mine Water Impacted Peatland. *Environmental Science & Technology* 53(18): 10792–10802, DOI: 10.1021/acs.est.9b03924.

Besold J, Kumar N, Scheinost AC, Lezama Pacheco J, Fendorf S and Planer-Friedrich B, 2019b, Antimonite Complexation with Thiol and Carboxyl/Phenol Groups of Peat Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 53(9): 5005–5015, DOI: 10.1021/acs.est.9b00495.

Biasioli M, Barberis R and Ajmone-Marsan F, 2006, The influence of a large city on some soil properties and metals content. *Science of The Total Environment* 356(1): 154–164, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.04.033.

Biasioli M, Fabietti G, Barberis R and Ajmone-Marsan F, 2012, An appraisal of soil diffuse contamination in an industrial district in northern Italy. *Chemosphere* 88(10): 1241–1249, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.081.

Bolanz RM, Bläss U, Ackermann S, Ciobotă V, Rösch P, Tarcea N, Popp J and Majzlan J, 2013, The Effect of Antimonate, Arsenate, and Phosphate on the Transformation of Ferrihydrite to Goethite, Hematite, Ferrosityte, and Tripuhyite. *Clays and Clay Minerals* 61(1): 11–25, DOI: 10.1346/CCMN.2013.0610102.

Boreiko CJ and Rossman TG, 2020, Antimony and its compounds: Health impacts related to pulmonary toxicity, cancer, and genotoxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology* 403: 115156, DOI: 10.1016/j.taap.2020.115156.

Branchu P, Badin A-L, Bechet B, Eisenlohr L, Priol TL, Marseille F and Trielli E, 2013, Pollution d'origine routière et environnement de proximité. *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement*. Les éditions en environnements Vertigo (Hors-série 15), DOI: 10.4000/vertigo.12775.

Briois V, Cartier Dit Moulin C and Verdaguer M, 2000, Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination. *L'Actualité Chimique*. Société chimique de France 3: 31–40.

Burton E, Hockmann K and Karimian N, 2020, Antimony Sorption to Goethite: Effect of Fe(II)-Catalyzed Recrystallization. *ACS Earth and Space Chemistry* 4(3): 476–487, DOI: 10.1021/acsearthspacechem.0c00013.

Burton ED, Hockmann K, Karimian N and Johnston SG, 2019a, Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron(III)-reduction and associated secondary mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 245: 278–289, DOI: 10.1016/j.gca.2018.11.005.

Burton ED, Hockmann K, Karimian N and Johnston SG, 2019b, Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron(III)-reduction and associated secondary mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 245: 278–289, DOI: 10.1016/j.gca.2018.11.005.

Buschmann J, Canonica S and Sigg L, 2005, Photoinduced Oxidation of Antimony(III) in the Presence of Humic Acid. *Environmental science & technology* 39: 5335–41, DOI: 10.1021/es050269o.

Buschmann J and Sigg L, 2004, Antimony(III) Binding to Humic Substances: Influence of pH and Type of Humic Acid. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 38(17): 4535–4541, DOI: 10.1021/es049901o.

Butcher JB and Covington S, 1995, Dissolved-Oxygen Analysis with Temperature Dependence. *Journal of Environmental Engineering*. American Society of Civil Engineers 121(10): 756–759, DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1995)121:10(756).

Byrne P, Taylor KG, Hudson-Edwards KA and Barrett JES, 2017, Speciation and potential long-term behaviour of chromium in urban sediment particulates. *Journal of Soils and Sediments* 17(11): 2666–2676, DOI: 10.1007/s11368-016-1558-3.

Cai F, Ren J, Tao S and Wang X, 2016, Uptake, translocation and transformation of antimony in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings. *Environmental Pollution* 209: 169–176, DOI: 10.1016/j.envpol.2015.11.033.

Canepari S, Marconi E, Astolfi ML and Perrino C, 2010, Relevance of Sb(III), Sb(V), and Sb-containing nano-particles in urban atmospheric particulate matter. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397(6): 2533–2542, DOI: 10.1007/s00216-010-3818-1.

Casiot C, Ujevic M, Munoz M, Seidel JL and Elbaz-Poulichet F, 2007, Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Applied Geochemistry* 22(4): 788–798, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.11.007.

Cerioti G and Amarasiriwardena D, 2009, A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway. *Microchemical Journal* 91(1): 85–93, DOI: 10.1016/j.microc.2008.08.010.

Chan D and Stachowiak GW, 2004, Review of automotive brake friction materials. 218: 14.

Charles N, Dupuy J-J, Christmann P, Galin R and Guillon D, 2017, *Tome 1 - Industrie minière et activité minière en France*. .

- Chen Y-W, Deng T-L, Filella M and Belzile N, 2003, Distribution and Early Diagenesis of Antimony Species in Sediments and Porewaters of Freshwater Lakes. *Environmental Science & Technology* 37(6): 1163–1168, DOI: 10.1021/es025931k.
- Cho MH, Ju J, Kim SJ and Jang H, 2006, Tribological properties of solid lubricants (graphite, Sb₂S₃, MoS₂) for automotive brake friction materials. *Wear* 260(7): 855–860, DOI: 10.1016/j.wear.2005.04.003.
- Chu J, Mao J and He M, 2019, Anthropogenic antimony flow analysis and evaluation in China. *Science of The Total Environment* 683: 659–667, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.293.
- Clozel B, Ruban V, Durand C and Conil P, 2006, Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry* 21(10): 1781–1798, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.06.017.
- Cohen AJ, Brauer M, Burnett R, Anderson HR, Frostad J, Estep K, Balakrishnan K, Brunekreef B, Dandona L, Dandona R, Feigin V, Freedman G, Hubbell B, Jobling A, Kan H, Knibbs L, Liu Y, Martin R, Morawska L, Pope CA, Shin H, Straif K, Shaddick G, Thomas M, van Dingenen R, van Donkelaar A, Vos T, Murray CJL and Forouzanfar MH, 2017, Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. *The Lancet* 389(10082): 1907–1918, DOI: 10.1016/S0140-6736(17)30505-6.
- Connor SE and Thomas I, 2003, Sediments as Archives of Industrialisation: Evidence of Atmospheric Pollution in Coastal Wetlands of Southern Sydney, Australia. *Water, Air, and Soil Pollution* 149(1): 189–210, DOI: 10.1023/A:1025626104164.
- Daellenbach KR, Uzu G, Jiang J, Cassagnes L-E, Leni Z, Vlachou A, Stefenelli G, Canonaco F, Weber S, Segers A, Kuenen JJP, Schaap M, Favez O, Albinet A, Aksoyoglu S, Dommen J, Baltensperger U, Geiser M, El Haddad I, Jaffrezo J-L and Prévôt ASH, 2020, Sources of particulate-matter air pollution and its oxidative potential in Europe. *Nature*. Nature Publishing Group 587(7834): 414–419, DOI: 10.1038/s41586-020-2902-8.
- Darrouzès J and McCurdy E, 2006, Analyse Multiélémentaire avec un Spectromètre de Masse à Couplage Inductif (ICP-MS) à Cellule de Collision/Réaction (CCR) Agilent 7500ce - Intérêt d'un Gaz de Collision comme L'hélium. Agilent Technologies.
- Davis AP, Shokouhian M and Ni S, 2001, Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44(5): 997–1009, DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00561-0.
- De Vera J, Chandan P, Pinedo-González P, John SG, Jackson SL, Cullen JT, Colombo M, Orians KJ and Bergquist BA, 2021, Anthropogenic lead pervasive in Canadian Arctic seawater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Proceedings of the National Academy of Sciences 118(24): e2100023118, DOI: 10.1073/pnas.2100023118.
- Degryse P, Lobo L, Shortland A, Vanhaecke F, Blomme A, Painter J, Gimeno D, Eremin K, Greene J, Kirk S and Walton M, 2015, Isotopic investigation into the raw materials of Late Bronze Age glass making. *Journal of Archaeological Science* 62: 153–160, DOI: 10.1016/j.jas.2015.08.004.
- Delplace G, Schreck E, Pokrovsky OS, Zouiten C, Blondet I, Darrozes J and Viers J, 2020, Accumulation of heavy metals in phytoliths from reeds growing on mining environments in Southern Europe. *Science of The Total Environment* 712: 135595, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135595.
- Deng J, Xiao T, Fan W, Ning Z and Xiao E, 2022, Relevance of the microbial community to Sb and As biogeochemical cycling in natural wetlands. *Science of The Total Environment* 818: 151826, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151826.
- Dillis S, Ham-Meert AV, Leeming P, Shortland A, Gobejishvili G, Abramishvili M and Degryse P, 2019, Antimony as a raw material in ancient metal and glass making: provenancing Georgian LBA metallic Sb by isotope analysis. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* 0(0): 1–15, DOI: 10.1080/20548923.2019.1681138.
- Dong S, Ochoa Gonzalez R, Harrison RM, Green D, North R, Fowler G and Weiss D, 2017, Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM₁₀ in London, United Kingdom. *Atmospheric Environment* 165: 88–98, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.06.020.
- Dousova B, Lhotka M, Buzek F, Cejkova B, Jackova I, Bednar V and Hajek P, 2020, Environmental interaction of antimony and arsenic near busy traffic nodes. *Science of The Total Environment* 702: 134642, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134642.

Dris R, Gasperi J, Rocher V, Saad M, Renault N and Tassin B, 2015, Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environmental Chemistry* 12(5): 592, DOI: 10.1071/EN14167.

Dupont D, Arnout S, Jones PT and Binnemans K, 2016, Antimony Recovery from End-of-Life Products and Industrial Process Residues: A Critical Review. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2(1): 79–103, DOI: 10.1007/s40831-016-0043-y.

El Samrani AG, Lartiges BS, Ghanbaja J, Yvon J and Kohler A, 2004, Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Research* 38(8): 2063–2076, DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.029.

El Shanawany S, Foda N, Hashad DI, Salama N and Sobh Z, 2017, The potential DNA toxic changes among workers exposed to antimony trioxide. *Environmental Science and Pollution Research International* 24(13): 12455–12461, DOI: 10.1007/s11356-017-8805-z.

Elbaz-Poulichet F, Guédron S, Anne-Lise D, Freyrier R, Perrot V, Rossi M, Piot C, Delpoux S and Sabatier P, 2020, A 10,000-year record of trace metal and metalloid (Cu, Hg, Sb, Pb) deposition in a western Alpine lake (Lake Robert, France): Deciphering local and regional mining contamination. *Quaternary Science Reviews* 228: 106076, DOI: 10.1016/j.quascirev.2019.106076.

Elbaz-Poulichet F, Holliger P, Martin J and Petit D, 1986, Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. *Science of The Total Environment* 54: 61–76, DOI: 10.1016/0048-9697(86)90256-1.

Emmanuel S and Erel Y, 2002, Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(14): 2517–2527, DOI: 10.1016/S0016-7037(02)00863-3.

Fang L, Zhang Y, Lu B, Wang L, Yao X and Ge T, 2019, New two-step extraction method in antimony speciation using HPLC-ICP-MS technique in inhalable particulate matter (PM_{2.5}). *Microchemical Journal* 146: 1269–1275, DOI: 10.1016/j.microc.2019.02.052.

Farmer JG, Eades LJ, Atkins H and Chamberlain DF, 2002, Historical Trends in the Lead Isotopic Composition of Archival Sphagnum Mosses from Scotland (1838–2000). *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 36(2): 152–157, DOI: 10.1021/es010156e.

Faure P, Landais P, Schlepp L and Michels R, 2000, Evidence for Diffuse Contamination of River Sediments by Road Asphalt Particles. *Environmental Science & Technology* 34(7): 1174–1181, DOI: 10.1021/es9909733.

Fawcett SE, Jamieson HE, Nordstrom DK and McCleskey RB, 2015, Arsenic and antimony geochemistry of mine wastes, associated waters and sediments at the Giant Mine, Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Applied Geochemistry* 62: 3–17, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.12.012.

Fenchel T and Finlay B, 2008, Oxygen and the Spatial Structure of Microbial Communities. *Biological Reviews* 83(4): 553–569, DOI: 10.1111/j.1469-185X.2008.00054.x.

Fergusson JE and Ryan DE, 1984, The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size. *Science of The Total Environment* 34(1): 101–116, DOI: 10.1016/0048-9697(84)90044-5.

Ferrari C, Méheut M, Resongles E, Freyrier R and Casiot C, 2022, Equilibrium mass-dependent isotope fractionation of antimony between stibnite and Sb secondary minerals: A first-principles study. *Chemical Geology* 611: 121115, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2022.121115.

Ferrari C, Resongles E, Freyrier R and Casiot C, 2021, A single-step purification method for the precise determination of the antimony isotopic composition of environmental, geological and biological samples by HG-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. The Royal Society of Chemistry 36(4): 776–785, DOI: 10.1039/D0JA00452A.

Ferreira C dos S, Martins PS, Demicheli C, Brochu C, Ouellette M and Frézard F, 2003, Thiol-induced reduction of antimony(V) into antimony(III): a comparative study with trypanothione, cysteinyl-glycine, cysteine and glutathione. *Biometals: An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine* 16(3): 441–446, DOI: 10.1023/a:1022823605068.

Filella M, Belzile N and Chen Y-W, 2002a, Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* 57(1): 125–176, DOI: 10.1016/S0012-8252(01)00070-8.

Filella M, Belzile N and Chen Y-W, 2002b, Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews* 59(1): 265–285, DOI: 10.1016/S0012-8252(02)00089-2.

Filella M, Hennebert P, Okkenhaug G and Turner A, 2019, Occurrence and fate of antimony in plastics. *Journal of Hazardous Materials* 121764, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121764.

Filella M, Filippo S, Belzile N, Chen Y and Quentel F, 2009, Natural attenuation processes applying to antimony: A study in the abandoned antimony mine in Goesdorf, Luxembourg. *Science of The Total Environment* 407(24): 6205–6216, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.08.027.

Fiorenza E, Rovella N, D'Andrea M, Musella M, Sudano F, Taliano Grasso A and Barca D, 2020, Vitreous Tesseræ from the Four Seasons Mosaic of the S. Aloe Quarter in Vibo Valentia–Calabria, Italy: A Chemical Characterization. *Minerals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute 10(8): 658, DOI: 10.3390/min10080658.

Földi C, Saueremann S, Dohrmann R and Mansfeldt T, 2018, Traffic-related distribution of antimony in roadside soils. *Environmental Pollution* 237: 704–712, DOI: 10.1016/j.envpol.2017.10.112.

Fort M, Grimalt JO, Querol X, Casas M and Sunyer J, 2016, Evaluation of atmospheric inputs as possible sources of antimony in pregnant women from urban areas. *The Science of the Total Environment* 544: 391–399, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.11.095.

Froger C, 2018, Sources et dynamiques spatiales et temporelles des contaminations en éléments traces et hydrocarbures aromatiques polycycliques du continuum atmosphère - sol - rivière d'un bassin versant contrasté. Université Paris-Saclay.

Froger C, Ayrault S, Evrard O, Monvoisin G, Bordier L, Lefèvre I and Quantin C, 2018, Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides. *Environmental Science and Pollution Research* 25(28): 28667–28681, DOI: 10.1007/s11356-018-2892-3.

Froger C, Quantin C, Gasperi J, Caupos E, Monvoisin G, Evrard O and Ayrault S, 2019, Impact of urban pressure on the spatial and temporal dynamics of PAH fluxes in an urban tributary of the Seine River (France). *Chemosphere* 219: 1002–1013, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.088.

Gasperi J, Garnaud S, Rocher V and Moilleron R, 2009, Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Science of The Total Environment* 407(8): 2900–2908, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.024.

Gasperi J, Le Roux J, Deshayes S, Ayrault S, Bordier L, Boudahmane L, Budzinski H, Caupos E, Caubrière N, Flanagan K, Guillon M, Huynh N, Labadie P, Meffray L, Neveu P, Partibane C, Paupardin J, Saad M, Varnede L and Gromaire M-C, 2022, Micropollutants in Urban Runoff from Traffic Areas: Target and Non-Target Screening on Four Contrasted Sites. *Water*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute 14(3): 394, DOI: 10.3390/w14030394.

Ghassemzadeh F, Yousefzadeh H and Arbab-Zavar MH, 2008, Removing Arsenic and Antimony by *Phragmites australis*: Rhizofiltration Technology. *Journal of Applied Sciences* 8: 1668–1675.

Gil-Díaz T, Schäfer J, Coynel A, Bossy C, Dutruch L and Blanc G, 2018, Antimony in the Lot–Garonne river system: a 14-year record of solid–liquid partitioning and fluxes. *Environmental Chemistry*. CSIRO PUBLISHING 15(3): 121–136, DOI: 10.1071/EN17188.

Gioia SMCL, Babinski M, Weiss DJ, Spiro B, Kerr AAFS, Veríssimo TG, Ruiz I and Prates JCM, 2017, An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline. *Atmospheric Environment* 149: 70–83, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.10.049.

Gómez D, Giné M, Bellato A and Smichowski P, 2006, Antimony: A traffic-related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina. *Journal of environmental monitoring: JEM* 7: 1162–8, DOI: 10.1039/b508609d.

Guillamot F, Calvert V, Millot M-V and Criquet S, 2014, Does antimony affect microbial respiration in Mediterranean soils? A microcosm experiment. *Pedobiologia* 57(2): 119–121, DOI: 10.1016/j.pedobi.2014.01.003.

Guo X, Wu Z, He M, Meng X, Jin X, Qiu N and Zhang J, 2014, Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure. *Journal of Hazardous Materials* 276: 339–345, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.025.

Hagino H, Oyama M and Sasaki S, 2016, Laboratory testing of airborne brake wear particle emissions using a dynamometer system under urban city driving cycles. *Atmospheric Environment* 131: 269–278, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.02.014.

- Han P and Bartels DM, 1996, Temperature Dependence of Oxygen Diffusion in H₂O and D₂O. *The Journal of Physical Chemistry*. American Chemical Society 100(13): 5597–5602, DOI: 10.1021/jp952903y.
- Han R, Liu T, Li F, Li X, Chen D and Wu Y, 2018a, Dependence of Secondary Mineral Formation on Fe(II) Production from Ferrihydrite Reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1. *ACS Earth and Space Chemistry*. American Chemical Society 2(4): 399–409, DOI: 10.1021/acsearthspacechem.7b00132.
- Han Y-S, Park JH and Ahn JS, 2021, Aging effects on fractionation and speciation of redox-sensitive metals in artificially contaminated soil. *Chemosphere* 263: 127931, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127931.
- Han Y-S, Seong HJ, Chon C-M, Park JH, Nam I-H, Yoo K and Ahn JS, 2018b, Interaction of Sb(III) with iron sulfide under anoxic conditions: Similarities and differences compared to As(III) interactions. *Chemosphere* 195: 762–770, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.133.
- Handler RM, Beard BL, Johnson CM and Scherer MM, 2009, Atom Exchange between Aqueous Fe(II) and Goethite: An Fe Isotope Tracer Study. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 43(4): 1102–1107, DOI: 10.1021/es802402m.
- Hansel CM, Benner SG and Fendorf S, 2005, Competing Fe(II)-Induced Mineralization Pathways of Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology* 39(18): 7147–7153, DOI: 10.1021/es050666z.
- Haus N, Zimmermann S, Wiegand J and Sures B, 2007, Occurrence of platinum and additional traffic related heavy metals in sediments and biota. *Chemosphere* 66(4): 619–629, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.097.
- He M, Wang N, Long X, Zhang C, Ma C, Zhong Q, Wang A, Wang Y, Pervaiz A and Shan J, 2019, Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects. *Journal of Environmental Sciences* 75: 14–39, DOI: 10.1016/j.jes.2018.05.023.
- Helmreich B, Hilliges R, Schriewer A and Horn H, 2010, Runoff pollutants of a highly trafficked urban road – Correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere* 80(9): 991–997, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.05.037.
- Hiller E, Jurkovič Ľ and Šutriepka M, 2010, Metals in the Surface Sediments of Selected Water Reservoirs, Slovakia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 84(5): 635–640, DOI: 10.1007/s00128-010-0008-y.
- Hjortenkrans D, Bergbäck B and Häggerud A, 2006, New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments. *Environmental Monitoring and Assessment* 117(1): 85–98, DOI: 10.1007/s10661-006-7706-2.
- Hjortenkrans DST, Bergbäck BG and Häggerud AV, 2007, Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environmental Science & Technology* 41(15): 5224–5230, DOI: 10.1021/es070198o.
- Hjortenkrans DST, Bergbäck BG and Häggerud AV, 2008, Transversal immission patterns and leachability of heavy metals in road side soils. *Journal of Environmental Monitoring*. The Royal Society of Chemistry 10(6): 739–746, DOI: 10.1039/B804634D.
- Hockmann K, Karimian N, Schlagenhauff S, Planer-Friedrich B and Burton ED, 2021, Impact of Antimony(V) on Iron(II)-Catalyzed Ferrihydrite Transformation Pathways: A Novel Mineral Switch for Ferrihydrite Formation. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, DOI: 10.1021/acs.est.0c08660.
- Hockmann K, Planer-Friedrich B, Johnston SG, Peiffer S and Burton ED, 2020, Antimony mobility in sulfidic systems: Coupling with sulfide-induced iron oxide transformations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 282: 276–296, DOI: 10.1016/j.gca.2020.05.024.
- Hopke PK, Lamb RE and Natusch DFS, 1980, Multielemental characterization of urban roadway dust. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 14(2): 164–172, DOI: 10.1021/es60162a006.
- Hu X, He M, Li S and Guo X, 2017, The leaching characteristics and changes in the leached layer of antimony-bearing ores from China. *Journal of Geochemical Exploration* 176: 76–84, DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.01.009.
- Huang Y, Chen Z and Liu W, 2012, Influence of iron plaque and cultivars on antimony uptake by and translocation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings exposed to Sb(III) or Sb(V). *Plant and Soil* 352(1): 41–49, DOI: 10.1007/s11104-011-0973-x.

Hughes MN and Poole RK, 1991, Metal speciation and microbial growth--the hard (and soft) facts. *Journal of General Microbiology* 137(4): 725–734, DOI: 10.1099/00221287-137-4-725.

Hussein T, Johansson C, Karlsson H and Hansson H-C, 2008, Factors affecting non-tailpipe aerosol particle emissions from paved roads: On-road measurements in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment* 42(4): 688–702, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.064.

Hwang H-M, Fiala MJ, Park D and Wade TL, 2016, Review of pollutants in urban road dust and stormwater runoff: part 1. Heavy metals released from vehicles. *International Journal of Urban Sciences*. Routledge 20(3): 334–360, DOI: 10.1080/12265934.2016.1193041.

Hwang H-M, Fiala MJ, Wade TL and Park D, 2019, Review of pollutants in urban road dust: Part II. Organic contaminants from vehicles and road management. *International Journal of Urban Sciences* 23(4): 445–463, DOI: 10.1080/12265934.2018.1538811.

Ilgen AG and Trainor TP, 2012, Sb(III) and Sb(V) Sorption onto Al-Rich Phases: Hydrated Al Oxide and the Clay Minerals Kaolinite KGa-1b and Oxidized and Reduced Nontronite NAu-1. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 46(2): 843–851, DOI: 10.1021/es203027v.

Ingo GM, D'Uffizi M, Falso G, Bultrini G and Padeletti G, 2004, Thermal and microchemical investigation of automotive brake pad wear residues. *Thermochimica Acta* 418(1): 61–68, DOI: 10.1016/j.tca.2003.11.042.

Intrakamhaeng V, Clavier KA, Liu Y and Townsend TG, 2020, Antimony mobility from E-waste plastic in simulated municipal solid waste landfills. *Chemosphere* 241: 125042, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125042.

Ivanovsky A, Belles A, Criquet J, Dumoulin D, Noble P, Alary C and Billon G, 2018, Assessment of the treatment efficiency of an urban stormwater pond and its impact on the natural downstream watercourse. *Journal of Environmental Management* 226: 120–130, DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.015.

Jeong H and Ra K, 2022, Source apportionment and health risk assessment for potentially toxic elements in size-fractionated road dust in Busan Metropolitan City, Korea. *Environmental Monitoring and Assessment* 194, DOI: 10.1007/s10661-022-10008-9.

Jeong H, Ryu J-S and Ra K, 2022, Characteristics of potentially toxic elements and multi-isotope signatures (Cu, Zn, Pb) in non-exhaust traffic emission sources. *Environmental Pollution* 292: 118339, DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118339.

J.-M Brignon, 2018, Fiche INERIS : ANTIMOINE ET SES PRINCIPAUX COMPOSÉS. .

Johansson C, Norman M and Burman L, 2009, Road traffic emission factors for heavy metals. *Atmospheric Environment* 43(31): 4681–4688, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.10.024.

Johnson CA, Moench H, Wersin P, Kugler P and Wenger C, 2005, Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges. *Journal of Environmental Quality* 34(1): 248–254, DOI: 10.2134/jeq2005.0248.

Johnston SG, Bennett WW, Dorian N, Hockmann K, Karimian N and Burton ED, 2020, Antimony and arsenic speciation, redox-cycling and contrasting mobility in a mining-impacted river system. *Science of The Total Environment* 710: 136354, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136354.

Kadi MW, 2009, "Soil Pollution Hazardous to Environment": A case study on the chemical composition and correlation to automobile traffic of the roadside soil of Jeddah city, Saudi Arabia. *Journal of Hazardous Materials* 168(2): 1280–1283, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.015.

Kam W, Liacos JW, Schauer JJ, Delfino RJ and Sioutas C, 2012, On-road emission factors of PM pollutants for light-duty vehicles (LDVs) based on urban street driving conditions. *Atmospheric Environment* 61: 378–386, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.072.

Kamalakkannan R, Zettel V, Goubatchev A, Stead-Dexter K and Ward NI, 2004, Chemical (polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metal) levels in contaminated stormwater and sediments from a motorway dry detention pond drainage system. *Journal of Environmental Monitoring*. The Royal Society of Chemistry 6(3): 175–181, DOI: 10.1039/B309384K.

Kang H, Park S, Lee B, Kim I and Kim S, 2022, Concentration of Microplastics in Road Dust as a Function of the Drying Period—A Case Study in G City, Korea. *Sustainability* 14: 3006, DOI: 10.3390/su14053006.

Karimian N, Burton ED and Johnston SG, 2019a, Antimony speciation and mobility during Fe(II)-induced transformation of humic acid-antimony(V)-iron(III) coprecipitates. *Environmental Pollution* 254: 113112, DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113112.

- Karimian N, Burton ED, Johnston SG, Hockmann K and Choppala G, 2019b, Humic acid impacts antimony partitioning and speciation during iron(II)-induced ferrihydrite transformation. *Science of The Total Environment* 683: 399–410, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.305.
- Kasimov NS, Vlasov DV and Kosheleva NE, 2020, Enrichment of road dust particles and adjacent environments with metals and metalloids in eastern Moscow. *Urban Climate* 32: 100638, DOI: 10.1016/j.uclim.2020.100638.
- Kean AJ, Harley RA, Littlejohn D and Kendall GR, 2000, On-Road Measurement of Ammonia and Other Motor Vehicle Exhaust Emissions. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 34(17): 3535–3539, DOI: 10.1021/es991451q.
- Kibblewhite MG, 2018, Contamination of agricultural soil by urban and peri-urban highways: An overlooked priority? *Environmental Pollution* 242: 1331–1336, DOI: 10.1016/j.envpol.2018.08.008.
- Kim S and Koretsky C, 2013, Effects of road salt deicers on sediment biogeochemistry. *Biogeochemistry* 112(1): 343–358, DOI: 10.1007/s10533-012-9728-x.
- Kinniburgh DG, Syers JK and Jackson ML, 1975, Specific Adsorption of Trace Amounts of Calcium and Strontium by Hydrous Oxides of Iron and Aluminum. *Soil Science Society of America Journal* 39(3): 464–470, DOI: 10.2136/sssaj1975.03615995003900030027x.
- Kirsch R, Scheinost AC, Rossberg A, Banerjee D and Charlet L, 2008, Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite. *Mineralogical Magazine* 72(1): 185–189, DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.185.
- Komárek M, Ettler V, Chrástný V and Mihaljevič M, 2008, Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International* 34(4): 562–577, DOI: 10.1016/j.envint.2007.10.005.
- Kong L and He M, 2016, Mechanisms of Sb(III) Photooxidation by the Excitation of Organic Fe(III) Complexes. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 50(13): 6974–6982, DOI: 10.1021/acs.est.6b00857.
- Kong L, He M and Hu X, 2016, Rapid photooxidation of Sb(III) in the presence of different Fe(III) species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 180: 214–226, DOI: 10.1016/j.gca.2016.02.022.
- Kovochich M, Parker J, Oh S, Lee J, Wagner S, Reemtsma T and Unice K, 2021, Characterization of Individual Tire and Road Wear Particles in Environmental Road Dust, Tunnel Dust, and Sediment. *Environmental Science & Technology Letters* 8(12): 1057–1064, DOI: 10.1021/acs.estlett.1c00811.
- Krachler M, Emons H and Zheng J, 2001, Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 20(2): 79–90, DOI: 10.1016/S0165-9936(00)00065-0.
- Krachler M, Zheng J, Fisher D and Shotyk W, 2008, Atmospheric Sb in the Arctic during the past 16,000 years: Responses to climate change and human impacts. *Global Biogeochemical Cycles* 22(1), DOI: 10.1029/2007GB002998.
- Krachler M, Zheng J, Koerner R, Zdanowicz C, Fisher D and Shotyk W, 2005, Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *Journal of Environmental Monitoring*. The Royal Society of Chemistry 7(12): 1169–1176, DOI: 10.1039/B509373B.
- Kristensen E, Ahmed SI and Devol AH, 1995, Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest? *Limnology and Oceanography* 40(8): 1430–1437, DOI: 10.4319/lo.1995.40.8.1430.
- Kujala K, Laamanen T, Khan UA, Besold J and Planer-Friedrich B, 2022, Kinetics of arsenic and antimony reduction and oxidation in peatlands treating mining-affected waters: Effects of microbes, temperature, and carbon substrate. *Soil Biology and Biochemistry* 167: 108598, DOI: 10.1016/j.soilbio.2022.108598.
- Kulp TR, Miller LG, Braiotta F, Webb SM, Kocar BD, Blum JS and Oremland RS, 2014, Microbiological Reduction of Sb(V) in Anoxic Freshwater Sediments. *Environmental Science & Technology* 48(1): 218–226, DOI: 10.1021/es403312j.
- Kumar M, Furumai H, Kurisu F and Kasuga I, 2013, Tracing source and distribution of heavy metals in road dust, soil and soakaway sediment through speciation and isotopic fingerprinting. *Geoderma* 211–212: 8–17, DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.07.004.
- Lalinská-Voleková B, Majzlan J, Klimko T, Chovan M, Kucerova G, Michňová J, Hovorič R, Goettlicher J and Steininger R, 2012, Mineralogy of weathering products of Fe-As-Sb mine wastes and

soils at several sb deposits in Slovakia. *The Canadian Mineralogist* 50: 1207–1226, DOI: 10.3749/canmin.50.2.481.

Lalinska-Volekova B, Majzlan J, Klimko T, Chovan M, Kucerova G, Michnova J, Hovorik R, Gottlicher J and Steininger R, 2012, MINERALOGY OF WEATHERING PRODUCTS OF Fe-As-Sb MINE WASTES AND SOILS AT SEVERAL Sb DEPOSITS IN SLOVAKIA. *The Canadian Mineralogist* 50(2): 481–500, DOI: 10.3749/canmin.50.2.481.

Landrot G, 2018, FASTOSH: a software to process XAFS data for geochemical & environmental applications. paper presented at the Goldschmidt. Boston, 1402.

Le Cloarec M-F, Bonte PH, Lestel L, Lefèvre I and Ayrault S, 2011, Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36(12): 515–529, DOI: 10.1016/j.pce.2009.02.003.

Le Gleuher M and Audion A-S, 2012, Géosciences n°15 - Ressources minérales : Contribution au Sommet de la Terre 2012 | BRGM - La vulnérabilité de l'industrie française vis-à-vis des substances minérales. *calameo.com* Géosciences n°15-Ressources minérales : Contribution au Sommet de la Terre 2012 | BRGM(15): 55.

Le Pape P, 2013, Etude de la dynamique, des sources et de la spéciation des éléments traces dans le bassin versant de l'Orge (Essonne, France). LSCE, Université Paris Sud 11.

Le Pape P, Ayrault S, Michelot J-L, Monvoisin G, Noret A and Quantin C, 2013, Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chemical Geology* 344: 63–72, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.02.018.

Le Pape P, Ayrault S and Quantin C, 2012, Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473: 99–110, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.09.042.

Le Pape P, Blanchard M, Brest J, Boulliard J-C, Ikogou M, Stetten L, Wang S, Landrot G and Morin G, 2017, Arsenic Incorporation in Pyrite at Ambient Temperature at Both Tetrahedral S–I and Octahedral FeII Sites: Evidence from EXAFS–DFT Analysis. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 51(1): 150–158, DOI: 10.1021/acs.est.6b03502.

Lee WK, Rhee TH, Kim HS and Jang H, 2013, Effects of antimony trisulfide (Sb₂S₃) on sliding friction of automotive brake friction materials. *Metals and Materials International* 19(5): 1101–1107, DOI: 10.1007/s12540-013-5027-x.

Lerat-Hardy A, Coynel A, Schäfer J, Marache A, Pereto C, Bossy C, Capdeville M-J and Granger D, 2021, Impacts of highway runoff on metal contamination including rare earth elements in a small urban watershed: case study of Bordeaux Metropole (SW France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer Verlag 193: 1–21, DOI: 10.1007/s00244-021-00816-4.

Leuz A-K and Johnson CA, 2005, Oxidation of Sb(III) to Sb(V) by O₂ and H₂O₂ in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(5): 1165–1172, DOI: 10.1016/j.gca.2004.08.019.

Leuz A-K, Mönch H and Johnson CA, 2006, Sorption of Sb(III) and Sb(V) to Goethite: Influence on Sb(III) Oxidation and Mobilization. *Environmental Science & Technology* 40(23): 7277–7282, DOI: 10.1021/es061284b.

Li J, Wang Q, Oremland RS, Kulp TR, Rensing C and Wang G, 2016, Microbial Antimony Biogeochemistry: Enzymes, Regulation, and Related Metabolic Pathways. *Applied and Environmental Microbiology*. American Society for Microbiology 82(18): 5482–5495, DOI: 10.1128/AEM.01375-16.

Li J, Yang B, Shi M, Yuan K, Guo W, Wang Q and Wang G, 2017, Abiotic and biotic factors responsible for antimonite oxidation in *Agrobacterium tumefaciens* GW4. *Scientific Reports*. Nature Publishing Group 7(1): 43225, DOI: 10.1038/srep43225.

Lin X, Sun Z, Ma J, Hou H and Zhao L, 2020, Effects of soil properties and long aging time on the toxicity of exogenous antimony to soil-dwelling springtail *Folsomia candida*. *Chemosphere* 241: 125100, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125100.

Linak WP and Wendt JOL, 1993, Toxic metal emissions from incineration: Mechanisms and control. *Progress in Energy and Combustion Science* 19(2): 145–185, DOI: 10.1016/0360-1285(93)90014-6.

Liu E, Wang X, Liu H, Liang M, Zhu Y and Li Z, 2019, Chemical speciation, pollution and ecological risk of toxic metals in readily washed off road dust in a megacity (Nanjing), China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 173: 381–392, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.019.

Liu J, Chen J, Zhang T, Wang Y, Yuan W, Lang Y, Tu C, Liu L and Birck J-L, 2020, Chromatographic purification of antimony for accurate isotope analysis by MC-ICP-MS. *Journal of*

- Analytical Atomic Spectrometry*. The Royal Society of Chemistry 35(7): 1360–1367, DOI: 10.1039/DOJA00136H.
- Liu K, Hou S, Wu S, Zhang W, Zou X, Yu J, Song J, Sun X, Huang R, Pang H and Wang J, 2021, Assessment of heavy metal contamination in the atmospheric deposition during 1950–2016 A.D. from a snow pit at Dome A, East Antarctica. *Environmental Pollution* 268: 115848, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115848.
- Lobo L, Degryse P, Shortland A, Eremin K and Vanhaecke F, 2013a, Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29(1): 58–64, DOI: 10.1039/C3JA50303H.
- Lobo L, Degryse P, Shortland A, Eremin K and Vanhaecke F, 2014, Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for provenancing ancient glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29(1): 58–64, DOI: 10.1039/c3ja50303h.
- Lobo L, Degryse P, Shortland A and Vanhaecke F, 2013b, Isotopic analysis of antimony using multi-collector ICP-mass spectrometry for provenance determination of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. The Royal Society of Chemistry 28(8): 1213–1219, DOI: 10.1039/C3JA50018G.
- Lobo L, Devulder V, Degryse P and Vanhaecke F, 2012, Investigation of natural isotopic variation of Sb in stibnite ores via multi-collector ICP-mass spectrometry – perspectives for Sb isotopic analysis of Roman glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27(8): 1304–1310, DOI: 10.1039/C2JA30062A.
- Loni PC, Wu M, Wang W, Wang H, Ma L, Liu C, Song Y and H Tuovinen O, 2019, Mechanism of microbial dissolution and oxidation of antimony in stibnite under ambient conditions. *Journal of Hazardous Materials* 121561, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121561.
- MacKinnon G, MacKenzie AB, Cook GT, Pulford ID, Duncan HJ and Scott EM, 2011, Spatial and temporal variations in Pb concentrations and isotopic composition in road dust, farmland soil and vegetation in proximity to roads since cessation of use of leaded petrol in the UK. *Science of The Total Environment* 409(23): 5010–5019, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.010.
- Mamoon AA, Jahan S, He X, Joergensen NE and Rahman A, 2019, First flush analysis using a rainfall simulator on a micro catchment in an arid climate. *Science of The Total Environment* 693: 133552, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.358.
- Mangani G, Berloni A, Bellucci F, Tatàno F and Maione M, 2005, Evaluation of the Pollutant Content in Road Runoff First Flush Waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 160(1): 213–228, DOI: 10.1007/s11270-005-2887-9.
- Mao S, Gu W, Bai J, Dong B, Huang Q, Zhao J, Zhuang X, Zhang C, Yuan W and Wang J, 2020, Migration of heavy metal in electronic waste plastics during simulated recycling on a laboratory scale. *Chemosphere* 245: 125645, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125645.
- Marsalek J and Marsalek PM, 1997, Characteristics of sediments from a stormwater management pond. *Water Science and Technology* 36(8): 117–122, DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00610-0.
- Martinez AM and Echeberria J, 2016, Towards a better understanding of the reaction between metal powders and the solid lubricant Sb₂S₃ in a low-metallic brake pad at high temperature. *Wear* 348–349: 27–42, DOI: 10.1016/j.wear.2015.11.014.
- Matějka V, Lu Y, Matějková P, Smetana B, Kukutschová J, Vaculík M, Tomášek V, Zlá S and Fan Y, 2011, Possible stibnite transformation at the friction surface of the semi-metallic friction composites designed for car brake linings. *Applied Surface Science* 258(5): 1862–1868, DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.063.
- Meland S, Borgstrøm R, Heier LS, Rosseland BO, Lindholm O and Salbu B, 2010, Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream. *Science of The Total Environment* 408(19): 4107–4117, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.05.034.
- Men C, Liu R, Xu F, Wang Q, Guo L and Shen Z, 2018, Pollution characteristics, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in road dust in Beijing, China. *Science of The Total Environment* 612: 138–147, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.123.
- Meybeck M, 2013, Heavy metal contamination in rivers across the globe: An indicator of complex interactions between societies and catchments. *IAHS-AISH Proceedings and Reports* 361: 3–16.

- Michel FM, Ehm L, Liu G, Han WQ, Antao SM, Chupas PJ, Lee PL, Knorr K, Eulert H, Kim J, Grey CP, Celestian AJ, Gillow J, Schoonen MAA, Strongin DR and Parise JB, 2007, Similarities in 2- and 6-Line Ferrihydrite Based on Pair Distribution Function Analysis of X-ray Total Scattering. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society 19(6): 1489–1496, DOI: 10.1021/cm062585n.
- Miguel E de, Llamas JF, Chacón E, Berg T, Larssen S, Røyset O and Vadset M, 1997, Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: Unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment* 31(17): 2733–2740, DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00101-5.
- Mitsunobu S, Harada T and Takahashi Y, 2006, Comparison of Antimony Behavior with that of Arsenic under Various Soil Redox Conditions. *Environmental Science & Technology* 40(23): 7270–7276, DOI: 10.1021/es060694x.
- Mitsunobu S, Muramatsu C, Watanabe K and Sakata M, 2013, Behavior of Antimony(V) during the Transformation of Ferrihydrite and Its Environmental Implications. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 47(17): 9660–9667, DOI: 10.1021/es4010398.
- Mitsunobu S, Takahashi Y and Terada Y, 2010a, μ -XANES Evidence for the Reduction of Sb(V) to Sb(III) in Soil from Sb Mine Tailing. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 44(4): 1281–1287, DOI: 10.1021/es902942z.
- Mitsunobu S, Takahashi Y, Terada Y and Sakata M, 2010b, Antimony(V) Incorporation into Synthetic Ferrihydrite, Goethite, and Natural Iron Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 44(10): 3712–3718, DOI: 10.1021/es903901e.
- Modi S and Vadhavkar A, 2019, *Technology Roadmap: Intelligent Mobility Technologies*. Center for Automotive Research: Ann Arbor.
- Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy AB and Lewis JT, 1997, Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 31(8): 2277–2286, DOI: 10.1021/es960870+.
- Moriwaki H, Kitajima S and Katahira K, 2009, Waste on the roadside, 'poi-sute' waste: Its distribution and elution potential of pollutants into environment. *Waste Management* 29(3): 1192–1197, DOI: 10.1016/j.wasman.2008.08.017.
- Morris RL and Schmidt TM, 2013, Shallow breathing: bacterial life at low O₂. *Nature Reviews Microbiology*. Nature Publishing Group 11(3): 205–212, DOI: 10.1038/nrmicro2970.
- Mosselmans JFW, Helz GR, Patrick RAD, Charnock JM and Vaughan DJ, 2000, A study of speciation of Sb in bisulfide solutions by X-ray absorption spectroscopy. *Applied Geochemistry* 15(6): 879–889, DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00080-3.
- Müller A, Österlund H, Marsalek J and Viklander M, 2020, The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. *Science of The Total Environment* 709: 136125, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136125.
- Müller K, Daus B, Mattusch J, Vetterlein D, Merbach I and Wennrich R, 2013, Impact of arsenic on uptake and bio-accumulation of antimony by arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata*. *Environmental Pollution* 174: 128–133, DOI: 10.1016/j.envpol.2012.10.024.
- Multani RS, Feldmann T and Demopoulos GP, 2016, Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy* 164: 141–153, DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.06.014.
- Nakamura K, Kinoshita S and Takatsuki H, 1996, The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste Management* 16(5): 509–517, DOI: 10.1016/S0956-053X(96)00093-1.
- Nannoni F and Protano G, 2016, Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy). *Science of The Total Environment* 568: 1–10, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.208.
- Nannoni F, Protano G and Riccobono F, 2011, Uptake and bioaccumulation of heavy elements by two earthworm species from a smelter contaminated area in northern Kosovo. *Soil Biology and Biochemistry* 43(12): 2359–2367, DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.08.002.
- Napier F, D'Arcy B and Jefferies C, 2008, A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment. *Desalination* 226: 143–150.
- Nguyen VK and Lee J-U, 2015, Antimony-Oxidizing Bacteria Isolated from Antimony-Contaminated Sediment – A Phylogenetic Study. *Geomicrobiology Journal*. Taylor & Francis 32(1): 50–58, DOI: 10.1080/01490451.2014.925009.

- Nielsen K, Kalmykova Y, Strömvall A-M, Baun A and Eriksson E, 2015, Particle phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in stormwater — Using humic acid and iron nano-sized colloids as test particles. *Science of The Total Environment* 532: 103–111, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.093.
- Nriagu JO and Pacyna JM, 1988, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. Nature Publishing Group 333(6169): 134–139, DOI: 10.1038/333134a0.
- Nziguheba G and Smolders E, 2008, Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. *Science of The Total Environment* 390(1): 53–57, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.09.031.
- Oorts K, Smolders E, Degryse F, Buekers J, Gascó G, Cornelis G and Mertens J, 2008, Solubility and Toxicity of Antimony Trioxide (Sb₂O₃) in Soil. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 42(12): 4378–4383, DOI: 10.1021/es703061t.
- O'Reilly SE, Watkins J and Furukawa Y, 2005, Secondary mineral formation associated with respiration of nontronite, NAu-1 by iron reducing bacteria. *Geochemical Transactions* 6(4): 67, DOI: 10.1186/1467-4866-6-67.
- Österle W, Griepentrog M, Gross Th and Urban I, 2001, Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. *Wear* 251(1): 1469–1476, DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00785-2.
- Padoan E, Romè C and Ajmone-Marsan F, 2017, Bioaccessibility and size distribution of metals in road dust and roadside soils along a peri-urban transect. *Science of The Total Environment* 601–602: 89–98, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.180.
- Paleu V, Georgescu S, Baciú C, Istrate B and Baciú ER, 2016, Preliminary experimental research on friction characteristics of a thick gravitational casted babbitt layer on steel substrate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing 147: 012028, DOI: 10.1088/1757-899X/147/1/012028.
- Paquette J and Reeder RJ, 1995, Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(4): 735–749, DOI: 10.1016/0016-7037(95)00004-J.
- Payne T, Brendler V, Ochs M, Baeyens B, Brown PL, Davis J, Ekberg C, Kulik D, Lützenkirchen J, Missana T, Tachi Y, Van Loon L and Altmann S, 2013, Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling & Software* 42: 143–156, DOI: 10.1016/j.envsoft.2013.01.002.
- Peiró LT, Méndez GV and Ayres RU, 2013, Material Flow Analysis of Scarce Metals: Sources, Functions, End-Uses and Aspects for Future Supply. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 47(6): 2939–2947, DOI: 10.1021/es301519c.
- Perron MAC and Pick FR, 2020, Water quality effects on dragonfly and damselfly nymph communities: A comparison of urban and natural ponds. *Environmental Pollution* 263: 114472, DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114472.
- Philippe M, Pape PL, Costa CD, Colin Y, Berthe T, Landrot G, Resongles E, Casiot-Marouani C, Freyrier R, Baya C and Bordier L, 2021, *L'antimoine, un polluant émergent dans les sols et rivières urbaines: Géochimie élémentaire, isotopique et spéciation sur le continuum route – bassins routiers, premières études sur la biogéochimie de Sb.*, 26.
- Phillips DL, Newsome SD and Gregg JW, 2005, Combining sources in stable isotope mixing models: alternative methods. *Oecologia* 144(4): 520–527, DOI: 10.1007/s00442-004-1816-8.
- Planer-Friedrich B and Wilson N, 2012, The stability of tetrathioantimonate in the presence of oxygen, light, high temperature and arsenic. *Chemical Geology* 322–323: 1–10, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.06.010.
- Pramanik BK, Roychand R, Monira S, Bhuiyan M and Jegatheesan V, 2020, Fate of road-dust associated microplastics and per- and polyfluorinated substances in stormwater. *Process Safety and Environmental Protection* 144: 236–241, DOI: 10.1016/j.psep.2020.07.020.
- Preunkert S, McConnell JR, Hoffmann H, Legrand M, Wilson AI, Eckhardt S, Stohl A, Chellman NJ, Arienzo MM and Friedrich R, 2019, Lead and Antimony in Basal Ice From Col du Dome (French Alps) Dated With Radiocarbon: A Record of Pollution During Antiquity. *Geophysical Research Letters* 46(9): 4953–4961, DOI: <https://doi.org/10.1029/2019GL082641>.
- Priadi C, Bourgeault A, Ayrault S, Gourlay-Francé C, Tusseau-Vuillemin M-H, Bonté P and Mouchel J-M, 2011, Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs.

discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*. The Royal Society of Chemistry 13(5): 1470–1479, DOI: 10.1039/C0EM00713G.

Priadi C, Le Pape P, Morin G, Ayrault S, Maillot F, Juillot F, Hochreutener R, Llorens I, Testemale D, Proux O and Brown GE, 2012, X-ray Absorption Fine Structure Evidence for Amorphous Zinc Sulfide as a Major Zinc Species in Suspended Matter from the Seine River Downstream of Paris, Ile-de-France, France. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 46(7): 3712–3720, DOI: 10.1021/es2041652.

Priadi CR, 2010, Caractérisation des phases porteuses: Métaux particuliers en Seine. Université Paris-Sud 11.

Pulles T, Denier van der Gon H, Appelman W and Verheul M, 2012, Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. *Atmospheric Environment* 61: 641–651, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.022.

Qi C, Wu F, Deng Q, Liu G, Mo C, Liu B and Zhu J, 2011, Distribution and accumulation of antimony in plants in the super-large Sb deposit areas, China. *Microchemical Journal* 97(1): 44–51, DOI: 10.1016/j.microc.2010.05.016.

Qian J, Shan X, Wang Z and Tu Q, 1996, Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. *Science of The Total Environment* 187(2): 131–141, DOI: 10.1016/0048-9697(96)05134-0.

Quiroz W, Cortés M, Astudillo F, Bravo M, Cereceda F, Vidal V and Lobos MG, 2013, Antimony speciation in road dust and urban particulate matter in Valparaiso, Chile: Analytical and environmental considerations. *Microchemical Journal* 110: 266–272, DOI: 10.1016/j.microc.2013.04.006.

Ramakrishna DM and Viraraghavan T, 2005, Environmental Impact of Chemical Deicers – A Review. *Water, Air, and Soil Pollution* 166(1): 49–63, DOI: 10.1007/s11270-005-8265-9.

Ravel B and Newville M, 2005, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*. International Union of Crystallography 12(4): 537–541, DOI: 10.1107/S0909049505012719.

Resongles E, Casiot C, Freyrier R, Dezileau L, Viers J and Elbaz-Poulichet F, 2014, Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of The Total Environment* 481: 509–521, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.078.

Resongles E, Casiot C, Freyrier R, Le Gall M and Elbaz-Poulichet F, 2015a, Variation of dissolved and particulate metal(loid) (As, Cd, Pb, Sb, Tl, Zn) concentrations under varying discharge during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River (France). *Journal of Geochemical Exploration* 158: 132–142, DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.07.010.

Resongles E, Dietze V, Green DC, Harrison RM, Ochoa-Gonzalez R, Tremper AH and Weiss DJ, 2021, Strong evidence for the continued contribution of lead deposited during the 20th century to the atmospheric environment in London of today. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118(26): e2102791118, DOI: 10.1073/pnas.2102791118.

Resongles E, Freyrier R, Casiot C, Viers J, Chmeleff J and Elbaz-Poulichet F, 2015b, Antimony isotopic composition in river waters affected by ancient mining activity. *Talanta* 144: 851–861, DOI: 10.1016/j.talanta.2015.07.013.

Rinklebe J, Shaheen SM, El-Naggar A, Wang H, Du Laing G, Alessi DS and Sik Ok Y, 2020, Redox-induced mobilization of Ag, Sb, Sn, and Tl in the dissolved, colloidal and solid phase of a biochar-treated and un-treated mining soil. *Environment International* 140: 105754, DOI: 10.1016/j.envint.2020.105754.

Robertson DJ, Taylor KG and Hoon SR, 2003, Geochemical and mineral magnetic characterisation of urban sediment particulates, Manchester, UK. *Applied Geochemistry* 18(2): 269–282, DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00125-7.

Rødland ES, Lind OC, Reid MJ, Heier LS, Okoffo ED, Rauert C, Thomas KV and Meland S, 2022, Occurrence of tire and road wear particles in urban and peri-urban snowbanks, and their potential environmental implications. *Science of The Total Environment* 824: 153785, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153785.

Rouxel O, Ludden J and Fouquet Y, 2003, Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chemical Geology* 200(1): 25–40, DOI: 10.1016/S0009-2541(03)00121-9.

- Ruban V, 2009, Les sédiments de l'assainissement pluvial routier et urbain: caractérisation, risques pour l'environnement, traitement et valorisation. .
- Salma I and Maenhaut W, 2006, Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution* 143(3): 479–488, DOI: 10.1016/j.envpol.2005.11.042.
- Sánchez-Rodas D, Alsiofi L, Sánchez de la Campa AM and González-Castanedo Y, 2017, Antimony speciation as geochemical tracer for anthropogenic emissions of atmospheric particulate matter. *Journal of Hazardous Materials* 324: 213–220, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.051.
- Scheinost AC, Rossberg A, Vantelon D, Xifra I, Kretzschmar R, Leuz A-K, Funke H and Johnson CA, 2006, Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(13): 3299–3312, DOI: 10.1016/j.gca.2006.03.020.
- Schulz KJ, DeYoung, Jr. JH, Seal II RR and Bradley DC, 2017, *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*. Professional Paper. U.S. Geological Survey, DOI: 10.3133/pp1802.
- Schwertmann U and Cornell RM, 2000, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition | Wiley*. Wiley.com.
- Semadeni-Davies A, 2006, Winter performance of an urban stormwater pond in southern Sweden. *Hydrological Processes* 20(1): 165–182, DOI: 10.1002/hyp.5909.
- Sheng A, Liu J, Li X, Qafoku O, Collins RN, Jones AM, Pearce CI, Wang C, Ni J, Lu A and Rosso KM, 2020, Labile Fe(III) from sorbed Fe(II) oxidation is the key intermediate in Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 272: 105–120, DOI: 10.1016/j.gca.2019.12.028.
- Shetty R, Vidya CS-N and Vaculík M, 2021, Comparison of the single and combined effects of arsenic and antimony on growth and physiology of giant reed (*Arundo donax* L.). *Environmental Science and Pollution Research* 28(39): 55476–55485, DOI: 10.1007/s11356-021-14870-x.
- Shtangeeva I, Steinnes E and Lierhagen S, 2012, Uptake of different forms of antimony by wheat and rye seedlings. *Environmental Science and Pollution Research* 19(2): 502–509, DOI: 10.1007/s11356-011-0589-y.
- Simmons MS, 1990, *Hazardous Waste Measurements*. CRC Press.
- Smichowski P, 2008, Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols. *Talanta* 75(1): 2–14, DOI: 10.1016/j.talanta.2007.11.005.
- Somé SC, 2012, Comportement thermomécanique des enrobés tièdes et de l'interface bitume-granulat. phdthesis, Université de Nantes.
- Son C and Choi S-S, 2022, Preparation and Characterization of Model Tire–Road Wear Particles. *Polymers* 14: 1512, DOI: 10.3390/polym14081512.
- Sörme L and Lagerkvist R, 2002, Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of The Total Environment* 298(1): 131–145, DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00197-3.
- Spreadbury CJ, Clavier KA, Lin AM and Townsend TG, 2021, A critical analysis of leaching and environmental risk assessment for reclaimed asphalt pavement management. *Science of The Total Environment* 775: 145741, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145741.
- Stachel B, Holthuis J-U, Schulz W, Seitz W, Weber WH, Tegge K-T and Dobner I, 2010, Treatment Techniques and Analysis of Stormwater Run-off from Roads in Hamburg, Germany. In: Fatta-Kassinos D, Bester K and Kümmerer K (eds) *Xenobiotics in the Urban Water Cycle: Mass Flows, Environmental Processes, Mitigation and Treatment Strategies*. Springer Netherlands: Dordrecht, 445–461, DOI: 10.1007/978-90-481-3509-7_24.
- Stechmann H and Dannecker W, 1990, Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. *Journal of Aerosol Science* 21: S287–S290, DOI: 10.1016/0021-8502(90)90240-X.
- Sternbeck J, Sjödin Å and Andréasson K, 2001, Spridning av metaller från vägtrafik. 27.
- Sun G, Wu Y, Feng X, Wu X, Li X, Deng Q, Wang F and Fu X, 2021, Precise analysis of antimony isotopic composition in geochemical materials by MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 582: 120459, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120459.
- Sutherland RA, 2000, Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39(6): 611–627, DOI: 10.1007/s002540050473.

Suzuki K, Yabuki T and Ono Y, 2009, Roadside Rhododendron pulchrum leaves as bioindicators of heavy metal pollution in traffic areas of Okayama, Japan. *Environmental Monitoring and Assessment* 149(1): 133–141, DOI: 10.1007/s10661-008-0188-7.

Tanimizu M, Araki Y, Asaoka S and Takahashi Y, 2011, Determination of natural isotopic variation in antimony using inductively coupled plasma mass spectrometry for an uncertainty estimation of the standard atomic weight of antimony. *Geochemical journal GJ* 45: 27–31, DOI: 10.2343/geochemj.1.0088.

Taylor SR and McLennan SM, 1995, The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33(2): 241–265, DOI: 10.1029/95RG00262.

Tella M, 2009, Impact de la matière organique sur le transport de l'antimoine dans les eaux naturelles : étude expérimentale et modélisation physico-chimique. Université de Toulouse.

Tella M and Pokrovski GS, 2009, Antimony(III) complexing with O-bearing organic ligands in aqueous solution: An X-ray absorption fine structure spectroscopy and solubility study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(2): 268–290, DOI: 10.1016/j.gca.2008.10.014.

Tella M and Pokrovski GS, 2012, Stability and structure of pentavalent antimony complexes with aqueous organic ligands. *Chemical Geology* 292–293: 57–68, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.11.004.

Terry LR, Kulp TR, Wiatrowski H, Miller LG and Oremland RS, 2015, Microbiological Oxidation of Antimony(III) with Oxygen or Nitrate by Bacteria Isolated from Contaminated Mine Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. American Society for Microbiology 81(24): 8478–8488, DOI: 10.1128/AEM.01970-15.

Tessier A, Rapin F and Carignan R, 1985, Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(1): 183–194, DOI: 10.1016/0016-7037(85)90203-0.

Thévenot DR, Moillon R, Lestel L, Gromaire M-C, Rocher V, Cambier P, Bonté P, Colin J-L, de Pontevès C and Meybeck M, 2007, Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment* 375(1): 180–203, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.008.

Thorpe A and Harrison RM, 2008, Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of The Total Environment* 400(1): 270–282, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.007.

Tighe M, Lockwood P and Wilson S, 2005, Adsorption of antimony(V) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid. *Journal of Environmental Monitoring*. The Royal Society of Chemistry 7(12): 1177–1185, DOI: 10.1039/B508302H.

Torkashvand J, Farzadkia M, Sobhi HR and Esrafil A, 2020, Littered cigarette butt as a well-known hazardous waste: A comprehensive systematic review. *Journal of Hazardous Materials* 383: 121242, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121242.

Tschan M, Robinson B, Johnson CA, Bürgi A and Schulin R, 2010, Antimony uptake and toxicity in sunflower and maize growing in SbIII and SbV contaminated soil. *Plant and Soil* 334(1): 235–245, DOI: 10.1007/s11104-010-0378-2.

Turer D, Maynard JB and Sansalone JJ, 2001, Heavy Metal Contamination in Soils of Urban Highways Comparison Between Runoff and Soil Concentrations at Cincinnati, Ohio. *Water, Air, and Soil Pollution* 132(3): 293–314, DOI: 10.1023/A:1013290130089.

Turner A and Filella M, 2020, Antimony in paints and enamels of everyday items. *Science of The Total Environment* 713: 136588, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136588.

Van de Velde K, Ferrari C, Barbante C, Moret I, Bellomi T, Hong S and Boutron C, 1999, A 200 Year Record of Atmospheric Cobalt, Chromium, Molybdenum, and Antimony in High Altitude Alpine Firn and Ice. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 33(20): 3495–3501, DOI: 10.1021/es990066y.

Van Velzen D, Langenkamp H and Herb G, 1998, Antimony, its sources, applications and flow paths into urban and industrial waste: a review. *Waste Management & Research* 16(1): 32–40, DOI: 10.1177/0734242X9801600105.

Vanderstraeten A, Bonneville S, Gili S, de Jong J, Debouge W, Claeys P and Mattielli N, 2020, First Multi-Isotopic (Pb-Nd-Sr-Zn-Cu-Fe) Characterisation of Dust Reference Materials (ATD and BCR-723): A Multi-Column Chromatographic Method Optimised to Trace Mineral and Anthropogenic Dust Sources. *Geostandards and Geoanalytical Research* 44(2): 307–329, DOI: 10.1111/ggr.12320.

Varrica D, Bardelli F, Dongarrà G and Tamburo E, 2013, Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. *Atmospheric Environment* 64: 18–24, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.08.067.

Vega FA, Covelo EF, Andrade ML and Marcet P, 2004, Relationships between heavy metals content and soil properties in minesoils. *Analytica Chimica Acta* 524(1): 141–150, DOI: 10.1016/j.aca.2004.06.073.

Verbeeck M, Moens C and Gustafsson JP, 2021, Mechanisms of antimony ageing in soils: An XAS study. *Applied Geochemistry* 128: 104936, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2021.104936.

Verbeeck M, Warrinnier R, Gustafsson JP, Thiry Y and Smolders E, 2019, Soil organic matter increases antimonate mobility in soil: An Sb(OH)₆ sorption and modelling study. *Applied Geochemistry* 104: 33–41, DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.03.012.

Viard B, Pihan F, Promeprat S and Pihan J-C, 2004, Integrated assessment of heavy metal (Pb, Zn, Cd) highway pollution: bioaccumulation in soil, Graminaceae and land snails. *Chemosphere* 55(10): 1349–1359, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.003.

Viczián M, Lásztity A and M. Barnes R, 1990, Identification of potential environmental sources of childhood lead poisoning by inductively coupled plasma mass spectrometry. Verification and case studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Royal Society of Chemistry 5(4): 293–300, DOI: 10.1039/JA9900500293.

Von Uexküll O, Skerfving S, Doyle R and Braungart M, 2005, Antimony in brake pads—a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production* 13(1): 19–31, DOI: 10.1016/j.jclepro.2003.10.008.

Voutsas D, Samara C, Kouimtzis T and Ochsenkühn K, 2002, Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 36(28): 4453–4462, DOI: 10.1016/S1352-2310(02)00411-9.

Walaszek M, Bois P, Laurent J, Lenormand E and Wanko A, 2018, Urban stormwater treatment by a constructed wetland: Seasonality impacts on hydraulic efficiency, physico-chemical behavior and heavy metal occurrence. *Science of The Total Environment* 637–638: 443–454, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.325.

Wałęga A and Wachulec K, 2018, Effect of a Retention Basin on Removing Pollutants from Stormwater: A Case Study in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 27(4): 1795–1803, DOI: 10.15244/pjoes/76797.

Walraven N, van Os BJH, Klaver GTh, Baker JH and Vriend SP, 1997, Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead pollution in Graft-De Rijp, the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration* 59(1): 47–58, DOI: 10.1016/S0375-6742(96)00056-8.

Walraven N, van Os BJH, Klaver GTh, Middelburg JJ and Davies GR, 2014, The lead (Pb) isotope signature, behaviour and fate of traffic-related lead pollution in roadside soils in The Netherlands. *Science of The Total Environment* 472: 888–900, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.110.

Wan X, Tandy S, Hockmann K and Schulin R, 2013, Changes in Sb speciation with waterlogging of shooting range soils and impacts on plant uptake. *Environmental Pollution* 172: 53–60, DOI: 10.1016/j.envpol.2012.08.010.

Wang D, Mathur R, Zheng Y, Qiu K and Wu H, 2021, Redox-controlled antimony isotope fractionation in the epithermal system: New insights from a multiple metal stable isotopic combination study of the Zhaxikang Sb–Pb–Zn–Ag deposit in Southern Tibet. *Chemical Geology* 584: 120541, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120541.

Wang L, Ye L and Jing C, 2020a, Genetic Identification of Antimonate Respiratory Reductase in *Shewanella* sp. ANA-3. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 54(21): 14107–14113, DOI: 10.1021/acs.est.0c03875.

Wang Q, Zhang Q, Wu Y and Wang XC, 2017, Physicochemical conditions and properties of particles in urban runoff and rivers: Implications for runoff pollution. *Chemosphere* 173: 318–325, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.066.

Wang X, 2011, Antimony in Urban Roadside Surface Soils: Concentration, Source and Mode of Occurrence. *Impact, Monitoring and Management of Environmental Pollution*.

Wang Y, Kong L, He M, Ouyang W, Lin C and Liu X, 2020b, Influences of Particles and Aquatic Colloids on the Oxidation of Sb(III) in Natural Water. *ACS Earth and Space Chemistry*. American Chemical Society, DOI: 10.1021/acsearthspacechem.0c00035.

- Watkins R, Weiss D, Dubbin W, Peel K, Coles B and Arnold T, 2006, Investigations into the kinetics and thermodynamics of Sb(III) adsorption on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science* 303(2): 639–646, DOI: 10.1016/j.jcis.2006.08.044.
- Weckwerth G, 2001, Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment* 35(32): 5525–5536, DOI: 10.1016/S1352-2310(01)00234-5.
- Wen B, Zhou J, Zhou A, Liu C and Li L, 2018, A review of antimony (Sb) isotopes analytical methods and application in environmental systems. *International Biodeterioration & Biodegradation* 128: 109–116, DOI: 10.1016/j.ibiod.2017.01.008.
- Werkenthin M, Kluge B and Wessolek G, 2014, Metals in European roadside soils and soil solution – A review. *Environmental Pollution* 189: 98–110, DOI: 10.1016/j.envpol.2014.02.025.
- Widory D, Roy S, Le Moullec Y, Goupil G, Cocherie A and Guerrot C, 2004, The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment* 38(7): 953–961, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.11.001.
- Wiederhold JG, 2015, Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 49(5): 2606–2624, DOI: 10.1021/es504683e.
- Wu C-C and Chen Y-C, 2017, Assessment of Industrial Antimony Exposure and Immunologic Function for Workers in Taiwan. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14(7): E689, DOI: 10.3390/ijerph14070689.
- Xi J, He M and Lin C, 2010, Adsorption of antimony(V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid. *Environmental Earth Sciences* 60(4): 715–722, DOI: 10.1007/s12665-009-0209-z.
- Yan G, Mao L, Liu S, Mao Y, Ye H, Huang T, Li F and Chen L, 2018, Enrichment and sources of trace metals in roadside soils in Shanghai, China: A case study of two urban/rural roads. *Science of The Total Environment* 631–632: 942–950, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.340.
- Yang Z, Hosokawa H, Kuroda M, Inoue D and Ike M, 2021, Microbial antimonate reduction and removal potentials in river sediments. *Chemosphere* 266: 129192, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129192.
- Yang Z-H, Stöven K, Haneklaus S, Singh BR and Schnug E, 2010, Elemental Sulfur Oxidation by Thiobacillus spp. and Aerobic Heterotrophic Sulfur-Oxidizing Bacteria. *Pedosphere* 20(1): 71–79, DOI: 10.1016/S1002-0160(09)60284-8.
- Ye L, Chen H and Jing C, 2019, Sulfate-Reducing Bacteria Mobilize Adsorbed Antimonate by Thioantimonate Formation. *Environmental Science & Technology Letters*. American Chemical Society 6(7): 418–422, DOI: 10.1021/acs.estlett.9b00353.
- Ye L and Jing C, 2022, Iron(III) reducing bacteria immobilise antimonite by respiring elemental sulfur. *Geochemical Perspectives Letters* 21: 37–41, DOI: 10.7185/geochemlet.2215.
- Ye L, Meng X and Jing C, 2020, Influence of sulfur on the mobility of arsenic and antimony during oxic-anoxic cycles: Differences and competition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 288: 51–67, DOI: 10.1016/j.gca.2020.08.007.
- Ye L, Zhong W, Zhang M and Jing C, 2021, New Mobilization Pathway of Antimonite: Thiolation and Oxidation by Dissimilatory Metal-Reducing Bacteria via Elemental Sulfur Respiration. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, DOI: 10.1021/acs.est.1c05206.
- Yin X, Zhang G, Su R, Zeng X, Yan Z, Zhang D, Ma X, Lei L, Lin J, Wang S and Jia Y, 2021, Oxidation and incorporation of adsorbed antimonite during iron(II)-catalyzed recrystallization of ferrihydrite. *Science of The Total Environment* 778: 146424, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146424.
- Zegeye A, Carteret C, Mallet M, Billet D, Ferté T, Chang CS, Hauet T and Abdelmoula M, 2021, Effect of Sb on precipitation of biogenic minerals during the reduction of Sb-bearing ferrihydrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 309: 96–111, DOI: 10.1016/j.gca.2021.06.021.
- Zeng D, Zhou S, Ren B and Chen T, 2015, Bioaccumulation of Antimony and Arsenic in Vegetables and Health Risk Assessment in the Superlarge Antimony-Mining Area, China. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. Hindawi 2015: e909724, DOI: 10.1155/2015/909724.
- Zhang H, Lombi E, Smolders E and McGrath S, 2004, Kinetics of Zn Release in Soils and Prediction of Zn Concentration in Plants Using Diffusive Gradients in Thin Films. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society 38(13): 3608–3613, DOI: 10.1021/es0352597.

Zhao J, Luo Q, Ding L, Fu R, Zhang F and Cui C, 2022, Valency distributions and geochemical fractions of arsenic and antimony in non-ferrous smelting soils with varying particle sizes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 233: 113312, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.113312.

Zheng J, Ohata M and Furuta N, 2000, Studies on the speciation of inorganic and organic antimony compounds in airborne particulate matter by HPLC-ICP-MS. *Analyst*. The Royal Society of Chemistry 125(6): 1025–1028, DOI: 10.1039/B002201M.

Zhou W, Zhou A, Wen B, Liu P, Zhu Z, Finfrock Z and Zhou J, 2022, Antimony isotope fractionation during adsorption on aluminum oxides. *Journal of Hazardous Materials* 429: 128317, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128317.

Zhu Y, Yang J, Wang L, Lin Z, Dai J, Wang R, Yu Y, Liu H, Rensing C and Feng R, 2020, Factors influencing the uptake and speciation transformation of antimony in the soil-plant system, and the redistribution and toxicity of antimony in plants. *Science of The Total Environment* 738: 140232, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140232.

Annexes

ANNEXES A.

RAPPEL DE LA LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

- Figure A.1** : Diffractogrammes des témoins oxiques au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie **344**
- Figure A.2** : Diffractogrammes des témoins anoxiques au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie **344**
- Figure A.3** : Spectres XANES au seuil K du fer du sédiment initial (S-CDA-104), et des spectres superposés de t1, t7 et t28 des témoins en milieu oxique et anoxique **345**
- Figure A.4** : Diffractogrammes des incubations oxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose **345**
- Figure A.5** : Transformées de Fourier des échantillons de la série DSbOx et des références Sb(V)-O (tripuhyste et Sb(V) co-ferrihydrate), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrihydrate) et Sb(III)-S (Sb₂S₃ amorphe) **346**
- Figure A.6** : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k₃ au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxique en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la ferrihydrate adsorbées avec Sb(V) (brun plus clair), et la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb(III) (orange à pois) et Sb₂S₃ amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon. **347**
- Figure A.7** : Spectres XANES au seuil K du fer pour les échantillons des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxique à t1, t7 et t28 **348**
- Figure A.8** : Diffractogrammes des incubations oxiques avec ajout de Sb(V) dissous avec faible hauteur de colonne d'eau (DSbLWOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie **349**
- Figure A.9** : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k₃ au seuil k de l'antimoine dans les incubations faibles colonnes d'eau dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxique en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la ferrihydrate adsorbées avec Sb(V) (brun plus clair), et la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb₂S₃ amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon. **350**
- Figure A.10** : Diffractogrammes des incubations anoxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbAnox) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose **351**

- Figure A.11** : Transformées de Fourier des échantillons DSbAnox et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrihydrate), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrihydrate) et Sb(III)-S (Sb₂S₃ amorphe) **352**
- Figure A.12** : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k³ au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu anoxique en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb₂S₃ amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon. **353**
- Figure A.13** : Diffractogrammes des incubations oxiques dopées avec la ferrihydrate co-précipitée avec Sb(V) (FhSbOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie **354**
- Figure A.14** : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k³ au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrate co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(III) (rouille) Sb(V) (brun). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon. **355**
- Figure A.15** : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k³ au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrate co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(III) (rouille) ou Sb(V) (brun). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon. **356**
- Figure A.16** : Transformées de Fourier des échantillons FhSbAnox et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrihydrate), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrihydrate) et Sb(III)-S (Sb₂S₃ amorphe). **358**
- Figure A.17** : Images MEB des échantillons à t1, t28 et t210 montrant la formation d'un halo autour de l'oxy(hydroxy)de fer synthétiques an milieu anoxique **359**
- Figure A.18** : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k³ au seuil k de l'antimoine des incubations avec ajout de ferrihydrate co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxique sans (S-FhSbOx-T28 et avec flush de sel (S-FhSbSOx-2-T28) à t28 en utilisant les références ferrihydrate co-précipitée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb(III) (rouille),. Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante **360**

Tableau A.1 : Résultats analytiques obtenus pour les standards analytiques pour les sédiments, RDS, sols et croûtes (IAEA-SL-1 et BCR-723, 100 mg), fractions dissoutes (NIST 1640A) et MES (SPM IAEA-SL-1 et SPM-BCR-723 consistant en 10 mg de SL1 ou BCR 723 avec un filtre). *n : Nombre d'analyses prises en compte pour le calcul des écarts-types (SD) et des moyennes. Les erreurs retenues pour chaque élément sont calculées en divisant les valeurs SD par la valeur moyenne (SD relative). Les valeurs certifiées sont indiquées ainsi que l'écart fourni dans les certificats de normes respectifs. 327

Tableau A.2 : Descriptions des échantillons, y compris les types d'échantillons, la date d'échantillonnage, les conditions d'échantillonnage et de séchage. L'humidité de Sous eau>saturé en eau>mouillé>sec 329

Table A.3: Elemental concentrations in mg.kg-1 (ppm) in solid samples (sediments, tile crusts, rod dust sediments (RDS) and soils) for the three highway stormwater ponds studied. Standard deviations (σ) take into account the analysis of standard sediments, namely IAEA-SL-1 and BCR 723. 332

Table A.4: Elemental concentrations in mg.kg-1 (ppm) in suspended particulate matter (SPM) for the three highway stormwater ponds studied. Standard deviation takes into account the analysis of standard sediments, namely IAEA-SL-1 and BCR 723 (Tableau A.1). 336

Table A.5: Detailed elemental concentrations in $\mu\text{g.L}^{-1}$ in the dissolved fractions operationally defined as the fraction passing through a 0.22 μm filter, for the three highway stormwater ponds studied. SPM concentration for each sample is also given in mg.L^{-1} . Standard deviation are calculated from multiple analyses of the NIST 1640A sample (Table 0.5). 337

Table A.6: Al-normalized enrichment factors of sediments, crusts, RDS and SPM compared to local geochemical background (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn concentrations from Thévenot et al., 2007 – Sb background concentration from Froger et al., 2018) 338

Table A.7: Lead isotopic composition ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) in solid samples (sediments, tile crusts, road dust sediments (RDS) and soils) of recent rural (RR), recent and old semi-urban (SUR and SUO) highway stormwater ponds, of references samples from other studies. Values for the SL1 measurements are also indicated (literature data: Treated wastewater sludge collected at the Seine Aval plant (Achères) (Ayrault et al., 2012) – Combined sewer overflow particles (Clichy), (Ayrault et al., 2014) – Gasoline (average), (Monna et al., 1997) – Seine River geochemical background, (Elbaz et al., 1986) – Orge River geochemical background, (Froger et al., 2018) – Urban waste incinerator fumes (Clichy, Saint-Ouen, Issy), (Widory et al., 2004)). 339

Table A.8: $\delta^{123}\text{Sb}$ values reported for each samples studied (sediments, tile crusts, rod dust sediments (RDS), soil and dissolved fraction) in recent rural (RR), recent and old semi-urban highway stormwater ponds (SUR and SUO) as well as values reported for end members in other studies. 340

Tableau A.9 : Détails de la préparation des incubateurs : masses de sédiment, d'eau, de ferrihydrite et de solution de Sb(V) ajouté pour chaque dupliquas ainsi que les paramètres physico-chimiques mesurés 341

Tableau A.10 : Moyennes, médianes, écarts-types et pourcentage d'erreur des trois sous échantillons prélevés dans le flacon contenant le sédiment utilisé pour mettre en place les incubations. Chaque sous échantillon a été sous échantillon en 3 pour l'analyse ICP (n=1 par sous échantillon) 343

Tableau A.11 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbOx. Les LCF sont réalisées entre k=3 et 12,5 Å ⁻¹ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi ² réduits (chi ² R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	346
Tableau A.12 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbLWOx. Les LCF sont réalisées entre k=3 et 12,5 Å ⁻¹ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi ² réduits (chi ² R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	348
Tableau A.13 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbAnox. Les LCF sont réalisées entre k=3 et 12,5 Å ⁻¹ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi ² réduits (chi ² R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	351
Tableau A.14 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbOx. Les LCF sont réalisées entre k=3 et 12,5 Å ⁻¹ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi ² réduits (chi ² R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	354
Tableau A.15 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbAnox. Les LCF sont réalisées entre k=3 et 12,5 Å ⁻¹ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi ² réduits (chi ² R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	355
Tableau A.16 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbOx et FhSbSOx à t28. Les LCF sont réalisées entre k=3 et 12,5 Å ⁻¹ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi ² réduits (chi ² R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.	358
Tableau A.17 : Concentrations en mg.kg ⁻¹ dans les sédiments des incubations	359
Tableau A.18 : Concentrations en µg.L ⁻¹ dans la fraction dissoute des incubations	360
Tableau A.19 : Concentrations en µg.L ⁻¹ dans les eaux interstitielles des incubations	361
Tableau A.20 : Concentration en mg.kg ⁻¹ après digestions successives au micro-ondes avec acide chloritrique, acide nitrique et phosphorique. Les tubes contenaient beaucoup de résidus après extraction	363
Tableau A.21 : Concentrations en mg.kg ⁻¹ dans les végétaux prélevés dans le bassin de Bréthencourt sens 1	362

Tableau A.1 : Résultats analytiques obtenus pour les standards analytiques pour les sédiments, RDS, sols et croûtes (IAEA-SL-1 et BCR-723, 100 mg), fractions dissoutes (NIST 1640A) et MES (SPM IAEA-SL-1 et SPM-BCR-723 consistant en 10 mg de SL1 ou BCR 723 avec un filtre). *n : Nombre d'analyses prises en compte pour le calcul des écarts-types (SD) et des moyennes. Les erreurs retenues pour chaque élément sont calculées en divisant les valeurs SD par la valeur moyenne (SD relative). Les valeurs certifiées sont indiquées ainsi que l'écart fourni dans les certificats de normes respectifs.

IAEA-SL-1 (100 mg)	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Pb	U
n*	10	14	14	6	6	10	10	10	10	14	14	10	14	14	9	3	10	10	9	10	14	14	6	14	10	7
SD (mg/kg ⁻¹)	117	439	10210	1033	95.2	282	19.8	7.61	296	3273	1.64	4.10	1.65	22.2	5.60	0.075	5.4	4.0	0.264	0.022	0.023	0.140	0.277	50.4	3.58	0.178
Mean (mg/kg ⁻¹)	1434	5578	85088	11419	2819	4245	157	100	3234	61416	16	42	26	196	24	0.78	105	79	1.6	0.13	0.28	1.2	6.5	664	37	4.1
SD/Mean	8%	8%	12%	9%	3%	7%	13%	8%	9%	5%	10%	10%	6%	11%	23%	10%	5%	5%	17%	17%	8%	12%	4%	8%	10%	4%
Certified value (mg/kg ⁻¹)	1700	5499.5	89000	14500	2500	5170	170	104	3460	67400	19.8	44.9	30	223	26.7	2.85	113	80	1.3	0.15	0.26	1.31	7	639	37.7	4.02
Error indicated in the certificate	6%	-	-	14%	-	8%	9%	9%	5%	3%	8%	18%	20%	4%	7%	54%	10%	54%	-	-	19%	9%	13%	8%	20%	8%

SPM IAEA-SL-1 (10 mg)	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Pb
n*	3	5	5	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5	3	23	3	3	2	5	5	3	5	3
SD (mg/kg ⁻¹)	459	571	10496	1124	550	552	9.8	31.8	263	4228	1.3	4.5	59.5	2	0.5	6.4	11.2	0	0.1	0.4	0.5	129	6.1
Mean (mg/kg ⁻¹)	1342	5961	101038	12251	2959	4101	157	100	3434	65089	17	24	163	20	0.6	107	73	0.10	0.20	0.7	6.9	627	33
SD/Mean	34%	10%	10%	9%	19%	13%	6%	32%	8%	6%	8%	19%	37%	10%	99%	6%	15%	14%	35%	62%	7%	21%	19%
Certified value (mg/kg ⁻¹)	1700	5499.5	89000	14500	2500	5170	170	104	3460	67400	19.8	30	223	26.7	2.85	113	80	0.15	0.26	1.31	7	639	37.7
Error indicated in the certificate	6%	-	-	14%	-	8%	9%	9%	5%	3%	8%	20%	4%	7%	54%	10%	54%	-	19%	9%	13%	8%	20%

BCR-723 (100 mg)	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
n*	13	15	15	11	13	13	13	11	13	15	15	13	15	15	6	5	13	13	3	8	7	15	15	15	13
SD (mg/kg ⁻¹)	4534	9351	12029	229	41470	1009	37.92	21.0	496	10869	12.33	74.8	82.6	595	0.81	0.11	29.96	100.9	1.48	23.23	0.04	0.98	13.28	167	392
Mean (mg/kg ⁻¹)	12014	29135	36819	12067	108832	2293	80	228	1350	34141	28	170	229	1686	10.8	0.3	80	264	13	54	0.21	2.4	30	494	932
SD/Mean	38%	32%	33%	2%	38%	44%	47%	9%	37%	32%	44%	44%	36%	35%	8%	36%	37%	38%	12%	43%	19%	42%	44%	34%	42%
Certified value (mg/kg ⁻¹)	11900	28200	37500	13200	99700	2580	74.9	440	1280	32900	29.8	171	227	1660	-	-	75	254	12.5	40	-	2.5	28.2	460	866
Error indicated in the certificate	-	-	6%	-	-	5%	3%	4%	3%	6%	5%	2%		6%	-	-	7%	7%	14%	2%	-	16%	8%	9%	2%

NIST 1640A	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb	
n*	19	19	22	14	19	19	19	19	22	22	19	22	22	19	19	19	19	19	19	22	22	22	22	14
SD ($\mu\text{g/L}^{-1}$)	235	76	13.8	27.0	834	1.23	2.86	3.63	2.13	1.36	1.75	4.09	3.52	0.54	1.64	0.07	7.03	2.93	0.50	0.26	0.36	10.3	0.43	
Mean ($\mu\text{g/L}^{-1}$)	3127	1062	56	579	5892	14	37	41	37	18	23	76	52	7.4	18	1.16	121	43	7.5	3.8	4.9	149	11.0	
SD/Mean	8%	7%	25%	5%	14%	9%	8%	9%	6%	7%	8%	5%	7%	7%	9%	6%	6%	7%	7%	7%	7%	7%	4%	
Certified value ($\mu\text{g/L}^{-1}$)	3112	1050.2	52.6	575.3	5570	14.93	40.22	40.07	36.5	20.08	25.12	85.07	55.2	8.01	19.97	1.19	125.03	45.24	8.02	3.96	5.06	150.6	12.01	
Error indicated in the certificate	1.00%	0.32%	3.42%	3.48%	0.29%	1.41%	0.70%	0.87%	4.66%	1.20%	0.48%	0.56%	0.58%	0.87%	0.80%	0.84%	0.45%	1.30%	0.50%	1.77%	0.79%	0.49%	0.33%	

SPM BCR-723 (4.5-10 mg)	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Sb	Ba	Pb
n*	2	3	3	2	2	2	2	2	2	3	3	2	3	3	2	2	3	3	3	2
SD (mg/kg^{-1})	96.2	332.7	1277.3	206.1	239.9	158.6	3.8	10.3	99	352.5	3.7	15.5	20.9	125.9	4.5	15	0.2	2.2	33.4	35.4
Mean (mg/kg^{-1})	11111	28008	36861	13166	99145	2182	66	277	1343	31009	27	148	204	1505	71	233	2.1	24	474	825
SD/Mean	1%	1%	3%	2%	0.2%	7%	6%	4%	7%	1%	14%	10%	10%	8%	6%	6%	10%	9%	7%	4%
Certified value (mg/kg^{-1})	11900	28200	37500	13200	99700	2580	74.9	440	1280	32900	29.8	171	227	1660	75	254	2.5	28.2	460	866
Error indicated in the certificate	-	-	6%	-	-	5%	3%	4%	3%	6%	5%	2%	-	6%	7%	7%	16%	8%	9%	2%

SRM-1547	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Cd	Sb	Ba	Pb	U
n*	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2
SD (mg/kg^{-1})	21.70	482	12.56	3419	1622	2.68	0.018	0.087	3.81	10.59	0.005	0.044	0.15	2.18	0.01	0.46	0.03	0.003	-	1.77	0.28	0.002
Mean (mg/kg^{-1})	97	4003	271	23946	17134	34	0.33	1.09	97	215	0.083	0.57	-	16	15.29	50.5	3.16	0.025	0.02	131	0.9	0.014
SD/Mean	22%	12%	5%	14%	9%	8%	6%	8%	4%	5%	5%	8%	-	14%	0%	1%	1%	13%	-	1%	31%	14%
Certified value (mg/kg^{-1})	23.8	4320	248.9	24330	15590	-	0.367	-	97.8	219.8	0.07	0.689	3.75	17.97	-	53	-	0.0261	0.02	123.7	0.869	0.015
Error indicated in the certificate	0.0672	0.0347	3%	0.0156	0.0103	-	10%	-	2%	3%	-	14%	19%	3%	-	9%	-	8%	-	4%	2%	-

Tableau A.2 : Descriptions des échantillons, y compris les types d'échantillons, la date d'échantillonnage, les conditions d'échantillonnage et de séchage. L'humidité de Sous eau>saturé en eau>mouillé>sec

Abréviation	Nom complet	Type d'échantillon	Système	Date de prélèvement	Conditions de prélèvement	Conditions de séchage et conservation des échantillons	Échantillonnage et caractéristiques des échantillons
S-B1-118	Sédiment Bassin 1	Sédiment sous eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Collecté dans le bassin, sous eau
S-B2I-118	Sédiment Bassin 2 Entrée	Sédiment sous eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Collecté dans le bassin, sous eau
S-B2O-118	Sédiment Bassin 2 Sortie	Sédiment sous eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Collecté dans le bassin, sous eau
S-B3I-118	Sédiment Bassin 3 Entrée	Sédiment sous eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Collecté dans le bassin, sous eau
S-B3O-118	Sédiment Bassin 3 Sortie	Sédiment sous eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Collecté dans le bassin, sous eau
S-F1-2-118	Sédiment Buse 1-2	Poussière fine	SUR	23/01/2020	Sec	Oxique	Collecté dans la buse sous eau uniquement lors de fortes pluies. L'échantillon était humide au moment du prélèvement.
S-F2-3-118	Sédiment Buse 2-3	Poussière fine	SUR	23/01/2020	Sec	Oxique	Collecté dans la buse sous eau uniquement lors de fortes pluies. L'échantillon était sec au moment du prélèvement.
RDS-118	Poussière portail	Poussière de route	SUR	23/01/2020	Sec	Oxique	Poussière recueillie sur un portail le long de l'autoroute. Certainement exposé aux projections d'eau de la chaussée
S-P-118	Sédiment mare	Sédiment sous eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Collecté dans la mare naturelle.
S-W-118	Sédiment cascade	Sédiment sous eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Collecté dans l'étang naturel, directement au niveau de la source alimentant le bassin.
S-CB3-0_3-118	Carotte Bassin 3 0-3cm	Carotte sou eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	
S-CB3-3_6-118	Carotte Bassin 3 3-6cm	Carotte sou eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	
S-CB3-6_9-118	Carotte Bassin 3 6-9cm	Carotte sou eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	Carotte prélevée au milieu du dernier bassin, avant l'apport naturel.
S-CB3-9_12-118	Carotte Bassin 3 9-12cm	Carotte sou eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	
S-CB3-12_15-118	Carotte Bassin 3 12-15cm	Carotte sou eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Anoxique	
S-R1-2-118	Raft flocculant 1-2	Flottant dans l'eau	SUR	23/01/2020	Sous eau	Oxique	Fine pellicule solide en contact avec le béton sous quelques centimètres de profondeur d'eau. La pellicule a l'apparence d'un matériau de type "biofilm".

Tableau A.2 : Suite

Abréviation	Nom complet	Type d'échantillon	Système	Date de prélèvement	Conditions de prélèvement	Conditions de séchage et conservation des échantillons	Échantillonnage et caractéristiques des échantillons
S-CDA-104	Sédiment bas de descente tuillée Marcoussis A	Sédiment sous eau	SUO	28/01/2020	Saturé en eau	Anoxique	Côté dans le bassin. L'étang n'était pas sous l'eau mais l'échantillon était vraiment humide. Elle était recueillie au pied de la descente carrelée dirigée par l'eau de la route vers l'étang
CDCA-104	Croûte de descente tuillée Marcoussis A	Croûte	SUO	28/01/2020	Sec	Oxique	Croûte organique échantillonnée sur une tuile de descente.
RDSA-104	Poussière de route Marcoussis A	Poussière de route	SUO	28/01/2020	Mouillé	Oxique	RDS recueilli au bord de la route au sommet d'une descente.
S-B-104	Sédiment Marcoussis B	Sédiment sous eau	SUO	13/02/2020	Sous eau	Anoxique	Echantillonné sous eau, dans le bassin.
M-LDB-104	Boue bas fossé Marcoussis B	Boue	SUO	13/02/2020	Mouillé	Oxique	Echantillonné dans le fossé enterre à la sortie de l'étang. L'échantillon était humide au moment du prélèvement
RDSB-104	Poussières de route regard	Poussière de route	SUO	13/02/2020	Mouillé	Oxique	RDS collecté en bas d'une descente.
CDCB-104	Croûte descente tuillée Marcoussis B	Croûte	SUO	13/02/2020	Sec	Oxique	Croûte organique recueillie sur la dalle de béton. Sec lors de la collecte.
S-DBO-2A10	Sédiment bassin de décantation Orléans	Sédiment sous eau	RR	12/03/2020	Sous eau	Oxique	Sédiments prélevé au fond du bassin. Le bassin contenait très peu de sédiment.
S-DBFO-2A10	Sédiment buse bassin de décantation Orléans	Sédiment sous eau	RR	12/03/2020	Sous eau	Oxique	Sédiments prélevé à la sortie de la buse conduisant l'eau de la route au bassin. L'échantillon était principalement composé de matériaux grossiers.
S-FBP-2A10	Sédiment bassin de filtration Paris	Sol/Sédiment	RR	12/03/2020	Sec	Oxique	Échantillon prélevé dans le bassin de filtration juste après le système de décantation « Paris » conduisant l'eau de la route au bassin de filtration en contournant le bassin de décantation.
S-FBFO-2A10	Sédiment buse bassin de filtration Orléans	Sédiment sous eau	RR	12/03/2020	Sous eau	Oxique	Échantillon prélevé sous l'eau dans le bassin de filtration juste après le système de décantation « Paris » en sortie du canal reliant le bassin de décantation et le bassin de filtration.
CDCO-2A10	Croûte descente tuillée Orléans	Crust	RR	12/03/2020	Mouillé	Oxique	Croûte organique recueillie sur la dalle de béton. Mouillé lors de la collecte.
S-DBSI-1A10	Déversoir entrée bassin de décantation	Sédiment sous eau	RR	16/09/2020	Sous eau	Anoxique	Prélèvement sous eau composé de particules fines reposant au fond du déversoir d'entrée du bassin de décantation
S-DBI-1A10	Entrée bassin de décantation	Sédiment	RR	16/09/2020	Saturé eau	Anoxique	Échantillon prélevé à l'entrée du bassin de décantation juste après la base. Il n'y avait pas de colonne d'eau mais l'échantillon était saturé en eau.
S-DBSO-1A10	Déversoir sortie bassin de décantation	Sédiment sous eau	RR	16/09/2020	Sous eau	Anoxique	Prélèvement dans le déversoir à la sortie du bassin de décantation. Échantillon très fin et sombre sentant le soufre.

Tableau A.2 : Suite

Abréviation	Nom complet	Type d'échantillon	Système	Date de prélèvement	Conditions de prélèvement	Conditions de séchage et conservation des échantillons	Échantillonnage et caractéristiques des échantillons
S-CD1-1A10	Sol sous mousse du fossé bétonné 1	Sol	RR	16/09/2020	Sec	Oxique	Sol récupéré sous une mousse prélevée dans le fossé bétonné menant à l'entrée du bassin de décantation
S-DBPI-1A10	Sédiment entrée bassin de decantation sortie de buse	Sédiment	RR	16/09/2020	Saturé en eau	Anoxique	Grossier, morceaux de bitume, très humide mais pas sous l'eau.
CDC2-1A10	Croûte descente tuillée 2	Croûte	RR	16/09/2020	Sec	Oxique	
S-FBPI-1A10	Sol sous mousse entré bassin de filtration, buse	Sol	RR	16/09/2020	Sec	Oxique	Sol sous mousse prélevée en sortie de la buse amenant les eaux du déversoir situé en sortie du bassin de décantation jusqu'au bassin de filtration.
S-FBSI-1A10	Sol sous mousse entré bassin de filtration sortie déversoir	Sol	RR	16/09/2020	Sec	Oxique	Sol sous mousse prélevée en sortie de buse amenant les eaux du premier déversoir d'entrée contournant le bassin de décantation.
S-DBM-1A10	Sédiment milieu bassin de décantation	Sédiment sous eau	RR	16/09/2020	Sous eau	Anoxique	Sédiment échantillonné sous eau au milieu des roseaux du bassin de décantation.
S-FBPO-1A10	Sol sous mousse buse sortie de basin de filtration	Sol	RR	16/09/2020	Sec	Oxique	Sol sous mousse prélevée en sortie du bassin de filtration.
CD2-1A10	Lichen descente tuillée 2	Croûte	RR	16/09/2020	Sec	Oxique	Croûte organique ressemblant à du lichen recueilli sur le carreau de béton.
S-DBR-1A10	Sédiment entourant les racines de roseau	Sédiment	RR	16/09/2020	Sous eau	Oxique	Sédiment autour des racines d'un roseau collecté dans le bassin de décantation
S-SOP-1A10	Sédiment buse sortie système	Sol	RR	16/09/2020	Sec	Oxique	Sol échantillonné à la sortie du système juste en amont du ruisseau naturel.

Table A.3: Elemental concentrations in mg.kg⁻¹ (ppm) in solid samples (sediments, tile crusts, rod dust sediments (RDS) and soils) for the three highway stormwater ponds studied. Standard deviations (σ) take into account the analysis of standard sediments, namely IAEA-SL-1 and BCR 723.

Pond Sample name	[Na] mg.kg ⁻¹	σ	[Mg] mg.kg ⁻¹	σ	[Al] mg.kg ⁻¹	σ	[K] mg.kg ⁻¹	σ	[Ca] mg.kg ⁻¹	σ	[Ti] mg.kg ⁻¹	σ	[V] mg.kg ⁻¹	σ	[Cr] mg.kg ⁻¹	σ	[Mn] mg.kg ⁻¹	σ	[Fe] mg.kg ⁻¹	σ	[Co] mg.kg ⁻¹	σ	[Ni] mg.kg ⁻¹	σ
CDCO-2A10	1376	3%	2057	9%	22379	14%	4422	2%	135388	3%	1231	9%	32.8	4%	27	10%	196	7%	16558	6%	5.7	7%	31.2	7%
S-DBFO-2A10	3001	3%	1643	9%	14792	14%	6761	2%	36284	3%	743	9%	22.7	4%	22	10%	185	7%	13306	6%	4.9	7%	10.4	7%
S-DBO-2A10	2453	3%	2624	9%	21678	14%	5389	2%	137508	3%	1961	9%	34.9	4%	33	10%	426	7%	15248	6%	9.9	7%	20.3	7%
S-FBFO-2A10	2030	3%	3208	9%	30354	14%	6200	2%	52577	3%	1870	9%	57.8	4%	69	10%	4544	7%	28104	6%	16.3	7%	37.8	7%
S-FBP-2A10	8220	3%	2703	9%	44023	14%	9685	2%	12263	3%	2226	9%	41.1	4%	41	10%	1942	7%	25147	6%	10.8	7%	22.1	7%
S-DBSO-1A10	3045	3%	4871	9%	58152	14%	9935	2%	37574	3%	3049	9%	79.3	4%	81	10%	291	7%	37749	6%	14.6	7%	48.2	7%
S-SOP-1A10	2830	3%	2297	9%	33386	14%	8736	2%	55828	3%	1701	9%	36.2	4%	29	10%	488	7%	17556	6%	10.3	7%	23.5	7%
S-DBM-1A10	3443	3%	1523	9%	30257	14%	8226	2%	5592	3%	2534	9%	41.0	4%	33	10%	592	7%	21733	6%	20.2	5%	23.6	7%
RR S-DBPI-1A10	10367	3%	7199	9%	39771	14%	11575	2%	36255	3%	5223	8%	67.4	4%	23	10%	513	7%	30366	6%	12.5	7%	10.1	7%
S-FBPO-1A10	2561	3%	1916	9%	23486	14%	9062	2%	53272	3%	1132	9%	25.1	4%	24	10%	750	7%	13751	6%	10.0	7%	15.9	7%
S-DBR-1A10	2885	3%	1414	9%	27935	14%	7364	2%	4872	3%	2103	9%	39.1	4%	34	10%	448	7%	20937	6%	15.4	7%	22.0	7%
S-DBI-1A10	4611	3%	3853	9%	23830	14%	7453	2%	29376	3%	2007	9%	42.6	4%	27	10%	274	7%	16684	6%	6.1	7%	13.7	7%
CD2-1A10	1285	3%	1830	9%	12867	14%	4164	2%	215012	3%	598	9%	13.4	4%	11	10%	220	7%	6931	6%	2.8	7%	9.4	7%
S-FBSI-1A10	2087	3%	2416	9%	19748	14%	6168	2%	21377	3%	1305	9%	35.7	4%	48	10%	461	7%	11885	6%	5.8	7%	15.5	7%
S-CDC2-1A10	885	3%	2034	9%	24494	14%	4145	2%	14886	3%	1071	9%	29.8	4%	24	10%	369	7%	14952	6%	8.1	7%	22.6	7%
S-CD1-1A10	4117	3%	1991	9%	33331	14%	10398	2%	13145	3%	2553	9%	39.5	4%	38	10%	519	7%	17734	6%	12.0	7%	20.8	7%
S-DBSI-1A10	8580	3%	5855	9%	36017	14%	13406	9%	44217	3%	2452	9%	52.9	4%	22	10%	356	7%	19695	6%	6.3	7%	11.9	7%
S-FBPI-1A10	2497	3%	4842	9%	42982	14%	8637	2%	12982	3%	2143	9%	76.9	4%	98	10%	2866	7%	52604	6%	18.1	7%	33.7	7%

Tableau A.3 : Suite

Pond	Sample name	[Na] mg.kg ⁻¹	σ	[Mg] mg.kg ⁻¹	σ	[Al] mg.kg ⁻¹	σ	[K] mg.kg ⁻¹	σ	[Ca] mg.kg ⁻¹	σ	[Ti] mg.kg ⁻¹	σ	[V] mg.kg ⁻¹	σ	[Cr] mg.kg ⁻¹	σ	[Mn] mg.kg ⁻¹	σ	[Fe] mg.kg ⁻¹	σ	[Co] mg.kg ⁻¹	σ	[Ni] mg.kg ⁻¹	σ
SUO	M-LDB-104	4171	3%	4729	9%	29457	14%	9559	2%	28356	3%	2916	9%	51.3	4%	74	10%	371	7%	28371	6%	8.3	7%	39.1	7%
	RDSA-104	8334	3%	5830	9%	24258	14%	8594	2%	72688	3%	2279	9%	47.5	4%	53	10%	505	7%	26516	6%	9.1	7%	20.6	7%
	RDSB-104	6668	3%	4924	9%	22192	14%	7855	2%	87919	3%	2269	9%	41.1	4%	35	10%	398	7%	18864	6%	6.6	7%	10.5	7%
	S-B-104	3577	3%	2432	9%	25175	14%	8775	2%	6972	3%	2869	9%	39.7	4%	47	10%	139	7%	15758	6%	4.3	7%	21.4	7%
	CDCA-104	4167	3%	5523	9%	22615	14%	9538	2%	19257	3%	1943	9%	49.8	4%	82	10%	558	7%	27597	6%	8.6	7%	28.8	7%
	S-CDA-104	5404	3%	3830	9%	27588	14%	9580	2%	26555	3%	2368	9%	45.1	4%	44	10%	275	7%	19723	6%	5.1	7%	16.7	7%
	CDCB-104	3500	3%	3391	9%	19877	14%	8147	2%	14255	3%	1706	9%	40.1	4%	49	10%	446	7%	19177	6%	5.5	7%	15.4	7%
SUR	Gdust-118	5259	3%	5217	9%	22164	14%	8382	2%	57285	3%	3187	9%	43.1	4%	82	10%	569	7%	24447	6%	7.2	7%	18.0	7%
	S-B1-118	4087	3%	5360	9%	29902	14%	8723	2%	58694	3%	2869	9%	52.8	4%	72	10%	547	7%	25517	6%	9.2	7%	18.6	7%
	S-B2I-118	2877	3%	5611	9%	28769	14%	7823	2%	51714	3%	2447	9%	50.5	4%	61	10%	428	7%	24242	6%	7.9	7%	20.9	7%
	S-B2O-118	2809	3%	4135	9%	28126	14%	8536	2%	35527	3%	2347	9%	48.5	4%	64	10%	573	7%	28316	6%	13.1	7%	13.1	7%
	S-B3I-118	3053	3%	5714	9%	40027	14%	10324	2%	34219	3%	3167	9%	75.3	4%	96	10%	1819	7%	42532	6%	11.1	7%	29.9	7%
	S-B3O-118	2829	3%	6639	9%	47637	14%	10839	2%	38643	3%	3377	9%	80.4	4%	99	10%	527	7%	38396	6%	11.3	7%	28.3	7%
	S-CB3-0_3-118	2945	3%	6265	9%	42262	14%	10272	2%	35928	3%	3289	9%	78.7	4%	103	10%	1480	7%	45558	6%	11.0	7%	25.2	7%
	S-CB3-12_15-118	1442	3%	1531	9%	13101	14%	8648	2%	10643	3%	820	9%	14.5	4%	15	10%	120	7%	7907	6%	2.0	7%	<3.5	7%
	S-CB3-3_6-118	2501	3%	5123	9%	34421	14%	9398	2%	33417	3%	2608	9%	63.5	4%	82	10%	1168	7%	35232	6%	9.3	7%	23.9	7%
	S-CB3-6_9-118	1913	3%	4098	9%	23206	14%	7479	2%	46396	3%	1771	9%	40.3	4%	44	10%	652	7%	21810	6%	5.8	7%	18.4	7%
	S-CB3-9_12-118	1473	3%	2414	9%	14037	14%	8300	2%	31096	3%	1014	9%	17.3	4%	17	10%	211	7%	8752	6%	2.5	7%	3.5	7%
	S-F1-2-118	4221	3%	7453	9%	22761	14%	8353	2%	34531	3%	2572	9%	45.4	4%	91	10%	480	7%	24127	6%	8.6	7%	21.6	7%
	S-F2-3-118	2108	3%	30044	7%	28792	14%	11275	2%	84892	3%	2282	9%	62.0	4%	65	10%	460	7%	25075	6%	7.5	7%	18.1	7%
	S-P-118	2382	3%	1771	9%	23038	14%	7667	2%	3635	3%	1900	9%	35.4	4%	36	10%	108	7%	16013	6%	4.4	7%	10.1	7%
S-R1-2-118	2681	3%	6888	9%	41257	14%	9317	2%	51487	3%	2577	9%	70.5	4%	86	10%	1632	7%	36370	6%	11.8	7%	29.0	7%	
S-W-118	1005	3%	687	9%	11142	14%	6166	2%	5158	3%	850	9%	11.0	4%	9.8	10%	36	7%	4261	6%	1.3	7%	<3.5	7%	

Tableau A.3 : Suite

Pond	Sample name	[Cu]		[Zn]		[As]		[Rb]		[Sr]		[Mo]		[Ag]		[Cd]		[Sb]		[Cs]		[Ba]		[Pb]	
		mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ	mg.kg ⁻¹	σ
RR	CDCO-2A10	18.5	6%	82	5%	15.3	8%	36.2	3%	145	6%	0.7	6%	0.0	15%	0.24	9%	2.2	6%	3.8	4%	234	9%	14.8	3%
	S-DBFO-2A10	22.9	6%	164	5%	13.4	8%	37.1	3%	103	6%	1.1	6%	0.1	15%	0.23	9%	3.5	6%	2.0	4%	323	9%	14.4	3%
	S-DBO-2A10	35.5	6%	166	5%	16.7	8%	40.9	3%	200	3%	1.0	6%	0.1	15%	0.41	9%	5.4	6%	3.5	4%	171	9%	18.6	3%
	S-FBFO-2A10	80.7	6%	617	5%	19.9	8%	54.3	3%	100	6%	3.4	6%	0.1	15%	0.94	9%	19.9	6%	6.0	4%	269	9%	31.6	3%
	S-FBP-2A10	28.1	6%	223	9%	18.8	8%	75.7	3%	122	6%	1.3	6%	0.1	15%	0.44	9%	4.0	6%	7.5	4%	447	9%	44	3%
	S-DBSO-1A10	236.7	6%	1049	5%	17.9	8%	84.0	3%	ND		5.0	6%	0.3	19%	0.61	9%	45	6%	8.9	4%	314	9%	59	3%
	S-SOP-1A10	42.2	6%	101	5%	14.0	8%	52.4	3%	ND		0.7	6%	0.1	15%	0.28	9%	2.7	6%	5.5	4%	261	9%	23.4	3%
	S-DBM-1A10	16.6	6%	50	5%	21.7	8%	46.6	3%	ND		0.5	6%	0.1	15%	0.28	9%	2.3	6%	2.8	4%	259	9%	27.8	3%
	S-DBPI-1A10	27.2	6%	165	5%	3.9	8%	48.1	3%	ND		2.8	6%	0.1	15%	0.23	9%	3.5	6%	2.6	4%	497	9%	62	3%
	S-FBPO-1A10	50.1	6%	113	5%	8.6	8%	46.1	3%	ND		1.2	6%	0.048	15%	0.33	9%	4.3	6%	5.3	4%	304	9%	22.8	3%
	S-DBR-1A10	17.6	6%	61	5%	20.0	8%	42.9	3%	ND		0.6	6%	0.1	15%	0.25	9%	2.6	6%	2.6	4%	283	9%	28.8	3%
	S-DBI-1A10	93.0	6%	423	5%	4.4	8%	34.4	3%	ND		2.3	6%	0.1	15%	0.46	9%	14.8	6%	2.5	4%	302	9%	60	3%
	CD2-1A10	31.6	6%	76	5%	4.4	8%	21.2	3%	ND		0.5	6%	0.026	15%	0.32	9%	1.5	3%	2.6	4%	175	9%	8.2	3%
	S-FBSI-1A10	170.5	6%	238	5%	5.5	8%	51.7	3%	ND		3.1	6%	0.1	15%	0.31	9%	8.6	6%	2.6	4%	191	9%	19.8	3%
	S-CDC2-1A10	47.5	6%	241	5%	12.7	8%	31.6	3%	ND		1.4	6%	0.049	15%	1.03	9%	2.9	6%	2.9	4%	137	9%	57	3%
	S-CD1-1A10	17.8	6%	47	5%	15.8	8%	75.4	3%	ND		0.6	6%	0.1	15%	0.24	9%	1.4	3%	3.8	4%	277	9%	23.8	3%
	S-DBSI-1A10	34.0	6%	182	5%	4.3	8%	57.9	3%	ND		1.0	6%	0.1	15%	0.29	9%	5.5	6%	4.1	4%	340	9%	63	3%
S-FBPI-1A10	353.3	6%	1347	5%	22.4	8%	67.3	3%	ND		11.7	6%	0.3	19%	0.59	9%	93	6%	7.7	4%	432	9%	81	3%	

ND = Not determined

Tableau : A.3 : Suite

Pond	Sample name	[Cu] mg.kg ⁻¹	σ	[Zn] mg.kg ⁻¹	σ	[As] mg.kg ⁻¹	σ	[Rb] mg.kg ⁻¹	σ	[Sr] mg.kg ⁻¹	σ	[Mo] mg.kg ⁻¹	σ	[Ag] mg.kg ⁻¹	σ	[Cd] mg.kg ⁻¹	σ	[Sb] mg.kg ⁻¹	σ	[Cs] mg.kg ⁻¹	σ	[Ba] mg.kg ⁻¹	σ	[Pb] mg.kg ⁻¹	σ
SUO	CDCA-104	374.7	6%	1195	5%	12.2	8%	52.6	3%	165	6%	7.7	6%	0.3	15%	0.75	9%	54	6%	5.0	4%	666	9%	69	3%
	M-LDB-104	312.4	6%	1035	5%	11.3	8%	57.3	3%	117	6%	5.2	6%	1.7	15%	3.23	9%	22	6%	3.9	4%	406	9%	444	3%
	RDSA-104	131.7	6%	640	5%	5.9	8%	46.0	3%	174	3%	6.3	6%	0.2	15%	0.36	9%	18	6%	2.7	4%	308	9%	46	3%
	RDSB-104	74.0	6%	339	5%	5.9	8%	40.9	3%	177	3%	2.5	6%	0.1	15%	0.33	9%	13.0	6%	2.4	4%	319	9%	31	3%
	S-B-104	130.4	6%	354	5%	5.3	8%	51.5	3%	67	6%	3.5	6%	0.4	15%	1.26	9%	16.3	6%	3.2	4%	263	9%	102	3%
	S-CDA-104	39.1	6%	162	5%	7.1	8%	54.8	3%	100	6%	1.3	6%	0.1	15%	0.42	9%	5.1	6%	3.3	4%	252	9%	49	3%
	CDCB-104	894.6	6%	718	5%	7.0	8%	44.3	3%	77	6%	5.5	6%	0.3	15%	0.37	9%	25	6%	3.0	4%	252	9%	96	3%
SUR	Gdust-118	240.0	6%	2539	5%	6.6	8%	40.1	3%	191	3%	9.0	6%	0.2	15%	1.90	9%	40	6%	2.4	4%	464	9%	54	3%
	S-B1-118	132.8	6%	381	5%	8.4	8%	52.2	3%	178	3%	2.7	6%	7.0	15%	1.15	9%	14.5	6%	3.7	4%	292	9%	63	3%
	S-B2I-118	118.6	6%	337	5%	9.4	8%	50.8	3%	152	6%	2.3	6%	12.6	15%	1.20	9%	12.1	6%	3.7	4%	253	9%	50	3%
	S-B2O-118	114.5	6%	280	5%	11.2	8%	50.9	3%	111	6%	2.2	6%	9.8	15%	1.11	9%	10.7	6%	3.6	4%	264	9%	50	3%
	S-B3I-118	163.1	6%	421	5%	11.3	8%	72.6	3%	121	6%	2.8	6%	19.4	15%	1.52	9%	19	6%	5.5	4%	314	9%	65	3%
	S-B3O-118	165.5	6%	461	5%	10.7	8%	84.5	3%	132	6%	3.7	6%	16.8	15%	1.73	9%	17	6%	6.6	4%	304	9%	96	3%
	S-CB3-0_3-118	175.5	6%	455	5%	10.7	8%	76.0	3%	124	6%	3.1	6%	25.3	15%	2.04	9%	19	6%	5.9	4%	321	9%	71	3%
	S-CB3-12_15-118	15.0	6%	50	5%	2.8	8%	35.3	3%	56	6%	0.2	6%	8.1	15%	0.20	9%	1.3	3%	1.3	4%	243	9%	24.7	3%
	S-CB3-3_6-118	136.8	6%	348	5%	8.6	8%	64.1	3%	114	6%	2.3	6%	20.1	15%	1.26	9%	13.9	6%	4.7	4%	294	9%	59	3%
	S-CB3-6_9-118	66.1	6%	203	5%	6.2	8%	42.9	3%	110	6%	1.1	6%	9.9	15%	0.69	9%	6.5	6%	2.8	4%	250	9%	47	3%
	S-CB3-9_12-118	19.6	6%	93	5%	2.9	8%	35.2	3%	82	6%	0.3	6%	3.8	15%	0.22	9%	2.0	6%	1.4	4%	273	9%	22.1	3%
	S-F1-2-118	270.5	6%	962	5%	7.2	8%	43.3	3%	114	6%	9.5	6%	1.2	15%	2.99	9%	43	6%	2.9	4%	310	9%	64	3%
	S-F2-3-118	107.8	6%	378	5%	11.7	8%	66.9	3%	179	3%	4.3	6%	1.0	15%	1.13	9%	12.8	6%	4.4	4%	223	9%	57	3%
	S-P-118	8.5	6%	40	5%	6.1	8%	43.0	3%	55	6%	0.4	6%	0.1	15%	0.21	9%	0.6	3%	2.7	4%	186	9%	15.8	3%
S-R1-2-118	120.7	6%	427	5%	16.6	8%	71.9	3%	155	6%	3.2	6%	57.1	15%	1.19	9%	14.3	6%	6.0	4%	298	9%	105	3%	
S-W-118	19.9	6%	75	5%	1.9	8%	26.4	3%	45	6%	0.3	6%	0.1	15%	0.18	9%	0.5	3%	1.1	4%	181	9%	12.0	3%	

Table A.4: Elemental concentrations in mg.kg⁻¹ (ppm) in suspended particulate matter (SPM) for the three highway stormwater ponds studied. Standard deviation takes into account the analysis of standard sediments, namely IAEA-SL-1 and BCR 723 (Tableau A.1).

Bassin	Ech	[Na] mg.kg ⁻¹	σ	[Mg] mg.kg ⁻¹	σ	[Al] mg.kg ⁻¹	σ	[K] mg.kg ⁻¹	σ	[Ca] mg.kg ⁻¹	σ	[Ti] mg.kg ⁻¹	σ	[V] mg.kg ⁻¹	σ	[Cr] mg.kg ⁻¹	σ	[Mn] mg.kg ⁻¹	σ	[Fe] mg.kg ⁻¹	σ	[Co] mg.kg ⁻¹	σ	[Ni] mg.kg ⁻¹	σ
RR	P-DBSO-1A0	60317	1%	5335	10%	88534	10%	25968	2%	88102	19%	3044	7%	59	6%	1866	4%	6697	7%	31473	1%	16.2	8%	32.9	10%
	P-DBM-1A10	41860	1%	5631	10%	54699	3%	19327	2%	49873	19%	3510	7%	96	6%	105	32%	6812	7%	191027	1%	29.9	14%	41.8	10%
	P-DBSI-1A10	38966	1%	15362	10%	80960	10%	27399	2%	91883	0.2%	3651	7%	149	6%	140	4%	3216	7%	63656	1%	28.5	14%	38.7	10%
	P-DBO-2A10	18053	1%	4394	10%	55285	3%	8782	2%	76566	0.2%	2196	7%	84	6%	67	32%	2161	7%	40871	1%	16.6	8%	46.3	10%
	P-DBFO-2A10	24492	1%	5847	10%	80852	10%	12332	2%	55807	0.2%	2624	7%	119	6%	77	32%	2132	7%	59691	1%	19.3	8%	38.9	10%
	P-DBP-2A10	4527	1%	5152	10%	71945	10%	16044	9%	30832	19%	2643	7%	90	6%	81	32%	402	7%	41154	1%	14.1	8%	45.0	10%
	P-DBFP-2A10	2673	1%	5584	10%	58855	3%	10084	2%	36973	19%	2597	7%	86	6%	81	32%	900	7%	38218	1%	16.0	8%	57.5	10%
SUR	P-W-118	3129	1%	3983	10%	50012	3%	10185	2%	42408	19%	2226	7%	64	6%	87	32%	253	7%	29430	1%	9.5	8%	30.2	10%
	P-B1-118	5932	1%	6528	10%	37226	3%	9644	2%	69314	0.2%	2831	7%	62	6%	87	32%	737	7%	26422	1%	11.8	8%	24.9	10%
	P-B2O-118	13481	1%	8282	10%	37518	3%	10789	2%	76264	0.2%	2488	7%	61	6%	106	32%	1901	7%	32486	1%	11.3	8%	27.1	10%
	P-B3I-118	6962	1%	9039	10%	27548	3%	7455	2%	73704	0.2%	1859	7%	62	6%	94	32%	949	7%	100538	1%	10.3	8%	39.7	10%
	P-P-118	6672	1%	3531	10%	31493	3%	10190	2%	25898	19%	2166	7%	46	6%	44	32%	224	7%	19856	1%	6.4	8%	18.0	10%
	P-B2I-118	11764	1%	10172	10%	54107	3%	12438	9%	86898	0%	3013	7%	85	6%	120	4%	1546	7%	49725	1%	20.7	8%	36.6	10%
P-B3O-118	4769	1%	7683	10%	44605	3%	10365	2%	61892	0.2%	2665	7%	79	6%	98	32%	2551	7%	52994	1%	11.6	8%	28.2	10%	
SUO	P-B-104	18503	1%	4970	10%	28364	3%	9630	2%	35152	19%	1286	7%	75	6%	91	32%	2120	7%	250284	1%	15.1	8%	36.3	10%

Bassin	Ech	[Cu] mg.kg ⁻¹	σ	[Zn] mg.kg ⁻¹	σ	[As] mg.kg ⁻¹	σ	[Rb] mg.kg ⁻¹	σ	[Sr] mg.kg ⁻¹	σ	[Cd] mg.kg ⁻¹	σ	[Sb] mg.kg ⁻¹	σ	[Cs] mg.kg ⁻¹	σ	[Ba] mg.kg ⁻¹	σ	[Pb] mg.kg ⁻¹	σ
RR	P-DBSO-1A0	571	10%	5019	8%	36	10%	69.6	6%	291.2	6%	1.0	10%	57	9%	5.0	7%	531	7%	56	19%
	P-DBM-1A10	128	10%	315	8%	89	10%	88.7	6%	169.4	6%	0.88	10%	37	9%	6.5	7%	768	7%	37	19%
	P-DBSI-1A10	985	10%	3043	8%	17	10%	134.2	6%	228.1	6%	3.94	10%	35	9%	20	7%	673	7%	738	4%
	P-DBO-2A10	71	10%	495	8%	43	10%	76.5	6%	126.1	6%	1.2	10%	10.1	9%	8.6	7%	274	21%	40	19%
	P-DBFO-2A10	99	10%	886	8%	61	10%	105.2	6%	123.0	15%	1.5	10%	12	9%	12.4	7%	521	7%	53	19%
	P-DBP-2A10	58	10%	863	8%	32	10%	108.4	6%	77.4	15%	1.0	10%	4.8	9%	10.7	7%	312	21%	45	19%
	P-DBFP-2A10	160	10%	1524	8%	29	10%	92.3	6%	86.6	15%	1.3	10%	24	9%	9.9	7%	262	21%	53	19%
SUR	P-W-118	239	10%	4564	8%	23	10%	66.0	6%	223.9	6%	10.3	10%	6.1	9%	5.7	7%	275	21%	72	19%
	P-B1-118	159	10%	545	8%	13	10%	55.1	6%	180.1	6%	1.5	10%	20	9%	4.3	7%	319	21%	62	19%
	P-B2O-118	208	10%	606	8%	15	10%	59.8	6%	242.6	6%	1.7	10%	15	9%	4.5	7%	364	21%	57	19%
	P-B3I-118	288	10%	802	8%	47	10%	43.2	6%	335.0	6%	1.7	10%	19	9%	3.4	7%	834	7%	64	19%
	P-P-118	51	10%	168	8%	8.8	10%	56.0	6%	188.0	6%	0.60	10%	1.7	9%	4.2	7%	229	21%	24	19%
	P-B2I-118	402	10%	648	8%	25	10%	76.2	6%	305.4	6%	1.7	10%	14	9%	6.8	7%	517	7%	84	19%
P-B3O-118	217	10%	583	8%	29	10%	68.6	6%	204.4	6%	1.8	10%	17	9%	5.6	7%	497	21%	76	19%	
SUO	P-B-104	564	10%	3801	8%	68	10%	42.6	6%	150.5	6%	5.2	10%	83	9%	3.8	7%	629	7%	463	4%

Table A.5: Detailed elemental concentrations in $\mu\text{g.L}^{-1}$ in the dissolved fractions operationally defined as the fraction passing through a $0.22 \mu\text{m}$ filter, for the three highway stormwater ponds studied. SPM concentration for each sample is also given in mg.L^{-1} . Standard deviation are calculated from multiple analyses of the NIST 1640A sample (Tableau A.1).

Pond	Ech	[Na] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Mg] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Al] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[K] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Ca] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[V] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Cr] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Mn] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Fe] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Co] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Ni] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Cu] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Zn] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ
SUR	W-W-118	23133 5%	9408 5%	8 12%	19829 5%	457202 5%	2.10 3%	1.69 3%	325 9%	19.0 3%	3.2 4%	4.1 3%	1.12 3%	773 5%
	W-B1-118	59708 5%	8294 5%	2 12%	6652 5%	148987 5%	0.64 3%	0.150 3%	47 9%	37 3%	1.8 4%	3.7 3%	2.85 3%	19 5%
	W-B2I-118	66806 5%	10552 5%	7 12%	8888 5%	188915 5%	1.17 3%	0.162 3%	151 9%	107 3%	0.85 4%	1.9 3%	2.33 3%	16.8 5%
	W-B3I-118	53569 5%	12700 5%	1 12%	6027 5%	189691 5%	0.65 3%	0.062 3%	322 9%	320 3%	0.52 4%	1.5 3%	1.70 3%	15.8 5%
	W-B2O-118	56001 5%	12412 5%	4 12%	7015 5%	194061 5%	0.85 3%	0.145 3%	177 9%	65 3%	0.60 4%	1.6 3%	2.04 3%	27 5%
	W-B3O-118	54211 5%	12611 5%	1 12%	5914 5%	192189 5%	0.52 3%	0.040 3%	346 9%	137 3%	0.60 4%	1.9 3%	1.41 3%	12.4 5%
W-P-118	101767 5%	10252 5%	11 12%	14281 5%	165785 5%	0.60 3%	0.200 3%	208 9%	287 3%	1.2 4%	3.6 3%	2.76 3%	13.5 5%	
SUO	W-B-104	65217 5%	2345 5%	4 12%	7224 5%	57553 5%	0.12 3%	0.150 3%	349 9%	166 3%	1.2 4%	1.6 3%	0.64 3%	10.8 5%
RR	W-DBFO-2A10	107261 5%	1802 5%	2 12%	1527 5%	54205 5%	0.63 3%	0.180 3%	41 9%	28.5 3%	0.17 4%	0.73 3%	2.22 3%	2.4 5%
	W-DBO-2A10	104109 5%	1745 5%	2 12%	1435 5%	51530 5%	0.64 3%	0.118 3%	40 9%	36 3%	0.17 4%	0.68 3%	2.10 3%	2.1 5%
	W-DBFP-2A10	9285 5%	3151 5%	13 12%	8816 5%	94420 5%	1.34 3%	0.118 3%	12 9%	66 3%	0.28 4%	2.1 3%	3.14 3%	12.6 5%
	W-DBP-2A10	11453 5%	2840 5%	15 12%	7607 5%	87803 5%	1.15 3%	0.149 3%	1.8 9%	82 3%	0.24 4%	2.1 3%	3.14 3%	9.1 5%
	W-DBSO-1A10	57440 5%	2235 5%	111 12%	12999 5%	47113 5%	1.25 3%	0.355 3%	21 9%	41 3%	0.16 4%	3.1 3%	15.5 3%	12.5 5%
	W-DBSI-1A10	59480 5%	2037 5%	<21 12%	5404 5%	50055 5%	2.44 3%	0.137 3%	10.1 9%	16.9 3%	0.15 4%	1.5 3%	12.6 3%	12.4 5%
W-DBM-1A10	57367 5%	3240 5%	<21 12%	7569 5%	52549 5%	1.25 3%	0.96 3%	506 9%	3425 3%	1.5 4%	1.9 3%	2.07 3%	3.7 5%	

Pond	Ech	[As] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Se] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Rb] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Sr] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Mo] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Ag] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Cd] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Sb] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Ba] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[Pb] $\mu\text{g.L}^{-1}$ σ	[SPM] (mg.L^{-1})
SUR	W-W-118	3.3 5%	<0.42 7%	20.6 5%	1851 4%	5.3 3%	<0002 3%	0.083 4%	12.5 3%	93 6%	0.133 4%	61.33
	W-B1-118	1.39 5%	0.26 7%	2.8 5%	434 4%	1.16 3%	0.69 3%	0.074 4%	0.64 3%	50 6%	1.20 4%	13.47
	W-B2I-118	1.10 5%	0.32 7%	5.6 5%	521 4%	0.97 3%	4.2 3%	0.030 4%	0.72 3%	52 6%	0.36 4%	2.69
	W-B3I-118	0.76 5%	0.59 7%	4.0 5%	474 4%	0.63 3%	0.57 3%	0.019 4%	0.61 3%	68 6%	0.149 4%	4.55
	W-B2O-118	0.85 5%	0.56 7%	4.4 5%	500 4%	0.65 3%	2.50 3%	0.030 4%	0.62 3%	66 6%	0.236 4%	3.31
	W-B3O-118	0.52 5%	0.44 7%	3.7 5%	489 4%	0.71 3%	0.022 3%	0.012 4%	0.73 3%	64 6%	0.126 4%	12.49
W-P-118	3.2 5%	0.19 7%	7.9 5%	858 4%	0.34 3%	0.002 3%	0.013 4%	0.26 3%	35 6%	0.39 4%	170.35	
SUO	W-B-104	1.03 5%	0.04 7%	3.6 5%	148 4%	1.73 3%	0.002 3%	0.004 4%	0.90 3%	83 6%	0.61 4%	3.76
RR	W-DBFO-2A10	1.15 5%	0.06 7%	0.95 5%	109 4%	0.79 3%	0.001 3%	0.003 4%	1.01 3%	27 6%	0.054 4%	2.49
	W-DBO-2A10	1.17 5%	0.07 7%	0.93 5%	108 4%	0.78 3%	0.001 3%	0.003 4%	1.02 3%	26 6%	0.038 4%	4.15
	W-DBFP-2A10	1.33 5%	0.14 7%	2.1 5%	129 4%	0.33 3%	0.005 3%	0.022 4%	0.27 3%	40 6%	0.142 4%	25.25
	W-DBP-2A10	1.23 5%	0.11 7%	1.66 5%	115 4%	0.280 3%	0.004 3%	0.022 4%	0.31 3%	35 6%	0.128 4%	4.42
	W-DBSO-1A10	1.69 5%	0.15 7%	9.8 5%	151 4%	6.7 3%	0.006 3%	0.019 4%	12.7 3%	47 6%	<0.028 4%	0.81
	W-DBSI-1A10	1.36 5%	0.11 7%	6.3 5%	141 4%	6.9 3%	<0.001 3%	0.025 4%	13.2 3%	49 6%	0.110 4%	1.99
W-DBM-1A10	6.3 5%	0.14 7%	6.8 5%	123 4%	2.14 3%	0.002 3%	0.033 4%	4.2 3%	71 6%	0.166 4%	4.43	

Table A.6: Al-normalized enrichment factors of sediments, crusts, RDS and SPM compared to local geochemical background (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn concentrations from Thévenot et al., 2007 – Sb background concentration from Froger et al., 2018)

		Al	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Sb
Geochemical background concentrations (mg.kg ⁻¹)		33 000	0.22	9	40	15	16	20	60	0.6
Pond	Sample label	Concentration (mg.kg ⁻¹)	Enrichment factors							
SUO	CDCA-104	22 615	5.0	1.4	3.0	36.5	2.6	5.0	29.1	130.3
	M-LDB-104	29 457	16.4	1.0	2.1	23.3	2.7	24.9	19.3	40.7
	RDSA-104	24 258	2.3	1.4	1.8	11.9	1.8	3.1	14.5	40.8
	RDSB-104	22 192	2.3	1.1	1.3	7.3	1.0	2.3	8.4	32.1
	S-B-104	25 175	7.5	0.6	1.5	11.4	1.8	6.7	7.7	35.7
	S-CDA-104	27 588	2.3	0.7	1.3	3.1	1.2	2.9	3.2	10.2
	CDCB-104	19 877	2.8	1.0	2.0	99.0	1.6	8.0	19.9	70.0
SUR	RDS-118	22 164	12.8	1.2	3.0	23.8	1.7	4.0	63.0	98.9
	S-B1-118	29 902	5.8	1.1	2.0	9.8	1.3	3.5	7.0	26.7
	S-B2I-118	28 769	6.3	1.0	1.8	9.1	1.5	2.9	6.4	23.1
	S-B3I-118	40 027	5.7	1.0	2.0	9.0	1.5	2.7	5.8	25.6
	S-F1-2-118	22 761	19.7	1.4	3.3	26.1	2.0	4.6	23.3	103.3
	S-P-118	23 038	1.4	0.7	1.3	0.8	0.9	1.1	1.0	1.4
	S-W-118	11 142	2.4	0.4	0.7	3.9	-	1.8	3.7	2.5
RR	S-DBOS-1A10	58 152	1.6	0.9	1.1	9.0	1.7	1.7	9.9	42.8
	S-SOP-1A10	33 386	1.3	1.1	0.7	2.8	1.5	1.2	1.7	4.5
	S-DBM-1A10	30 257	1.4	2.4	0.9	1.2	1.6	1.5	0.9	4.3
	S-DBPI-1A10	39 771	0.9	1.1	0.5	1.5	0.5	2.6	2.3	4.8
	S-FBPO-1A10	23 486	2.1	1.6	0.8	4.7	1.4	1.6	2.7	10.0
	S-DBI-1A10	23 830	2.9	0.9	0.9	8.6	1.2	4.1	9.8	34.2
	CD2-1A10	12 867	3.7	0.8	0.7	5.4	1.5	1.0	3.2	6.5
	S-FBSI-1A10	19 748	2.4	1.1	2.0	19.0	1.6	1.7	6.5	24.1
	S-DBSI-1A10	36 017	1.2	0.6	0.5	2.1	0.7	2.9	2.8	8.3
	S-FBPI-1A10	42 982	2.0	1.5	1.9	18.1	1.6	3.1	17.2	119.0
	CDCO-2A10	22 379	1.6	0.9	1.0	1.8	2.9	1.1	2.0	5.3
	S-DBFO-2A10	14 792	2.4	1.2	1.2	3.4	1.5	1.6	6.1	13.1
	S-FBFO-2A10	30 354	4.6	2.0	1.9	5.9	2.6	1.7	11.2	36.1
	S-FBP-2A10	44 023	1.5	0.9	0.8	1.4	1.0	1.7	2.8	5.0
SPM										
RR	P-DBM-1A10	54 699	2.4	2.0	1.6	5.2	1.6	1.1	3.2	37.2
	P-DBSI-1A10	80 960	6.3	1.3	1.4	26.8	1.0	15.0	20.7	23.6
	P-DBO-2A10	55 285	3.2	1.1	1.0	2.8	1.7	1.2	4.9	10.1
	P-DBFO-2A10	80 852	2.7	0.9	0.8	2.7	1.0	1.1	6.0	7.9
	P-DBP-2A10	71 945	2.1	0.7	0.9	1.8	1.3	1.0	6.6	3.6
	P-DBFP-2A10	58 855	3.3	1.0	1.1	6.0	2.0	1.5	14.2	22.2
SUR	P-W-118	50 012	31.0	0.7	1.4	10.5	1.2	2.4	50.2	6.7
	P-B1-118	37 226	6.0	1.2	1.9	9.4	1.4	2.7	8.1	30.2
	P-B2O-118	37 518	7.0	1.1	2.3	12.2	1.5	2.5	8.9	22.3
	P-B3I-118	27 548	9.2	1.4	2.8	23.0	3.0	3.9	16.0	38.0
	P-P-118	31 493	2.9	0.8	1.2	3.5	1.2	1.3	2.9	2.9
	P-B2I-118	54 107	4.7	1.4	1.8	16.3	1.4	2.6	6.6	14.3
P-B3O-118	44 605	5.9	1.0	1.8	10.7	1.3	2.8	7.2	21.4	
SUO	P-B-104	28 364	27.6	2.0	2.6	43.7	2.6	26.9	73.7	160.5

Table A.7: Lead isotopic composition ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) in solid samples (sediments, tile crusts, road dust sediments (RDS) and soils) of recent rural (RR), recent and old semi-urban (SUR and SUO) highway stormwater ponds, of references samples from other studies. Values for the SL1 measurements are also indicated (literature data: Treated wastewater sludge collected at the Seine Aval plant (Achères) (Ayrault et al., 2012) – Combined sewer overflow particles (Clichy), (Ayrault et al., 2014) – Gasoline (average), (Monna et al., 1997) – Seine River geochemical background, (Elbaz et al., 1986) – Orge River geochemical background, (Froger et al., 2018) – Urban waste incinerator fumes (Clichy, Saint-Ouen, Issy), (Widory et al., 2004)).

Sample pond and sources for references	Sample	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	
		ratio	2 σ	ratio	2 σ
RR	CDCO-2A10	2.091	0.012	1.176	0.005
	S-DBFO-2A10	2.084	0.008	1.179	0.006
	S-FBFO-2A10	2.094	0.008	1.172	0.007
	S-FBP-2A10	2.078	0.008	1.182	0.005
	S-DBSO-1A10	2.102	0.011	1.166	0.008
	S-SOP-1A10	2.087	0.010	1.178	0.011
	S-DBM-1A10	2.075	0.011	1.190	0.006
	S-FBPO-1A10	2.078	0.022	1.177	0.009
	S-DBI-1A10	2.136	0.014	1.131	0.007
	S-CD2-1A10	2.102	0.014	1.177	0.004
	S-FBSI-1A10	2.097	0.016	1.167	0.006
	S-DBSI-1A10	2.147	0.016	1.110	0.008
	S-FBPI-1A10	2.113	0.019	1.152	0.017
SUO	CDCA-104	2.100	0.011	1.158	0.008
	M-LDB-104	2.118	0.013	1.143	0.008
	RDSA-104	2.098	0.011	1.163	0.008
	RDSB-104	2.104	0.014	1.159	0.004
	S-B-104	2.109	0.015	1.157	0.011
	S-CDA-104	2.109	0.011	1.154	0.007
	CDCB-104	2.106	0.009	1.153	0.005
SUR	RDS-118	2.106	0.013	1.161	0.005
	S-B1-118	2.104	0.020	1.153	0.005
	S-B2I-118	2.100	0.015	1.161	0.004
	S-B2O-118	2.101	0.008	1.164	0.005
	S-B3I-118	2.113	0.012	1.158	0.005
	S-B3O-118	2.116	0.010	1.146	0.005
	S-F1-2-118	2.101	0.015	1.163	0.005
	S-P-118	2.076	0.009	1.193	0.003
	S-W-118	2.100	0.010	1.170	0.006
Widory et al 2004	Urban waste incinerator fumes (Clichy, Saint-Ouen, Issy)	2.106	0.0005	1.1550	0.0007
Ayrault et al 2012	Treated wastewater sludge collected at the Seine Aval plant (Achères)	2.107	0.002	1.1542	0.001
Ayrault et al 2014	Combined sewer overflow particles (Clichy)	2.109	0.002	1.1566	0.004
Monna et al, 1997	Gasoline (average)	2.180	0.020	1.0800	0.02
Marcoux et al, 1997; Pomies et al, 1998; Alfonso et al, 2001	Spain, Rio Tinto	2.102	0.004	1.1640	0.004
Elbaz et al 1986	Seine River geochemical background	2.053	0.001	1.2007	0.002
Froger et al, 2018	Orge River geochemical Background	2.049	0.002	1.2087	0.003
SL1		2.043	0.022	1.216	0.016
		2.037	0.017	1.223	0.017
		2.024	0.037	1.219	0.010
		2.033	0.015	1.220	0.010
		2.037	0.018	1.214	0.015
		2.037	0.012	1.217	0.006
		2.038	0.014	1.220	0.005
		2.030	0.008	1.223	0.008
		2.040	0.009	1.219	0.006
		2.031	0.009	1.221	0.007
		2.033	0.017	1.219	0.009
		2.035	0.016	1.220	0.006
		2.034	0.008	1.223	0.004
		2.034	0.007	1.220	0.005
		2.042	0.005	1.215	0.006

Table A.8: $\delta^{123}\text{Sb}$ values reported for each samples studied (sediments, tile crusts, rod dust sediments (RDS), soil and dissolved fraction) in recent rural (RR), recent and old semi-urban highway stormwater ponds (SUR and SUO) as well as values reported for end members in other studies.

Sample pond and sources for references	Sample name	$\delta^{123}\text{Sb}$ (‰)	2σ
SUR	S-B2I-118	0.02	0.05
	S-F1-2-118	0.02	0.05
	S-CB3-0_3-118	0.04	0.06
	S-CB3-3_6-118	0.02	0.02
	S-B1-118	0.04	0.01
	S-B2O-118	0.04	0.01
	S-F2-3-118	0.06	0.02
	S-B3O-118	0.04	0.06
	S-CB3-6_9-118	0.03	0.06
	S-CB3-9_12-118	0.09	0.02
	S-CB3-12_15-118	0.13	0.06
	RDS-118	0.07	0.04
	S-B3I-118	0.11	0.06
	S-W-118	0.18	0.04
	S-P-118	0.22	0.03
SUO	M-LDB-104	0.03	0.03
	S-B-104	0.05	0.05
	CDCB-104	0.06	0.01
	CDCA-104	0.06	0.06
	S-CDA-104	0.07	0.03
	RDSA-104	0.08	0.06
	RDSB-104	0.09	0.02
RR	W-DBO-2A10	0.12	0.03
	W-DBFO-2A10	0.20	0.05
	W-DBM-1A10	0.15	0.04
	W-DBSO-1A10	0.36	0.02
	W-DBSI-1A10	0.15	0.05
	S-DBM-1A10	0.11	0.04
	S-DBSO-1A10	0.03	0.02
	S-DBSI-1A10	0.12	0.04
References	RDS, Tunnel, Austria 1998 BCR 723 (RDS)	0.03	0.05
	Incinerator fly ash, Amsterdam, Netherlands (BCR-176R)	-0.03	0.03
	Low-density polyethylene (ERM-EC680m)	0.4	0.03
Standard BCR 723	September 14-18 2020 - (5 measurements)	0.05	0.04
	October 12/14 2020 - (3 measurements)	0.02	0.04
	April 12/13 2020 - (3 measurements)	0.02	0.04

Tableau A.9 : Détails de la préparation des incubateurs : masses de sédiment, d'eau, de ferrihydrite et de solution de Sb(V) ajouté pour chaque dupliquas ainsi que les paramètres physico-chimiques mesurés

Echantillon	Sacrifice T1, T7 ou T28	Code Duplicatas	Nom français	Nom anglais	Pesée sédiment (g)	Pesée FhSb (g)	Pesée sédiment + FhSb (g)	Pesée eau (g)	Pesée Sb 0.021M (g)	Pesée eau + Sb (g)	[Sb] g/L	[Sb]mg/kg	[Fe]mg/kg	Haut colonne				Après mélange
														pH	Conductivité	T°C	O2	
DSbOx	1	T1	DSbOx-1-T1	Sb dissous oxique	Dissolved Sb oxix	3.0011		29.6293	0.2412	29.8705	0.0204			7.2	141.7	23.5	87.80%	7.86
DSbOx	2	T1	DSbOx-2-T1			2.9997		29.5516	0.2418	29.7934	0.0205				7.3	144	23.5	85.20%
FhSbOx	1	T1	FhSbOx-1-T1	FhSb oxique	FhSb oxix	2.8013	0.1999	3.0012	30.0535			200.3	28589.4	7.0	581	23.5	92%	7.1
FhSbOx	2	T1	FhSbOx-2-T1			2.8003	0.2001	3.0004	30.0849			200.6	28625.5	7.0	570	23.5	91.50%	7.1
DSbLWOx	1	T1	DSbLWOx-1-T1	Sb dissous oxique faible colonne d'eau	Dissolved Sb low water oxygen oxix	3.0012		4.7734	0.2423	5.0157	0.122							7.4
DSbLWOx	2	T1	DSbLWOx-2-T1			3.0006		4.7486	0.2424	4.991	0.123							
FhSbSOx	1	T1	FhSbSOx-1-T1	FhSb Flush de sel oxique	FhSb in Salt water Oxix	2.801	0.2004	3.0014	30.0008			200.8	28658.8	7.0	596	23.5	88.30%	7.1
FhSbSOx	2	T1	FhSbSOx-2-T1			2.801	0.1999	3.0009	30.0812			200.4	28592.2	7.0	585	23.5	92%	7.09
WOx	1	T1	WOx-1-T1	Témoins oxique	Oxic witness	3.0011		30.0941						7.3	130.9	23.5	76.80%	7.87
WOx	2	T1	WOx-2-T1			3.0011		30.1121							7.3	133.4	23.5	75.80%
DSbAnox	1	T1	DSbAnox-1-T1	Sb dissous anoxique	Dissolved Sb Anoxic	3.0015		29.8217	0.243	30.0647	0.0204			6.8	134	23.5	73%	6.58
DSbAnox	2	T1	DSbAnox-2-T1			3.0015		29.7725	0.2331	30.0056	0.0196				6.8	127.6	23.8	<15%
FhSbAnox	1	T1	FhSbAnox-1-T1	FhSb anoxique	FhSb Anoxic	2.8011	0.2002	3.0013	30.2508			200.6	28631.2	6.1	576	23.8	<15%	6.33
FhSbAnox	2	T1	FhSbAnox-2-T1			2.8017	0.2002	3.0019	30.2408			200.6	28625.5	6.1	570	23.8	2%	6.48
WAnox	1	T1	WAnox-1-T1	Témoins anoxique	Anoxic witness	3.0016		30.2889						6.6	124.5	23.8	<15%	6.94
WAnox	2	T1	WAnox-2-T1			3.0005		30.1742							6.7	123.5	23.8	8%

Echantillon	Sacrifice T1, T7 ou T28	Code Duplicatas	Nom français	Nom anglais	Pesée sédiment (g)	Pesée FhSb (g)	Pesée sédiment + FhSb (g)	Pesée eau (g)	Pesée Sb 0.021M (g)	Pesée eau + Sb (g)	[Sb] g/L	[Sb]mg/kg	[Fe]mg/kg	Haut colonne				Après mélange
														pH	Conductivité	T°C	O2	
DSbOx	1	T7	DSbOx-1-T7	Sb dissous oxique	Dissolved Sb oxix	3.001		29.7638	0.2423	30.0061	0.020			7.1	590	22.1	79.70%	7.3
DSbOx	2	T7	DSbOx-2-T7			3.0005		29.64	0.2425	29.8825	0.020				7.1	586	22.1	77.10%
FhSbOx	1	T7	FhSbOx-1-T7	FhSb oxique	FhSb oxix	2.7995	0.2006	3.0001	30.012			201.1	28699.7	7.2	923	22.1	85%	7.5
FhSbOx	2	T7	FhSbOx-2-T7			2.8006	0.2003	3.0009	30.0862			200.8	28649.3	7.4	923	22.1	81.00%	7.5
DSbLWOx	1	T7	DSbLWOx-1-T7	Sb dissous oxique faible colonne d'eau	Dissolved Sb with oxygen oxix	3.0012		4.7621	0.2403	5.0024	0.121							
DSbLWOx	2	T7	DSbLWOx-2-T7			3.0013		4.7722	0.2407	5.0129	0.121							
FhSbSOx	1	T7	FhSbSOx-1-T7	FhSb Flash de sel oxique	FhSb in Salt water Oxix	2.7992	0.2007	2.9999	30.0473			201.2	28715.9	7.2	976	22.1	82.30%	7.5
FhSbSOx	2	T7	FhSbSOx-2-T7			2.8006	0.2009	3.0015	30.0335			201.3	28729.2	6.9	1095	22.1	81%	7.3
WOx	1	T7	WOx-1-T7	Témoins oxique	Oxic witness	3.0005		30.0979						7.1	595	22.1	76.80%	7.2
WOx	2	T7	WOx-2-T7			3		30.0448							7.1	571	22.1	75.60%
DSbAnox	1	T7	DSbAnox-1-T7	Sb dissous anoxique	Dissolved Sb Anoxic	3.0021		29.7484	0.2444	29.9928	0.021			6.2	324	22.5	5%	6.7
DSbAnox	2	T7	DSbAnox-2-T7			3.0006		29.7994	0.2316	30.031	0.019				6.6	308	22.5	<15%
FhSbAnox	1	T7	FhSbAnox-1-T7	FhSb anoxique	FhSb Anoxic	2.8017	0.1999	3.0016	30.353			200.3	28585.6	6.8	1132	22.5	12.10%	6.9
FhSbAnox	2	T7	FhSbAnox-2-T7			2.8001	0.2008	3.0009	30.2389			201.3	28720.7	6.6	1146	22.5	14%	6.9
WAnox	1	T7	WAnox-1-T7	Témoins anoxique	Anoxic witness	3.0013		30.1145						6.6	278	22.5	<15%	6.9
WAnox	2	T7	WAnox-2-T7			3.0019		30.0559							6.0	348	22.5	<15%

Tableau A.9 : Suite

Echantillon	Sacrifice T1, T7 ou T28	Code Duplicatas	Nom français	Nom anglais	Pesée sédiment (g)	Pesée FhSb (g)	Pesée sédiment + FhSb (g)	Pesée eau (g)	Pesée Sb 0.021M (g)	Pesée eau + Sb (g)	[Sb] g/L	[Sb]mg/kg	[Fe]mg/kg	Haut colonne				Après mélange	
														pH	Conductivité	T°C	O2	pH	
DSbOx	1	T28	DSbOx-1-T28	Sb dissous oxygène	Dissolved Sb oxig	3.002		29.8442	0.2415	30.0857	0.020			7.9	328	20.7	92.40%	7.7	
DSbOx	2	T28	DSbOx-2-T28			3.0007		29.7821	0.2391	30.0212	0.020				7.8	347	21	86.20%	7.5
FhSbOx	1	T28	FhSbOx-1-T28	FhSb oxygène	FhSb oxig	2.8006	0.2001	3.0007		30.0474			200.6	28622.7	7.8	339	21	83%	7.7
FhSbOx	2	T28	FhSbOx-2-T28			2.7998	0.2002	3		30.0202				200.7	28643.6	7.6	552	21	76.00%
DSbLWOx	1	T28	DSbLWOx-1-T28	Sb dissous oxygène faibles colonnes d'eau	Dissolved Sb with oxygen oxig	3.0017		4.7766	0.2411	5.0177	0.121								
DSbLWOx	2	T28	DSbLWOx-2-T28			2.9997		4.7729	0.2409	5.0138	0.121								
FhSbSOx	1	T28	FhSbSOx-1-T28	FhSb Flash de sel oxygène	FhSb in Salt water Oxig	2.7993	0.2009	3.0002		30.0021			201.4	28741.6					
FhSbSOx	2	T28	FhSbSOx-2-T28			2.8	0.2001	3.0001		30.0863				200.6	28628.4	7.4	5.77	21	
WOx	1	T28	WOx-1-T28	Témoins oxygène	Oxic witness	3.0007		30.2073						7.7	353	21	88.40%	7.6	
WOx	2	T28	WOx-2-T28			3.0016		30.0795							7.9	335	21	87.60%	7.5
DSbAnox	1	T28	DSbAnox-1-T28	Sb dissous anoxique	Dissolved Sb Anoxic	3.0011		29.8538	0.2421	30.0959	0.020			7.3	652	21	<15%	7.3	
DSbAnox	2	T28	DSbAnox-2-T28			3.0015		29.8103	0.2354	30.0457	0.020				7.3	652	21	<15%	7.3
FhSbAnox	1	T28	FhSbAnox-1-T28	FhSb anoxique	FhSb Anoxic	2.7997	0.2005	3.0002		30.0561			201.0	28684.5	6.74	1475	21	21.9	7.0
FhSbAnox	2	T28	FhSbAnox-2-T28			2.8004	0.2004	3.0008		30.1296				200.9	28664.5	6.86	1700	21	<15%
WAnox	1	T28	WAnox-1-T28	Témoins anoxique	Anoxic witness	3.0011		30.1488						6.3	675	21	<15%	7.0	
WAnox	2	T28	WAnox-2-T28			3.0016		30.0401							6.23	665	21	<15%	7.0

Echantillon	Sacrifice T1, T7 ou T28	Code Duplicatas	Nom français	Nom anglais	Pesée sédiment (g)	Pesée FhSb (g)	Pesée sédiment + FhSb (g)	Pesée eau (g)	Pesée Sb 0.021M (g)	Pesée eau + Sb (g)	Haut colonne		Après mélange
											pH		pH
DSbOx		TX	DSbOx-TX	Sb dissous oxygène	Dissolved Sb oxig	3.0005		29.8456	0.2425	30.0881			7.76
FhSbOx		TX	FhSbOx-TX	FhSb oxygène	FhSb oxig	2.8025	0.2	3.0025		30.0975			7.71
WOx		TX	WOx-TX	Témoins oxygène	Oxic witness	3.0014		30.142					7.37
FhSbSOx	1	T28	FhSbSOx-1-T28	FhSb oxygène	FhSb oxig								7.63
DSbAnox		TX	DSbAnox-TX	Sb dissous anoxique	Dissolved Sb Anoxic	3.0009		29.7815	0.2408	30.0223		6.77	6.56
FhSbAnox		TX	FhSbAnox-TX	FhSb anoxique	FhSb Anoxic	2.8013	0.2004	3.0017		30.0868		6.72	6.57
WAnox		TX	WAnox-TX	Témoins anoxique	Anoxic witness	3.0015		30.1424				6.31	6.36

Tableau A.10 : Moyennes, médianes, écarts-types et pourcentage d'erreur des trois sous échantillons prélevés dans le flacon contenant le sédiment utilisé pour mettre en place les incubations. Chaque sous échantillon a été sous échantillon en 3 pour l'analyse ICP (n=1 par sous échantillon)

	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr
S-CDA-104 1																		
Moyenne	3355	2927	34744	391	10231	8024	2696	55.8	50.7	173	19628	6.36	18	59	232	9.33	60.2	55.4
Médiane	3340	2898	34662	388	10317	8006	2707	55.5	51.3	171	19633	6.35	18.1	58.7	232	9.35	60.3	55.3
Ecart-type	63	61	532	6	223	361	27	0.7	1.6	4	218	0.03	0.4	1	2	0.03	0.8	0.9
% d'erreur par rapport à la moyenne	1.90%	2.10%	1.50%	1.50%	2.20%	4.50%	1.00%	1.30%	3.20%	2.50%	1.10%	0.40%	2.20%	1.70%	0.90%	0.30%	1.30%	1.70%
S-CDA-104 2																		
Moyenne	3291	2886	34368	379	10061	7759	2663	55.39	51.57	177	19782	6.43	18.4	61.3	239	9.4	60.3	55.6
Médiane	3309	2890	34433	380	10068	7685	2678	55.66	52.12	175	19778	6.44	18.2	60.8	240	9.46	60.3	55.8
Ecart-type	37	8	161	3	103	166	30	0.56	1.33	4	140	0.09	0.5	2.6	3	0.11	0.2	0.3
% d'erreur par rapport à la moyenne	1.10%	0.30%	0.50%	0.80%	1.00%	2.10%	1.10%	1.00%	2.60%	2.10%	0.70%	1.40%	2.60%	4.20%	1.10%	1.20%	0.40%	0.50%
S-CDA-104 3																		
Moyenne	3259	2887	34662	388	10066	7807	2669	56.1	51.8	176	19760	6.49	18.52	61.76	247	9.4	61.4	56.2
Médiane	3253	2887	34559	388	10066	7826	2682	56.1	51.5	175	19673	6.43	18.74	61.93	245	9.4	61.6	56.3
Ecart-type	44	47	658	7	85	53	31	0.5	1.1	3	224	0.14	0.53	1.61	9	0.18	0.9	0.4
% d'erreur par rapport à la moyenne	1.40%	1.60%	1.90%	1.80%	0.80%	0.70%	1.20%	0.90%	2.20%	1.60%	1.10%	2.10%	2.90%	2.60%	3.50%	1.90%	1.50%	0.80%
	Y	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Ho	Yb	Lu	Pb
S-CDA-104 1																		
Moyenne	15	1.6	0.25	0.34	7.62	3.95	261	26.3	58.4	6.56	22	4.66	0.83	0.51	0.56	1.53	0.24	72.9
Médiane	14.6	1.58	0.25	0.34	7.53	3.93	262	26.1	57.6	6.55	22.2	4.66	0.82	0.51	0.56	1.53	0.24	73
Ecart-type	0.9	0.05	0.01	0.01	0.32	0.08	2	0.3	1.4	0.09	0.2	0	0.04	0.01	0.01	0.03	0	1
% d'erreur par rapport à la moyenne	5.70%	3.20%	4.50%	3.00%	4.20%	2.00%	0.60%	1.20%	2.50%	1.30%	0.90%	0.10%	4.50%	1.20%	1.40%	1.90%	1.50%	1.30%
S-CDA-104 2																		
Moyenne	14.5	1.68	0.25	0.34	7.78	4	267	24.9	56.7	6.33	21.315	4.55	0.82	0.51	0.56	1.51	0.24	80
Médiane	14.4	1.7	0.24	0.34	7.64	4	267	24.8	56.8	6.38	21.44	4.56	0.82	0.51	0.55	1.51	0.24	79
Ecart-type	0.4	0.1	0.01	0.02	0.44	0.05	4	0.4	0.5	0.12	0.341	0.1	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	4
% d'erreur par rapport à la moyenne	2.50%	5.70%	5.50%	4.50%	5.70%	1.20%	1.40%	1.60%	0.90%	1.90%	1.60%	2.30%	3.40%	1.30%	1.60%	2.10%	3.10%	4.80%
S-CDA-104 3																		
Moyenne	15	1.61	0.25	0.36	7.82	4	268	25.5	57.2	6.4	21.7	4.62	0.82	0.51	0.56	1.5	0.24	77
Médiane	14.7	1.58	0.25	0.35	7.89	4	271	25.8	57.4	6.46	22.2	4.72	0.82	0.52	0.56	1.51	0.24	73.5
Ecart-type	1.1	0.07	0	0.02	0.13	0.05	5	0.6	1.8	0.23	1	0.24	0.01	0.02	0.02	0.02	0	6.8
% d'erreur par rapport à la moyenne	7.30%	4.60%	1.50%	6.20%	1.70%	1.30%	2.00%	2.30%	3.10%	3.60%	4.60%	5.10%	0.90%	3.80%	2.80%	1.10%	1.20%	8.90%

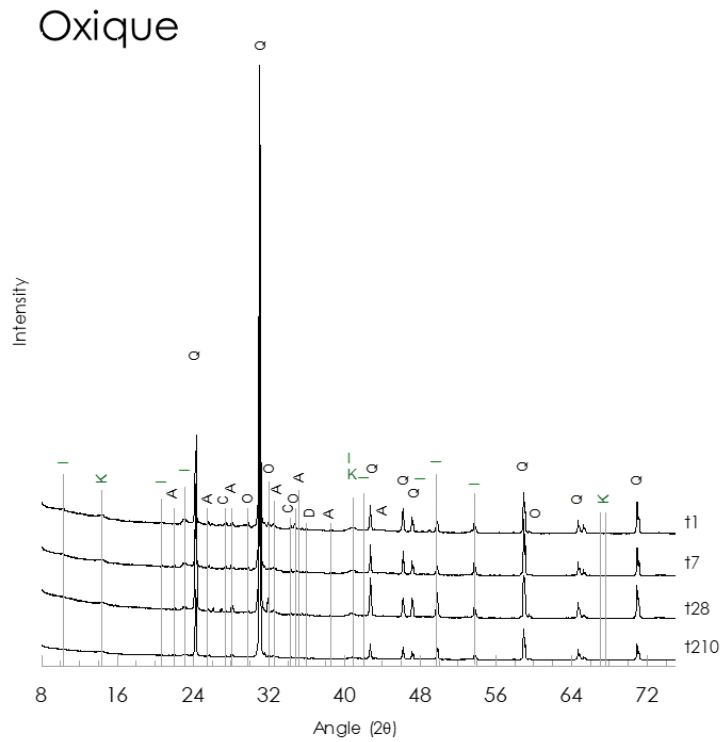


Figure A.1 : Diffractogrammes des témoins oxiques au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie

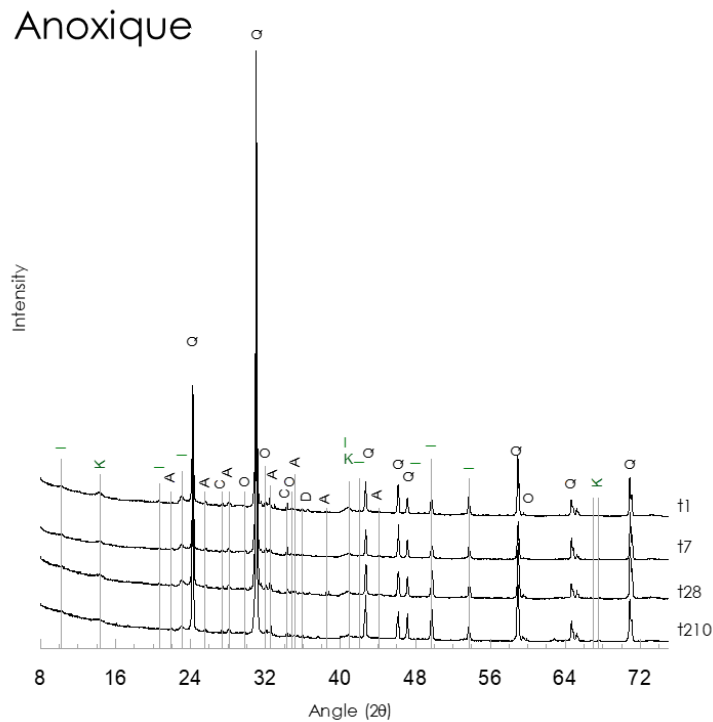


Figure A.2 : Diffractogrammes des témoins anoxiques au bout d'un jour (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie

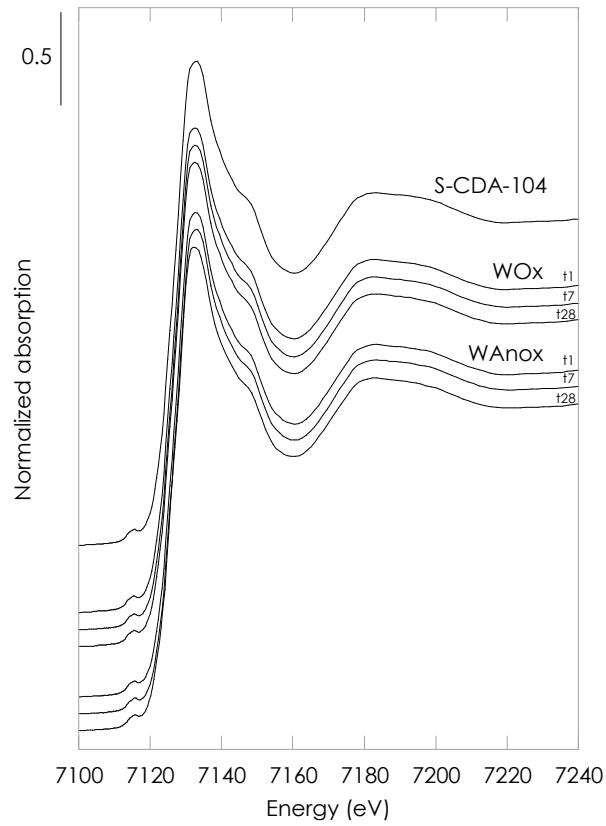


Figure A.3 : Spectres XANES au seuil K du fer du sédiment initial (S-CDA-104), et des spectres superposés de t1, t7 et t28 des témoins en milieu oxique et anoxique

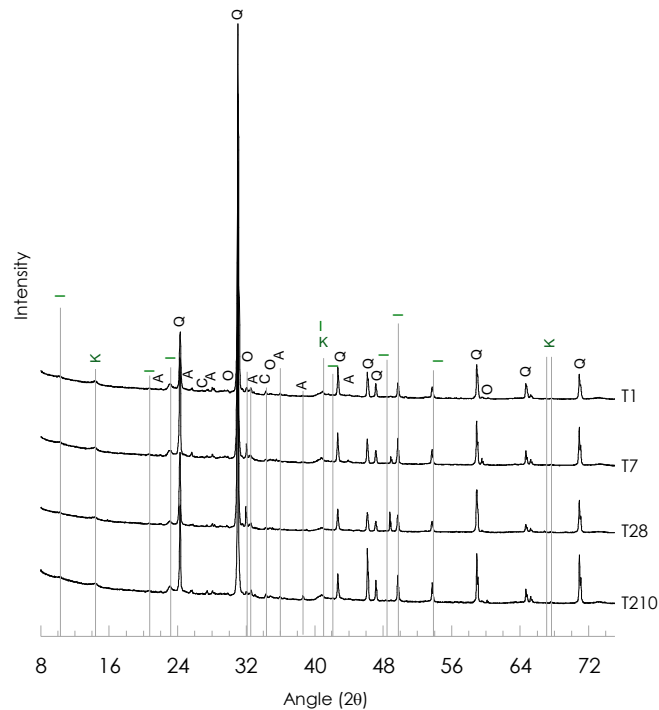


Figure A.4 : Diffractogrammes des incubations oxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite,

O = orthose

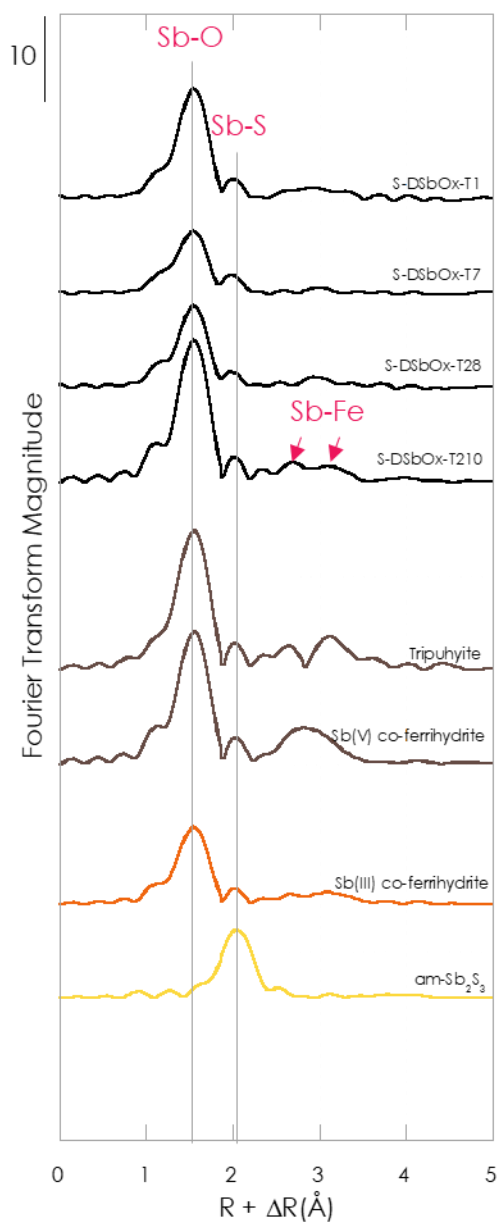


Figure A.5 : Transformées de Fourier des échantillons de la série DSbOx et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrhydrite), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrhydrite) et Sb(III)-S (Sb₂S₃ amorphe)

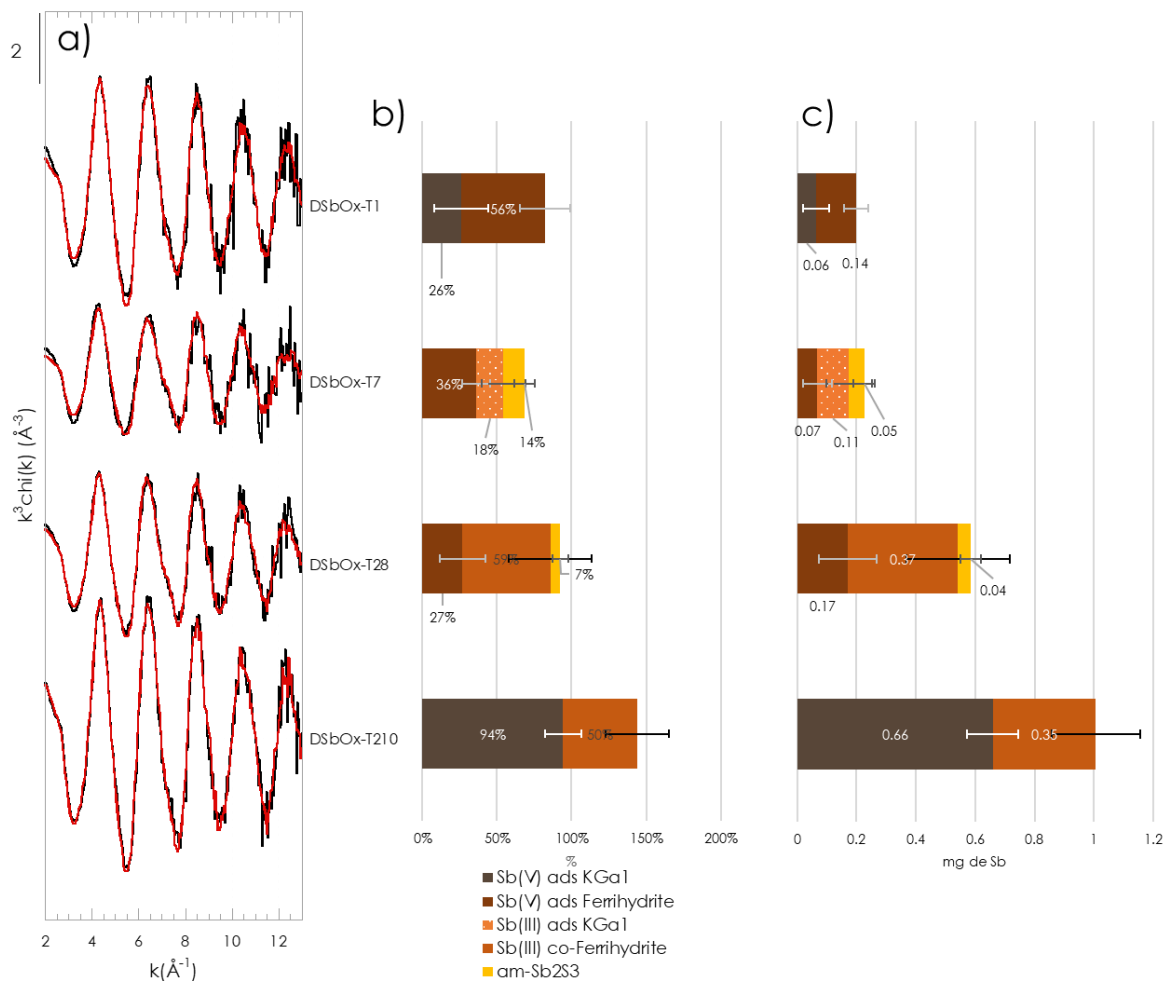


Figure A.6 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxygène en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la ferrihydrite adsorbée avec Sb(V) (brun plus clair), et la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb(III) (orange à pois) et Sb₂S₃ amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.

Tableau A.11 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbOx. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2 réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V)-ads KGa1 (%)	Sb(V)-ads Ferrihydrite (%)	Sb(III)-ads KGa1 (%)	Sb(III)- co Ferrihydrite (%)	am-Sb ₂ S ₃ (%)	Total (%)	R-Factor	reduced- χ^2_R
S-DSbOx-T1	26(18)	56(17)	-	-	-	82	0.0551	0.645
S-DSbOx-T7	-	36(10)	18(15)	-	14(7)	69	0.104	0.408
S-DSbOx-T28	-	27(15)	-	59(28)	7(5)	92	0.0429	0.249
S-DSbOx-T210	94(12)	-	-	50(21)	-	144	0.0278	0.441

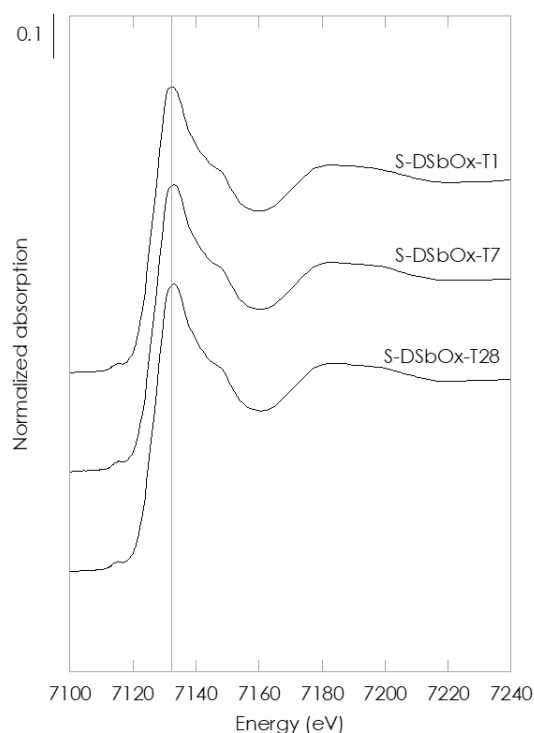


Figure A.7 : Spectres XANES au seuil K du fer pour les échantillons des incubations avec ajout de Sb(V) dissous en milieu oxygène à t1, t7 et t28

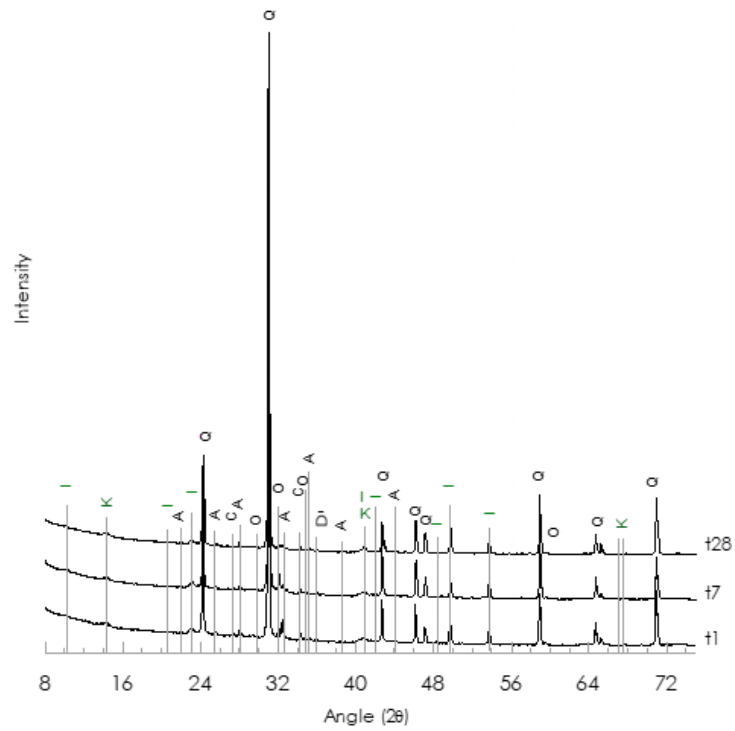


Figure A.8 : Diffractogrammes des incubations oxiques avec ajout de Sb(V) dissous avec faible hauteur de colonne d'eau (DSbLWOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie

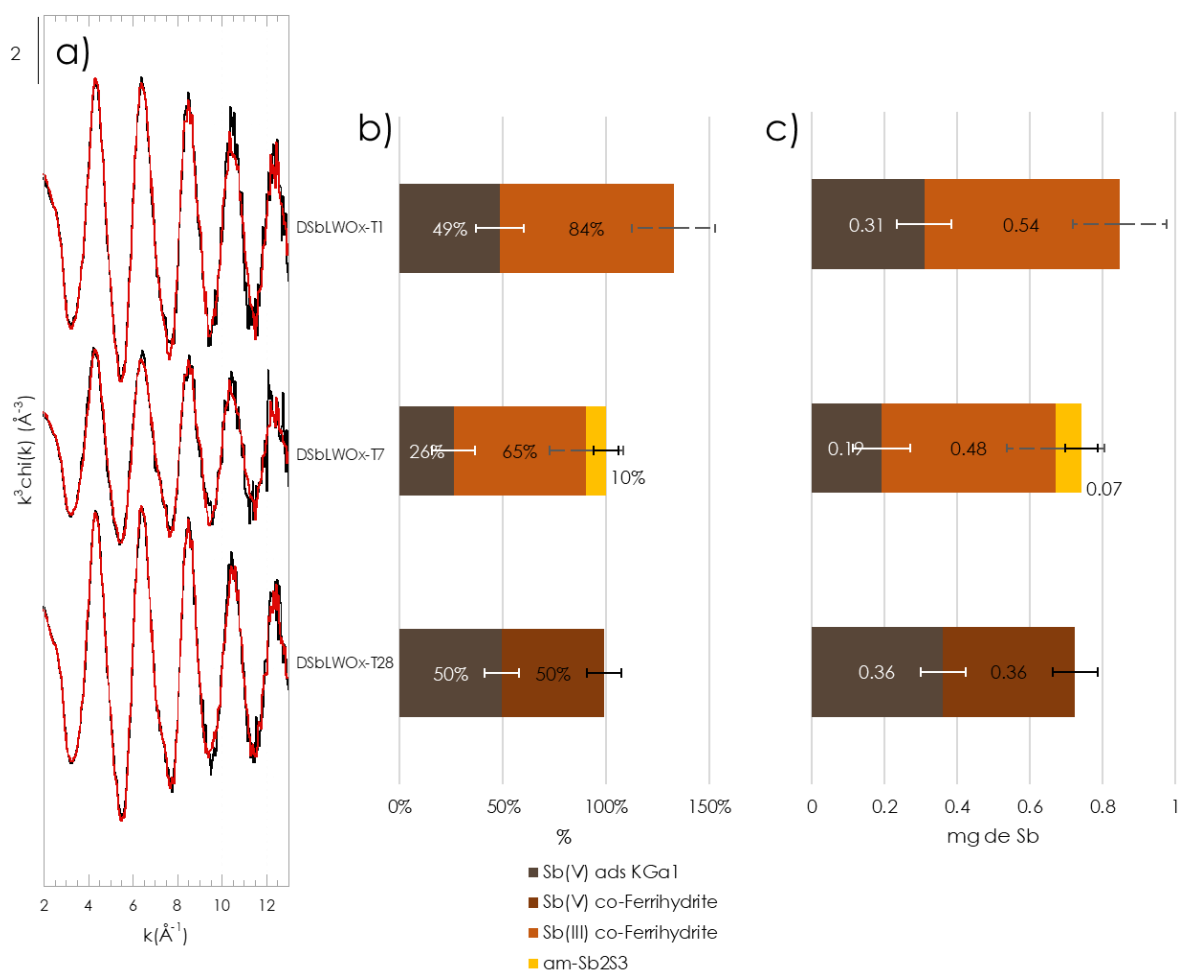


Figure A.9 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations faibles colonnes d'eau dopées avec Sb(V) dissous en milieu oxydant en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la ferrihydrite adsorbée avec Sb(V) (brun plus clair), et la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb_2S_3 amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.

Tableau A.12 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbLWOx. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R -factors et χ^2 réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V) ads KGA1 (%)	Sb(V) co-Ferrihydrite (%)	Sb(III) co-Ferrihydrite (%)	am-Sb ₂ S ₃ (%)	Total (%)	R-Factor	chi ² _R
S-DSbLWOx-T1	49(12)	-	84(20)	-	133	0.0267	0.395
S-DSbLWOx-T7	26(11)	-	65(18)	10(6)	100	0.0476	0.306
S-DSbLWOx-T28	50(8)	50(8)	-	-	99	0.0193	0.297

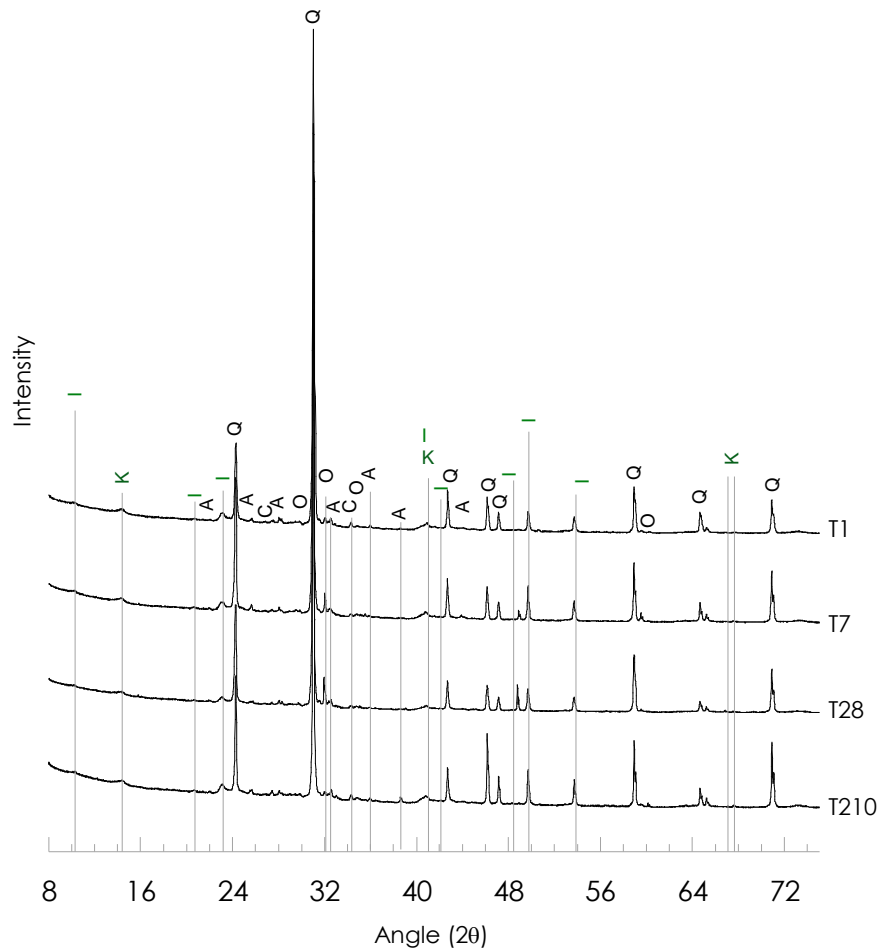


Figure A.10 : Diffractogrammes des incubations anoxiques avec ajout de Sb(V) dissous (DSbAnox) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose

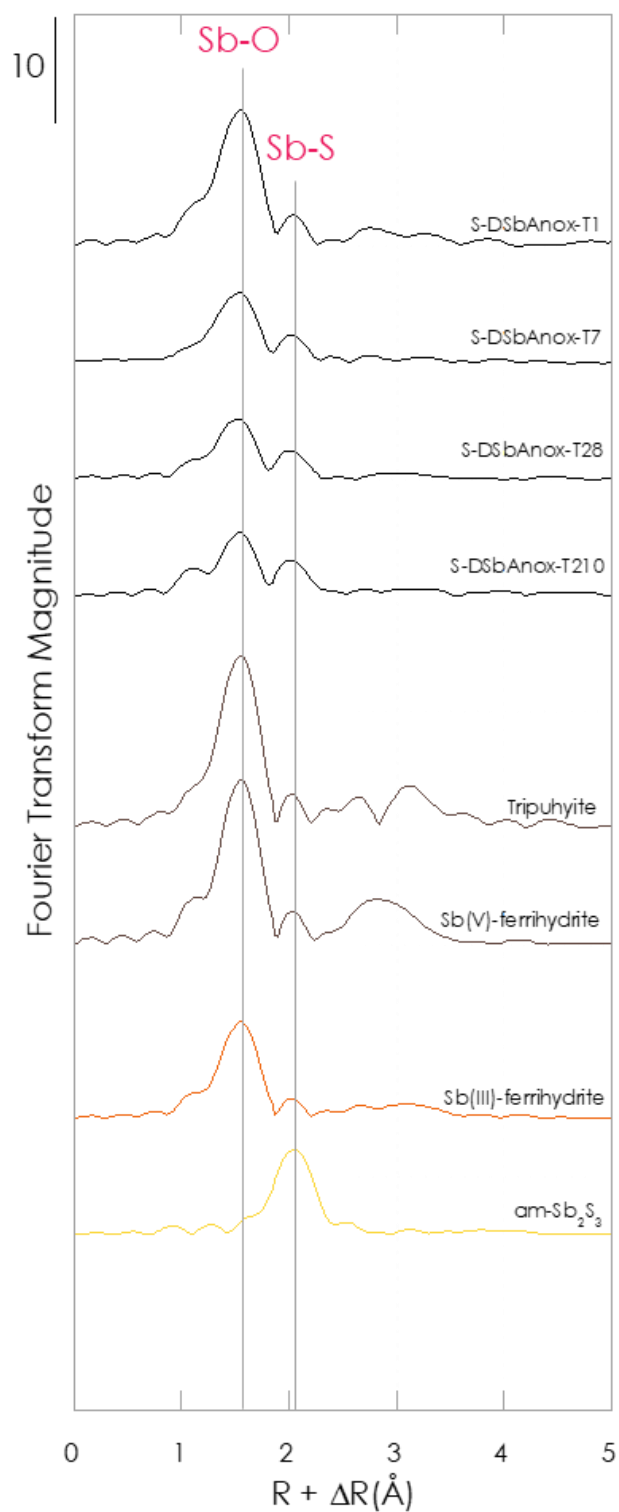


Figure A.11 : Transformées de Fourier des échantillons DSbAnox et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrihydrite), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrihydrite) et Sb(III)-S (Sb₂S₃ amorphe)

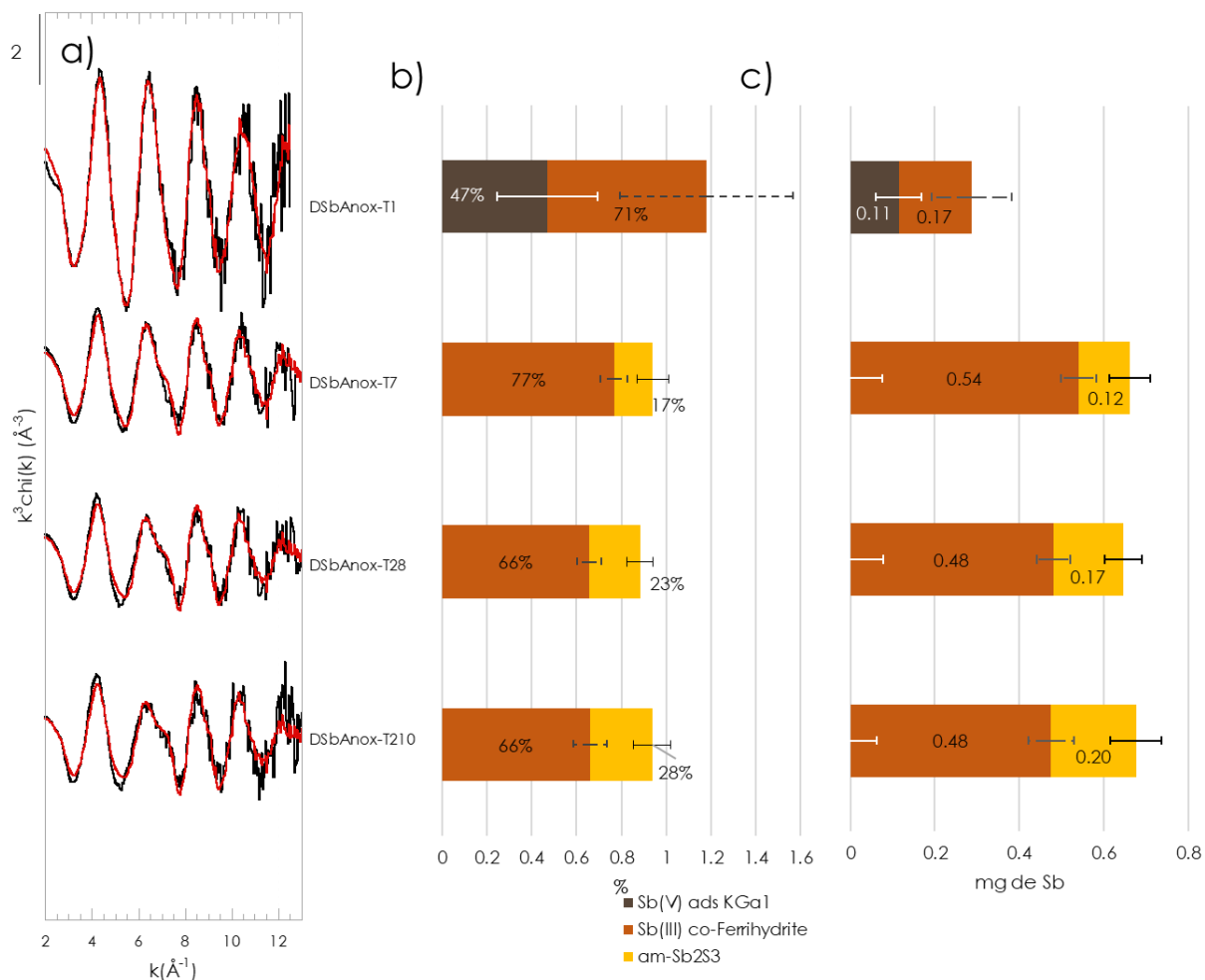


Figure A.12 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec Sb(V) dissous en milieu anoxique en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (rouille), la kaolinite (KGa1) adsorbée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb₂S₃ amorphe synthétique (jaune). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.

Tableau A.13 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations DSbAnox. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi² réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V) ads KGa1 (%)	Sb(III) co- Ferrihydrite (%)	am-Sb ₂ S ₃ (%)	Total (%)	R-Factor	chi ² _R
S-DSbAnox-T210	-	66(8)	28(8)	94	0.102	1.4
S-DSbAnox-T28	-	66(5)	23(6)	88	0.1	0.405
S-DSbAnox-T7	-	77(6)	17(7)	94	0.123	0.334
S-DSbAnox-T1	47(23)	71(39)	-	118	0.202	0.628

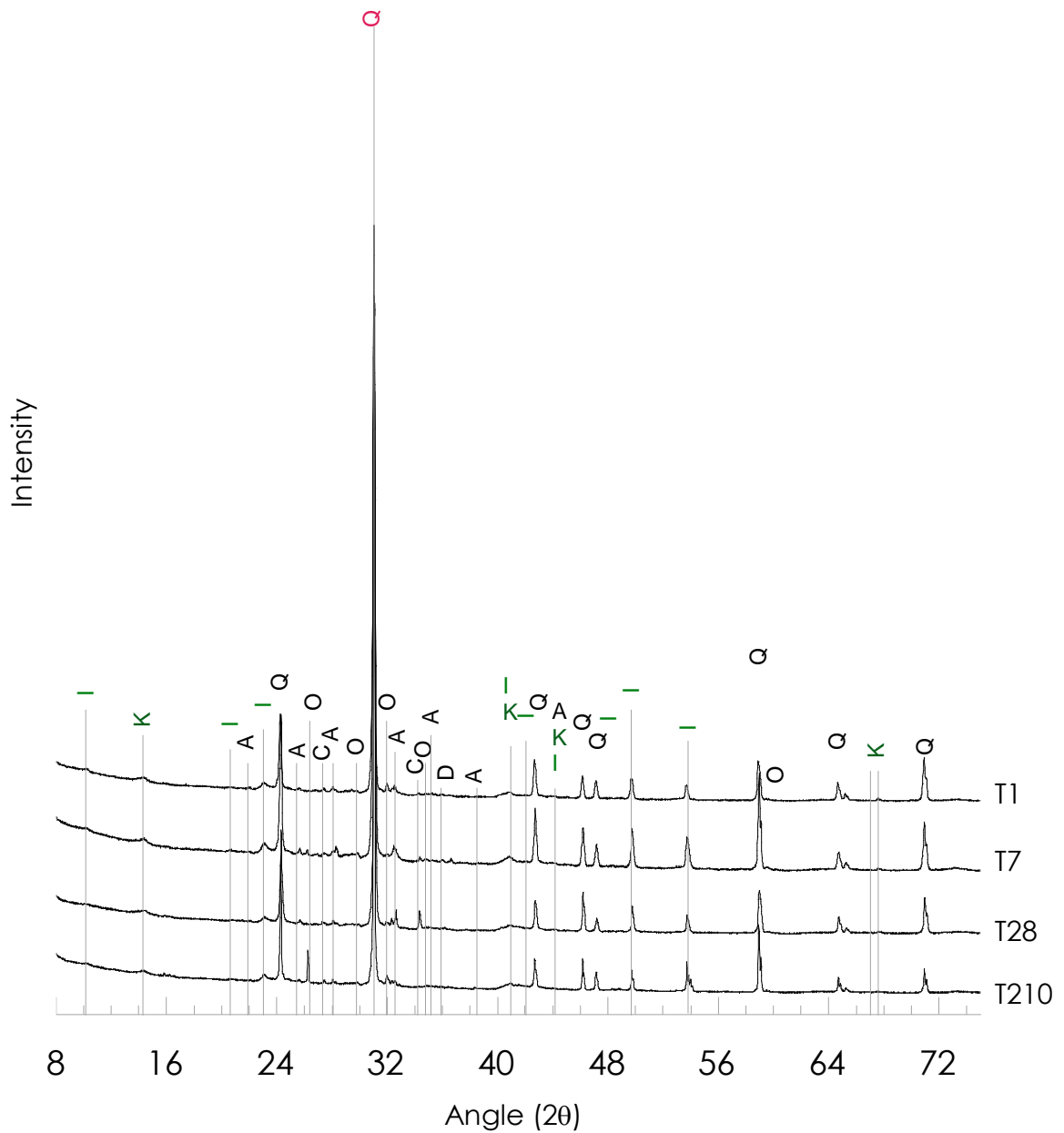


Figure A.13 : Diffractogrammes des incubations oxydées dopées avec la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) (FhSbOx) au bout d'un jour d'incubation (t1), sept jours (t7), vingt-huit jours (t28) et deux-cent dix jours d'incubation (t210). Q = quartz, I = illite, K = kaolinite 1A, A = albite, C = calcite, O = orthose, D = dolomie

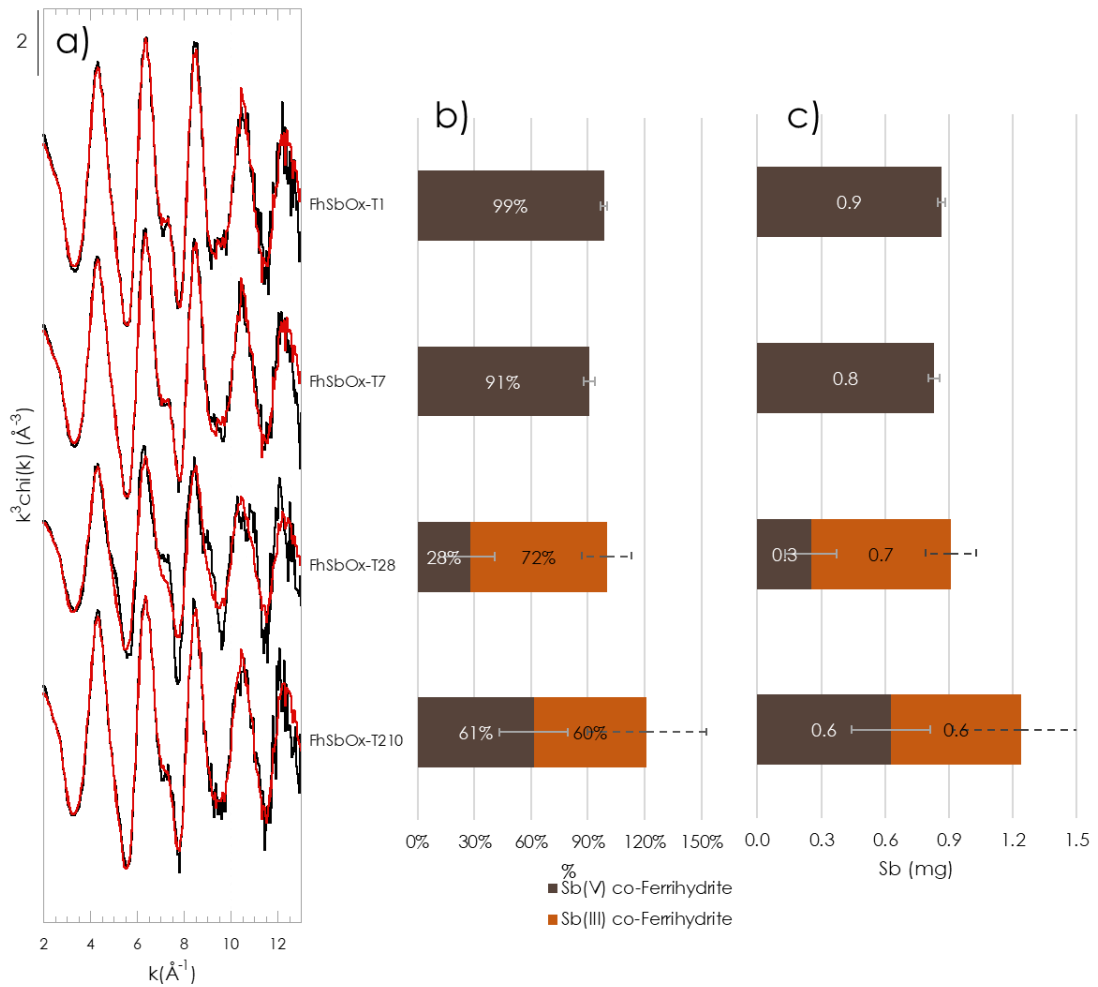


Figure A.14 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxydant en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (rouille) Sb(V) (brun). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.

Tableau A.14 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbOx. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2 réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V)	Sb(III)	Total (%)	R-Factor	χ^2_R
	co-Ferrihydrite (%)	co-Ferrihydrite (%)			
S-FhSbOx-T1	99(2)	-	99	0.0301	0.505
S-FhSbOx-T7	91(3)	-	91	0.0235	0.329
S-FhSbOx-T28	28(13)	72(13)	100	0.135	1.3
S-FhSbOx-T210	61(18)	60(32)	121	0.0365	0.573

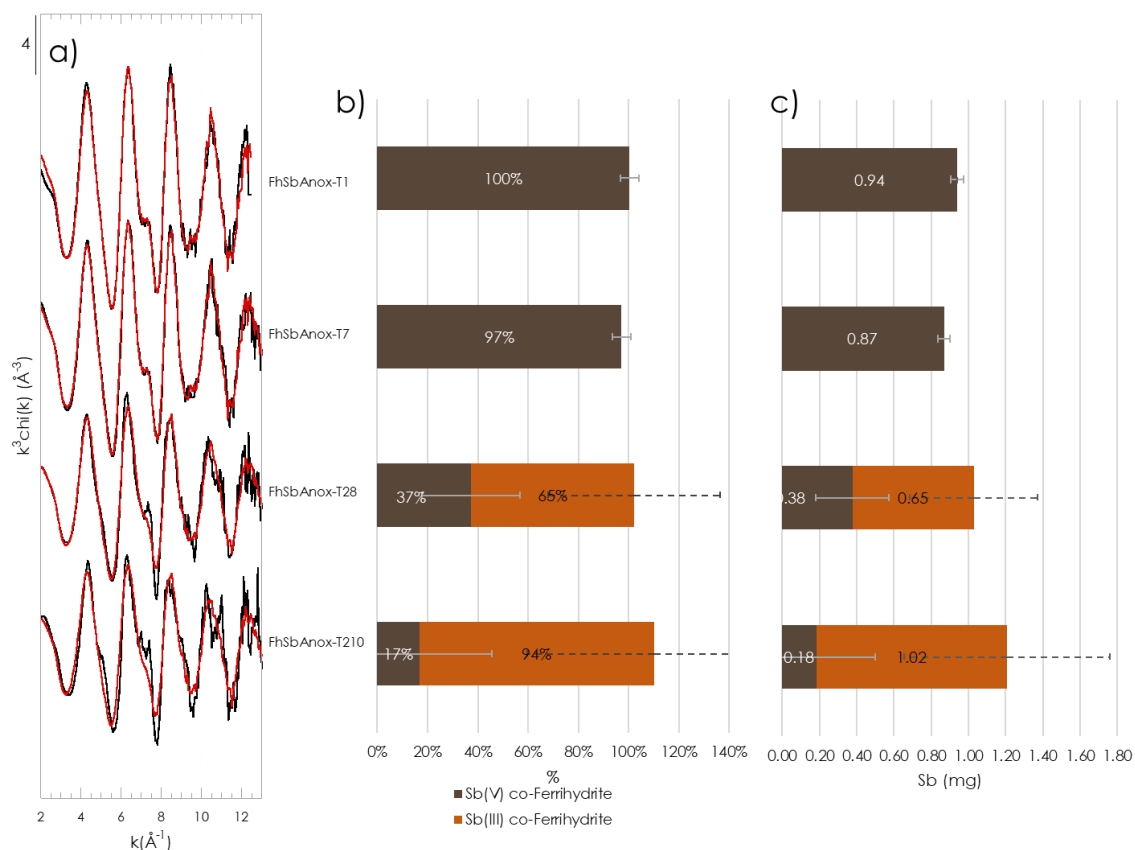


Figure A.15 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine dans les incubations dopées avec la ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu anoxique en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III (rouille) ou Sb(V) (brun). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante (c) Résultats des LCF montrant le pourcentage de chaque composant ramené à la masse d'antimoine en mg dans chaque échantillon.

Tableau A.15 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbAnox. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et χ^2 réduits (χ^2_R) sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V)	Sb(III)	Total (%)	R-Factor	χ^2_R
	co-Ferrihydrite (%)	co-Ferrihydrite (%)			
S-FhSbAnox-T1	100(4)	-	100	0.0277	0.482
S-FhSbAnox-T7	97(4)	-	97	0.0262	0.406
S-FhSbAnox-T28	37(20)	65(34)	102	0.0724	0.685
S-FhSbAnox-T210	17(29)	94(50)	111	0.161	1.5

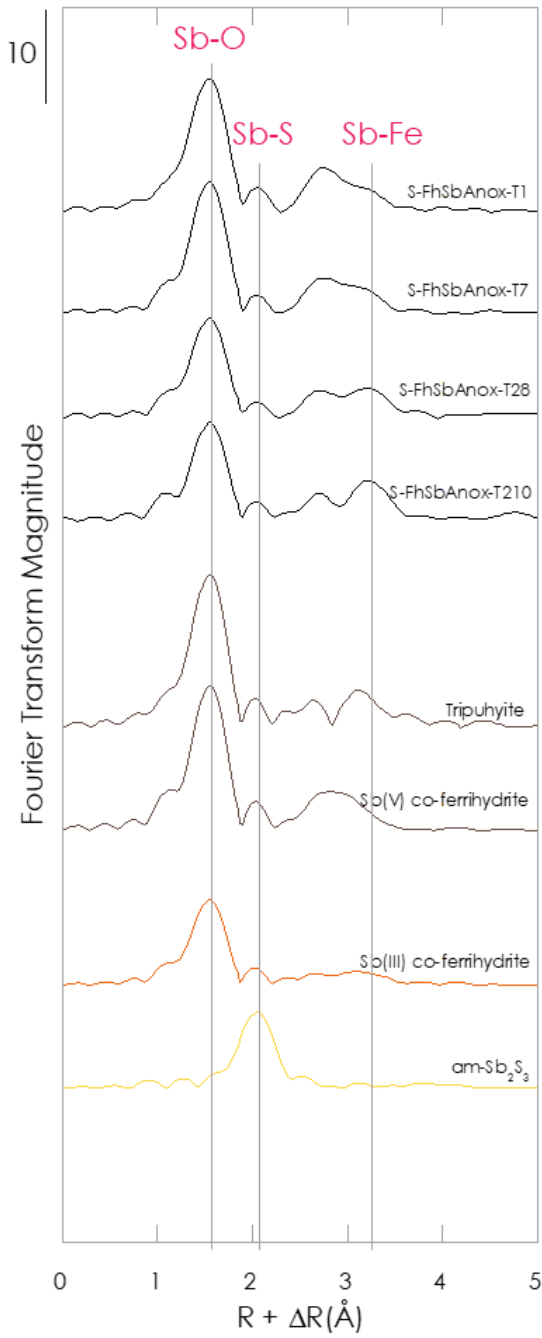


Figure A.16 : Transformées de Fourier des échantillons FhSbAnox et des références Sb(V)-O (tripuhyite et Sb(V) co-ferrhydrite), Sb(III)-O (Sb(III) co-ferrhydrite) et Sb(III)-S (Sb₂S₃ amorphe).

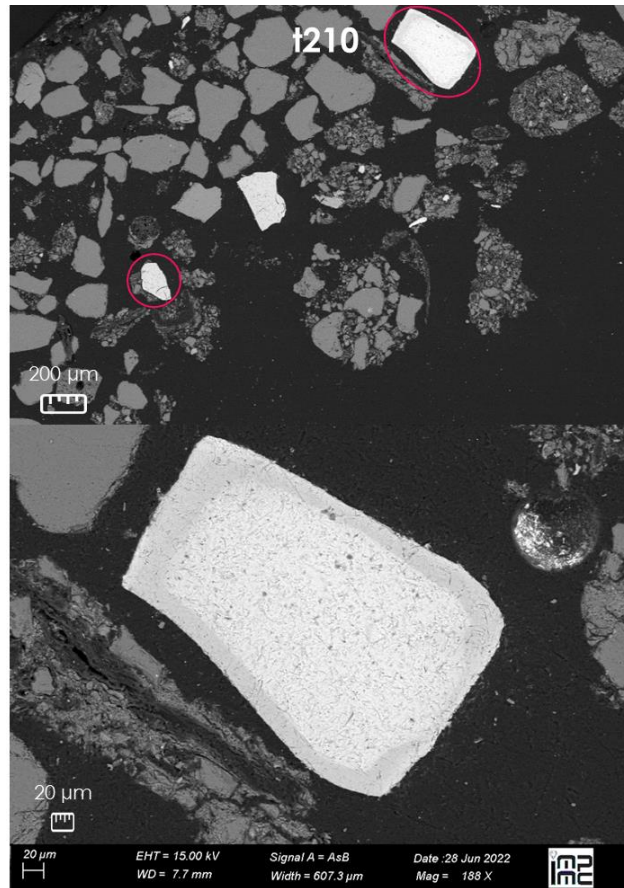


Figure A.17 : Images MEB des échantillons à t1, t28 et t210 montrant la formation d'un halo autour de l'oxy(hydroxy)de fer synthétiques an milieu anoxique

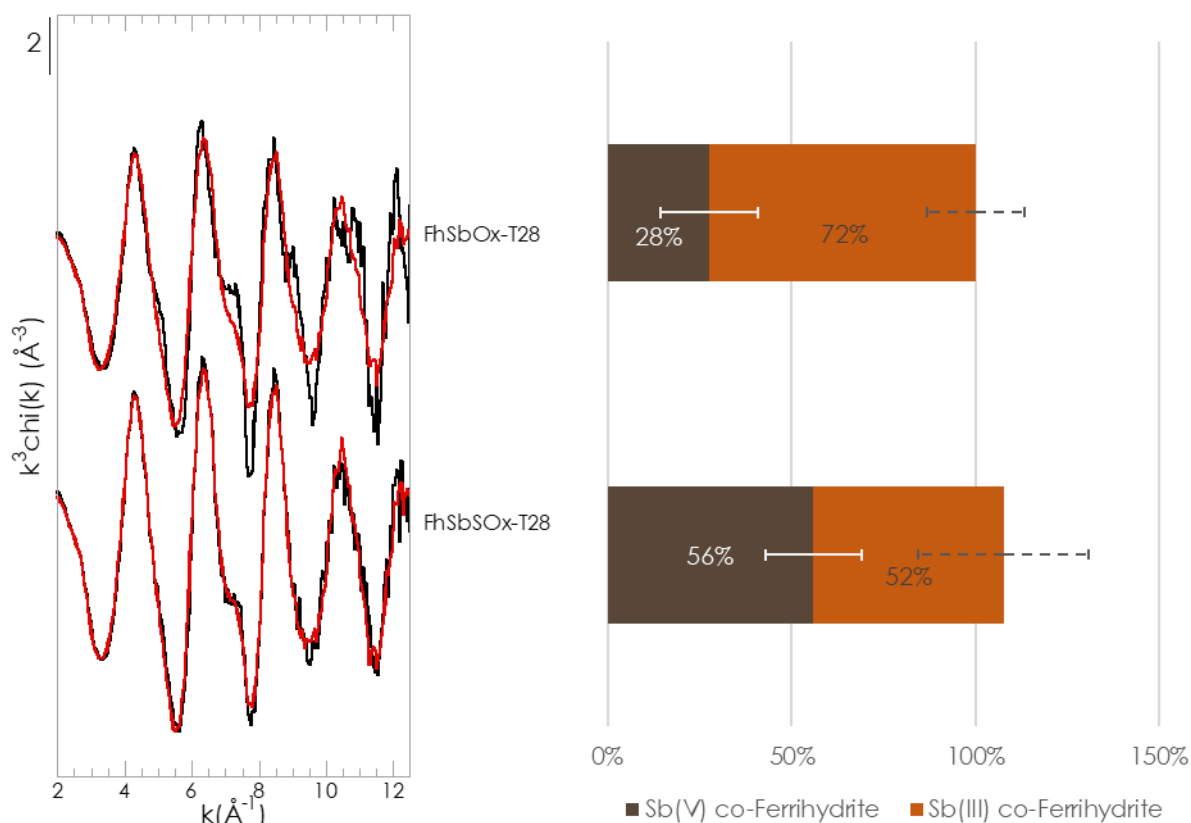


Figure A.18 : (a) Résultats de la combinaison linéaire, LCF, appliquée aux spectres EXAFS pondérés k^3 au seuil k de l'antimoine des incubations avec ajout de ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) en milieu oxygène sans (S-FhSbOx-T28) et avec flush de sel (S-FhSbSOx-2-T28) à t28 en utilisant les références ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) (brun foncé) et Sb(III) (rouille). Les résultats d'ajustement sont représentés en rouge et les données d'analyse d'échantillons expérimentaux en noir (b) Résultats des LCF normalisés montrant le pourcentage de chaque composante

Tableau A.16 : Résultats détaillés des ajustements par combinaisons linéaires (LCF) appliquées aux spectres EXAFS au seuil K de l'antimoine des incubations FhSbOx et FhSbSOx à t28. Les LCF sont réalisées entre $k=3$ et $12,5 \text{\AA}^{-1}$ sur le logiciel Athena : pourcentage ajusté pour chaque composante sans normaliser la somme à 100 %. Les R-factors et Chi^2_R sont donnés pour estimer la qualité de l'ajustement. Les incertitudes sont indiquées entre parenthèses, elles correspondent à 3 fois l'erreur indiquée par le logiciel Athena.

Echantillons	Sb(V) co-Ferrihydrite (%)	Sb(III) co-Ferrihydrite (%)	Total	R-Factor	Chi^2_R
S-FhSbOx-T28	28(13)	72(13)	100	0.135	1.3
S-FhSbSOx-2-T28	56(13)	52(23)	108	0.0244	0.304

Tableau A.17 : Concentrations en mg.kg⁻¹ dans les sédiments des incubations

	mg.kg ⁻¹																									
	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Pb
LQ t1, t7, t28	0.21	0.20	0.13	0.11	0.04	1.98	0.02	0.001	0.01	0.001	0.02	0.0003	0.01	0.001	0.01	0.001	0.003	0.02	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.001	0.003	0.0004
LQ t210	0.62	0.59	0.38	0.32	0.12	-	0.06	0.004	0.03	0.004	0.07	0.001	0.04	0.004	0.04	0.004	0.01	0.07	-	0.0004	0.0002	0.0005	0.0006	0.002	0.009	-
S-DSbAnox-1-T1	3212	2923	35092	421	10424	7947	2709	55.7	51.8	177	19753	6.53	23.8	64.6	247	9.44	61.7	57.5	14.6	1.54	0.304	0.392	81.2	4.18	280	80.1
S-DSbAnox-1-T7	3209	2939	35640	406	10591	7359	2610	56.7	51.8	174	20132	6.48	18.2	61.7	240	9.18	61.4	55.7	14.0	1.53	0.313	0.364	234	4.09	271	74.1
S-DSbAnox-1-T28	3191	2925	36112	403	10850	7617	2693	57.6	50.9	167	20159	6.49	19.1	65.1	240	9.21	63.7	56.5	ND	1.44	0.376	0.353	243	4.13	277	79.7
S-DSbAnox-T210	3107	3033	29642	ND	ND	ND	ND	53.7	50.9	186	17320	6.72	19.6	65.8	228	8.44	63.5	64.4	ND	1.37	0.257	0.321	240	ND	329	95.5
S-DSbAnox-2-T1	3255	2991	35306	409	10412	8116	2634	56.7	50.7	180	20059	6.40	18.2	67.6	254	9.49	62.2	57.6	14.6	1.53	0.299	0.384	78.8	4.10	264	75.5
S-DSbAnox-2-T7	3158	2780	34131	378	10443	7262	2563	54.2	48.3	167	19075	6.15	17.1	57.9	223	8.70	59.3	52.9	13.9	1.27	0.276	0.333	202	3.90	261	69.2
S-DSbAnox-2-T28	3410	3098	37440	424	11160	ND	2909	59.8	53.7	183	21241	6.78	19.1	67.6	255	9.64	65.0	57.7	ND	1.61	0.271	0.379	240	4.23	285	80.6
S-DSbLWOx-1-T1	3052	2826	33968	384	9853	7898	2543	55.0	50.3	170	19303	6.23	17.9	61.6	234	9.10	60.0	55.4	14.8	1.88	0.244	0.330	212	4.00	264	74.7
S-DSbLWOx-1-T7	3327	3028	36184	408	10979	7459	2662	57.2	51.0	177	20489	6.67	18.8	62.8	246	9.87	63.3	56.8	14.3	1.64	0.244	0.358	247	4.08	275	74.8
S-DSbLWOx-1-T28	3284	2936	35529	400	10582	ND	2712	57.2	54.4	174	20311	6.42	18.3	64.4	238	9.85	62.3	57.8	ND	1.86	0.290	0.356	243	4.14	272	78.7
S-DSbLWOx-2-T1	2813	2482	29935	343	9493	7031	2355	47.5	43.0	152	17045	5.37	15.1	50.5	195	8.11	53.9	51.6	12.2	1.31	0.216	0.282	177	3.43	253	84.4
S-DSbLWOx-2-T7	3273	3116	36708	419	10956	8066	2696	60.4	53.7	185	20708	6.84	19.2	67.0	258	10.4	63.6	57.9	14.4	1.64	0.270	0.358	257	4.30	278	78.7
S-DSbLWOx-2-T28	3319	3014	36081	405	10650	ND	2790	58.0	52.9	178	20559	6.51	18.6	63.4	247	10.3	63.3	56.9	ND	1.81	0.248	0.363	246	4.25	269	81.0
S-DSbOx-1-T1	2960	2848	33163	377	9932	7649	2481	53.4	50.5	169	18920	6.02	16.9	61.1	235	8.92	56.8	53.5	13.8	1.43	0.272	0.332	80.3	3.78	256	70.9
S-DSbOx-1-T7	3237	3134	36951	427	10737	6853	2853	60.9	54.3	179	21165	6.75	19.4	65.7	266	9.73	64.9	55.6	15.4	2.38	0.258	0.404	243	4.33	271	89.8
S-DSbOx-1-T28	3045	2746	33438	376	10173	8270	2535	53.5	47.9	164	19101	6.03	17.4	58.7	227	8.67	58.3	55.0	ND	1.41	0.259	0.347	211	3.89	267	72.9
S-DSbOx-T210	2797	2526	28415	ND	ND	ND	ND	56.4	49.3	178	18591	6.57	19.3	62.5	238	10.0	59.0	58.2	ND	1.43	0.294	0.346	233	ND	294	80.1
S-DSbOx-2-T1	3388	3177	38215	425	10945	8062	2805	59.7	55.5	188	21518	6.92	19.7	67.7	259	10.0	66.0	58.6	14.9	1.63	0.320	0.386	101	4.33	280	85.5
S-DSbOx-2-T7	3195	2944	35007	397	10476	6892	2627	56.4	51.6	170	19915	6.36	18.5	64.4	243	9.02	61.8	53.7	14.4	1.47	0.365	0.363	225	4.11	270	81.5
S-DSbOx-2-T28	3213	2895	35089	393	10494	ND	2605	54.8	51.7	165	19464	6.24	17.6	60.8	232	9.02	61.6	54.4	ND	1.43	0.255	0.342	220	4.03	263	72.3
S-FhSbAnox-1-T1	2975	2695	31691	354	9658	6257	2373	51.6	62.8	160	53894	6.22	17.1	58.3	225	8.59	55.9	51.3	12.2	3.15	0.300	0.317	312	3.80	247	71.0
S-FhSbAnox-1-T7	2949	2731	33585	385	9880	5098	2571	54.5	61.1	161	53612	6.14	18.2	60.3	232	9.14	59.0	50.9	13.4	1.83	0.516	0.359	298	3.89	258	84.1
S-FhSbAnox-1-T28	2887	2706	32696	383	9831	ND	2410	51.9	62.8	157	57324	6.12	19.7	57.3	225	9.49	58.7	49.0	ND	1.82	0.270	0.340	336	3.91	259	73.9
S-FhSbAnox-T210	2652	2602	28443	ND	ND	7844	ND	55.5	62.8	185	55264	6.58	19.4	68.9	247	10.0	59.4	54.2	ND	2.03	0.279	0.373	365	ND	287	83.7
S-FhSbAnox-2-T1	2884	2664	32320	358	9803	6368	2393	52.1	61.7	160	54384	5.99	17.6	57.1	218	8.79	57.5	50.5	12.8	1.68	0.265	0.341	306	3.70	241	69.0
S-FhSbAnox-2-T7	2884	2625	32194	365	9667	4866	2261	51.9	61.7	154	57244	5.95	17.0	57.4	221	9.06	57.6	49.6	12.5	1.74	0.268	0.333	323	3.78	245	68.8
S-FhSbAnox-2-T28	2830	2513	31072	350	9631	ND	2263	49.1	60.7	144	54720	5.64	16.7	54.3	219	8.76	55.1	46.6	ND	1.67	0.229	0.324	325	3.59	252	68.0
S-FhSbOx-1-T1	3025	2862	34186	399	10237	6563	2505	54.4	62.7	168	54621	6.32	18.0	61.1	238	9.07	58.2	52.4	13.4	1.84	0.244	0.348	292	3.90	254	75.6
S-FhSbOx-1-T7	3017	2704	32988	379	9958	5984	2422	52.0	62.4	160	54505	6.05	17.3	55.9	218	8.95	58.0	51.6	13.8	1.73	0.226	0.333	305	3.73	249	84.5
S-FhSbOx-1-T28	3025	2820	33805	386	10271	ND	2491	54.3	62.0	162	55042	6.22	17.7	58.7	232	9.59	59.2	52.9	ND	1.89	0.257	0.362	303	3.91	254	74.5
S-FhSbOx-T210	2675	2552	28915	ND	ND	ND	ND	56.0	62.9	185	54721	6.70	20.0	65.9	252	10.3	59.7	55.9	ND	2.01	0.272	0.379	341	ND	285	85.5
S-FhSbOx-2-T1	2874	2699	32932	377	9602	6351	2386	52.2	61.4	161	53846	5.99	18.5	60.1	224	8.93	57.5	51.4	12.9	1.72	0.261	0.337	300	3.83	249	72.6
S-FhSbOx-2-T7	2956	2598	32312	350	9760	5396	2345	50.2	62.2	155	53644	5.81	16.5	54.5	216	8.85	57.1	49.2	13.1	1.66	0.251	0.318	313	3.65	255	65.8
S-FhSbOx-2-T28	2867	2668	32783	365	10061	ND	2433	52.0	60.3	157	55765	5.83	16.9	56.7	217	9.35	58.8	51.5	ND	1.95	0.236	0.332	311	3.73	252	69.3
S-FhSbSOx-1-T1	2930	2732	32312	368	9723	6600	2352	53.2	63.5	163	53299	6.05	18.4	58.7	223	8.87	58.1	50.7	13.6	2.05	0.253	0.326	303	3.81	251	69.3
S-FhSbSOx-1-T7	2933	2683	32600	367	9870	5717	2427	52.1	62.3	159	56029	6.02	17.2	61.1	221	8.96	57.9	50.7	13.5	1.77	0.233	0.334	321	3.74	250	70.2
S-FhSbSOx-2-T1	2989	2523	31104	347	9532	6192	2407	48.4	62.7	155	53045	5.59	16.8	52.9	210	8.36	55.0	50.3	12.2	1.59	0.217	0.303	297	3.48	242	68.6
S-FhSbSOx-2-T7	2925	2703	33382	372	9958	5171	2475	53.7	62.3	159	54367	6.04	17.8	57.8	225	9.10	59.6	50.7	12.8	1.85	0.244	0.350	313	3.94	259	71.9
S-FhSbSOx-2-T28	4466	2751	34176	392	10666	ND	2501	53.7	62.8	162	53948	6.46	18.3	60.2	231	9.06	60.9	51.2	ND	1.69	0.293	0.349	306	4.10	268	73.3
S-WAnox-1-T1	2918	2827	33360	383	9810	7837	2507	53.2	48.5	172	19020	6.44	17.7	64.3	255	8.86	58.1	54.3	13.7	1.39	0.269	0.380	8.14	3.95	268	72.9
S-FhSbSOx-1-T28(T210)	2701	2487	28428	ND	ND	ND	ND	54.89	64.5	174	57146	6.56	19.5	60.6	233	10.4	59.55	57.1	ND	1.95	0.257	0.357	372	ND	287	80.1
S-WAnox-1-T7	3225																									

Tableau A.18 : Concentrations en µg.L-1 dans la fraction dissoute des incubations

	µg.L ⁻¹																						
	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb
LQ t1, t7, t28	0.09	0.07	2.82	1.5	21.3	0.004	0.003	0.02	0.8	0.0003	0.07	0.06	0.99	0.003	0.00004	0.03	0.04	0.002	0.001	0.0002	0.005	0.05	0.008
LQ t210	0.2	0.3	0.5	#N/A	5.1	0.004	0.01	0.007	0.07	0.001	0.008	0.005	0.03	0.004	0.03	0.01	0.03	0.002	0.0005	0.002	0.001	0.007	0.004
DISS-Wox-1-T1	14765	485	154	1512	13861	3.20	1.12	54.1	45.4	0.32	4.46	2.39	<LQ	7.04	0.42	0.58	33.4	9.96	0.007	0.014	4.06	17.3	0.55
DISS-Wox-1-T7	18191	3705	151	2622	113760	0.28	1.50	873	1580	1.29	3.37	2.44	<LQ	12.0	0.15	0.33	254	7.34	0.068	0.021	0.80	95.2	0.35
DISS-Wox-1-T28	17308	2418	139	2228	56999	0.70	1.39	62.4	323	0.66	2.82	2.32	<LQ	7.74	0.09	0.80	141	16.7	0.009	0.014	2.57	46.2	0.10
DISS-Wox-2-T1	16901	657	199	1944	18699	3.79	<LQ	68.2	40.0	0.37	3.27	1.77	<LQ	7.99	0.50	0.73	44.7	12.2	0.008	0.014	5.54	23.0	0.56
DISS-Wox-2-T7	12885	2701	127	2341	81357	0.23	<LQ	635	1633	0.89	2.53	1.84	<LQ	10.6	0.13	0.28	188	5.99	0.027	0.010	0.56	70.3	0.29
DISS-Wox-2-T28	17894	2153	158	3069	52399	1.16	<LQ	6.2	568	0.47	2.52	2.27	<LQ	7.40	0.14	0.94	128	17.0	0.029	0.010	5.47	55.9	0.17
DISS-WAnox-1-T1	14553	524	162	1622	12855	2.12	1.16	79.8	243	0.31	2.59	1.05	<LQ	9.31	0.42	0.56	30.8	9.63	0.012	0.014	2.24	12.6	0.52
DISS-WAnox-1-T7	14976	1746	137	2159	44065	1.41	1.52	352	1296	0.62	2.67	1.80	<LQ	16.2	0.16	0.73	98.5	12.4	0.645	0.016	1.03	41.4	0.28
DISS-WAnox-1-T28	17010	5688	139	3109	128778	0.83	1.89	960	4091	0.99	2.44	1.55	<LQ	21.1	0.14	0.96	253	15.6	0.012	0.014	0.83	68.0	2.41
DISS-WAnox-T210	23905	5481	18.8	ND	88064	0.76	12.1	202	636	0.91	17.7	0.57	2.08	19.7	0.21	0.20	168	15.0	0.095	0.010	0.54	34.6	0.11
DISS-WAnox-2-T1	13375	491	144	1412	12982	1.89	1.19	74.3	215	0.30	2.38	0.78	<LQ	8.86	0.45	0.52	28.8	10.2	0.005	0.015	2.13	11.8	0.42
DISS-WAnox-2-T7	16232	2600	149	3413	57412	1.45	1.60	421	1429	0.70	3.02	2.48	<LQ	16.3	0.14	0.86	134	12.4	4.462	0.022	3.02	47.7	0.27
DISS-WAnox-2-T28	19554	6227	150	2621	122524	0.84	1.65	879	3360	0.89	2.35	1.68	<LQ	21.4	0.17	0.92	254	15.9	0.002	0.010	0.59	63.5	0.06
DISS-FhSbox-1-T1	15981	3066	151	3766	82968	0.22	1.17	505	20.8	0.59	1.90	1.21	<LQ	0.40	0.31	1.55	181	0.31	0.004	0.017	5.68	80.8	0.06
DISS-FhSbox-1-T7	17614	5912	155	5474	173221	0.04	1.34	915	102	0.50	1.95	1.83	<LQ	0.33	0.06	2.68	305	0.15	0.001	0.010	4.64	149	0.02
DISS-FhSbox-1-T28	19086	3840	158	4849	40268	0.05	1.66	908.6	41.6	0.14	1.46	1.86	<LQ	1.09	0.05	1.68	170	0.87	0.015	0.006	1.22	43.5	0.02
DISS-FhSbox-2-T1	16954	3131	173	3945	81621	0.15	<LQ	493	22.0	0.60	1.89	0.45	<LQ	0.41	0.31	1.54	179	0.27	0.001	0.013	5.69	77.9	0.03
DISS-FhSbox-2-T7	16983	5735	160	5573	172838	0.001	<LQ	833	49.8	0.37	1.82	2.03	<LQ	0.38	0.05	2.58	294	0.20	0.002	0.011	5.55	147	0.01
DISS-FhSbox-2-T28	20008	5830	161	5173	80828	<LQ	<LQ	116	60.1	0.16	1.32	1.98	<LQ	1.07	0.04	2.20	278	1.06	0.001	0.008	1.09	84.8	0.02
DISS-FhSbAnox-1-T1	18211	3215	163	4136	81306	0.25	1.07	540	1259	0.60	1.59	0.25	<LQ	0.40	0.32	1.46	178	0.28	0.003	0.007	6.77	70.1	0.03
DISS-FhSbAnox-1-T7	18752	6719	158	6460	215234	0.12	1.49	1043	4658	0.90	1.85	1.51	<LQ	0.42	0.06	3.26	381	0.38	0.001	0.010	2.53	184	0.04
DISS-FhSbAnox-1-T28	20102	10162	162	6679	293507	0.05	1.84	1292	29520	0.60	1.46	1.50	<LQ	1.05	0.05	3.05	546	0.35	0.002	0.006	1.88	205	0.03
DISS-FhSbAnox-T210	29771	13420	14.4	ND	92273	0.04	11.4	17.2	14827	0.84	15.1	0.41	3.10	1.85	0.20	2.77	289	1.91	0.009	0.002	7.10	209	0.06
DISS-FhSbAnox-2-T1	16598	3118	186	3817	82084	0.26	1.08	504	1156	0.58	1.90	0.32	<LQ	0.40	0.31	1.41	169	0.24	0.002	0.008	5.73	66.9	0.06
DISS-FhSbAnox-2-T7	18198	6848	172	6661	210735	0.12	1.60	1211	6023	1.12	2.12	1.87	<LQ	0.48	0.07	3.46	403	0.26	<LQ	0.009	2.81	202	0.07
DISS-FhSbAnox-2-T28	18704	11369	164	6771	333423	0.04	1.43	1952	48642	0.98	1.60	1.52	<LQ	0.69	0.04	3.36	615	0.41	0.003	0.007	1.56	283	0.03
DISS-FhSbSox-1-T1	16600	3302	163	4024	88330	0.18	1.50	496	14.3	0.55	1.98	0.62	<LQ	0.37	0.30	1.62	183	0.30	0.003	0.010	5.63	78.7	0.02
DISS-FhSbSox-1-T7	17868	6058	155	5721	185998	0.04	1.43	1013	199	0.56	1.87	1.81	<LQ	0.36	0.05	2.53	320	0.12	0.002	0.010	3.36	160	0.01
DISS-FhSbSox-2-T28	1282814	5513	977	7179	173581	0.07	<LQ	243	12.8	0.34	1.09	1.22	<LQ	0.55	0.04	4.27	298	0.27	<LQ	0.010	18.0	271	0.01
DISS-FhSbSox-2-T1	17086	3310	186	4173	84485	0.15	<LQ	495	14.8	0.61	1.79	0.48	<LQ	0.37	0.33	1.68	181	0.24	0.016	0.010	5.40	80.7	0.14
DISS-FhSbSox-2-T7	17729	6702	177	6123	218584	0.00	<LQ	1162	843	0.94	2.14	2.26	<LQ	0.31	0.06	2.94	382	0.11	0.001	0.015	2.13	193	0.11
DISS-DSbOx-1-T1	15736	804	1947	4322	17512	4.05	2.53	62.5	28.9	0.33	2.16	0.66	<LQ	7.85	0.37	1.17	46.5	10.6	0.001	0.028	17427	24.0	1.36
DISS-DSbOx-1-T7	18339	4016	192	5900	117528	0.34	1.36	854	2164	1.30	3.23	1.22	<LQ	26.5	0.15	0.48	268	8.11	0.036	0.009	1725	112	0.67
DISS-DSbOx-1-T28	19166	2022	163	6027	49767	1.83	1.44	8.0	102	0.36	2.82	4.57	<LQ	7.47	0.14	1.20	126	18.2	0.002	0.011	1051	64.9	0.09
DISS-DSbOx-2-T1	14777	740	2018	4756	18313	3.41	<LQ	57.7	24.5	0.34	2.05	0.77	<LQ	7.90	0.47	1.12	46.8	11.4	<LQ	0.030	17132	24.7	1.26
DISS-DSbOx-2-T7	20013	4014	213	6020	113652	0.33	<LQ	829	2001	1.26	3.62	3.05	4.28	26.5	0.13	0.48	265	8.58	0.030	0.020	2060	108	0.81
DISS-DSbOx-2-T28	19725	2346	183	6016	54543	2.14	<LQ	37.4	292	0.65	3.03	2.99	<LQ	10.3	0.14	1.07	142	19.8	0.005	0.012	795	70.6	0.11
DISS-DSbAnox-1-T1	16426	760	1956	3547	15198	2.09	5.95	86.5	254	0.33	1.42	0.47	<LQ	11.4	0.41	1.03	38.9	10.4	<LQ	0.013	18487	16.2	0.62
DISS-DSbAnox-1-T7	17760	2166	181	6007	53431	1.62	1.72	426	1413	0.71	3.54	2.06	<LQ	34.7	0.17	0.88	136	13.6	0.007	0.018	1241	55.7	0.27
DISS-DSbAnox-1-T28	20087	6815	178	5452	122598	0.95	1.65	959	3751	0.94	3.32	1.77	<LQ	43.8	0.17	0.91	281	16.6	<LQ	0.013	478	77.4	0.09
DISS-DSbAnox-T210	30161	3214	41.1	ND	72351	2.10	11.3	33.5	128	0.62	18.6	0.33	2.50	33.5	0.15	0.17	127	29.3	0.021	0.015	242	26.6	0.17
DISS-DSbAnox-2-T1	14242	673	1704	3040	14708	2.09	2.41	75.4	206	0.26	1.31	<LQ	<LQ	10.9	0.44	1.04	34.8	9.84	<LQ	0.012	17001	14.8	0.62
DISS-DSbAnox-2-T7	18215	2351	184	5098	48736	1.88	1.80	410	1540	0.79	3.59	2.26	<LQ	34.8	0.15	0.88	124	13.6	0.000	0.015	1150	55.9	0.25
DISS-DSbAnox-2-T28	22261	7119	172	5357	122902	1.00	1.48	990	3791	0.96	3.30	1.55	<LQ	43.9	0.17	0.87	283	16.9	0.000	0.012	447	75.8	0.05
DISS-DSbLWox-1-T7	83881	3796	197	7081	75014	1.96	1.48	216	320	0.95	9.64	2.09	2.25	19.6	0.42	0.49	217	54.4	0.009	0.029	1118	82.3	0.28
DISS-DSbLWox-2-T7	86536	4272	212	7164	84465	1.65																	

Tableau A.19 : Concentrations en µg.L-1 dans les eaux interstitielles des incubations

	µg.L ⁻¹																								
	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Pb		
LQ ti, t7, t28	0.09	0.07	2.82	1.5	21.3	0.004	0.003	0.02	0.8	0.0003	0.07	0.06	0.99	0.003	0.00004	0.03	0.04	0.002	0.001	0.0002	0.005	0.05	0.008		
LQ t210	0.2	0.3	0.5	#N/A	5.1	0.004	0.01	0.007	0.07	0.001	0.008	0.005	0.03	0.004	0.03	0.01	0.03	0.002	0.0005	0.002	0.001	0.007	0.004		
EI-Wox-1-T1	15892	685	205	2518	17212	3.56	<LQ	72.3	57.3	0.34	2.75	1.20	<LQ	6.01	0.36	0.87	44.1	11.8	0.008	0.012	6.49	25.0	0.84		
EI-Wox-1-T7	18872	4172	174	3955	125095	0.92	<LQ	903	699	1.32	2.56	0.47	<LQ	8.35	0.14	0.54	286	8.53	0.009	0.008	2.35	160	0.15		
EI-Wox-1-T28	17912	2038	165	3205	52697	2.24	<LQ	131	40.5	0.62	2.44	1.62	<LQ	4.82	0.14	1.18	128	18.1	0.001	0.009	5.07	67.1	0.24		
EI-WOx-T210	54372	2069	63.3	ND	58719	2.48	12.2	1.9	125.2	1.48	18.7	50.1	8.13	1.99	0.40	1.31	128	51.0	9.72	0.071	36.8	62.6	0.44		
EI-Wox-2-T1	14088	675	183	2277	17623	2.95	<LQ	74.0	73.6	0.31	2.73	1.57	<LQ	5.72	0.38	0.83	43.4	11.4	0.010	0.014	5.92	24.6	0.76		
EI-Wox-2-T7	17831	4372	160	10263	132895	0.92	<LQ	949	745	1.31	2.48	0.16	<LQ	8.44	0.14	0.98	298	9.14	0.013	0.006	2.49	196	0.15		
EI-Wox-2-T28	18330	1933	166	3597	48634	2.31	<LQ	105	117	0.54	2.74	2.14	<LQ	4.37	0.15	1.20	121	17.4	0.001	0.011	7.51	65.0	0.36		
EI-WAnox-1-T1	14865	660	185	1833	16236	2.25	1.36	108	328	0.39	2.69	1.18	<LQ	13.1	0.36	0.68	38.3	12.2	0.005	0.013	2.18	15.4	1.09		
EI-WAnox-1-T7	15725	1981	142	2539	51698	1.13	1.77	395	1128	0.58	2.75	1.91	<LQ	18.1	0.16	0.85	120	13.4	<LQ	0.011	0.78	46.4	0.15		
EI-WAnox-1-T28	18853	5350	150	3134	130921	0.68	1.61	1040	4198	0.93	2.51	2.01	2.32	23.1	0.15	1.17	279	15.5	0.002	0.010	0.53	78.1	0.05		
EI-WAnox-T210	25621	5616	40.7	ND	92354	0.79	10.3	186	392	0.93	15.3	0.53	4.64	17.6	0.06	0.43	168	15.6	3.86	0.010	0.87	36.8	0.37		
EI-FhSbox-1-T1	16733	3902	183	5500	89420	0.51	<LQ	416	35.0	0.44	1.41	0.08	<LQ	0.55	0.16	2.49	212	0.35	0.002	0.004	7.69	121	0.07		
EI-FhSbox-1-T7	18241	6043	185	6414	170774	0.01	<LQ	844	1382	0.66	1.61	0.13	<LQ	0.42	0.06	3.27	296	0.31	0.001	0.005	8.63	175	0.00		
EI-FhSbox-1-T28	19254	2943	191	5255	42596	0.07	<LQ	78.7	76.7	0.12	1.18	1.57	<LQ	1.09	0.03	2.40	142	0.74	<LQ	0.005	4.96	79.9	0.04		
EI-FhSbox-T210	57974	6160	59.9	ND	91503	0.10	11.2	1.7	111	0.49	15.8	5.91	2.83	0.26	0.12	0.98	190	1.65	7.64	0.012	48.1	52.3	0.21		
EI-FhSbox-2-T1	16246	3735	172	5547	100326	0.51	<LQ	407	33.6	0.43	1.33	0.82	<LQ	0.54	0.22	2.46	201	0.36	0.000	0.004	7.43	112	0.06		
EI-FhSbox-2-T7	17585	5942	180	6247	171679	0.02	<LQ	775	851	0.63	1.51	<LQ	<LQ	0.45	0.06	3.24	293	0.34	<LQ	0.002	9.20	179	<LQ		
EI-FhSbox-2-T28	22353	5058	195	6314	86458	0.07	<LQ	176	64.8	0.15	1.44	1.62	<LQ	1.16	0.05	2.98	253	0.83	<LQ	0.004	4.51	135	0.01		
EI-FhSbAnox-1-T1	17343	3710	172	4700	95678	0.23	1.44	570	1254	0.76	2.21	0.14	<LQ	0.49	0.25	1.62	194	0.37	0.001	0.004	7.88	85.0	0.04		
EI-FhSbAnox-1-T7	20780	7899	178	7372	237420	0.07	1.61	1293	8611	1.16	2.00	1.90	<LQ	0.52	0.05	3.72	452	0.31	<LQ	0.006	5.70	210	0.04		
EI-FhSbAnox-1-T28	22439	11013	185	7150	292234	0.06	3.80	1296	24645	0.53	1.97	1.68	<LQ	1.04	0.07	3.38	581	0.39	0.000	0.004	1.68	231	0.05		
EI-FhSbAnox-T210	309909	126451	282	ND	867159	0.49	106	147	84090	6.69	146	3.90	26.0	20.8	1.36	33.17	2783	14.8	10.6	0.030	94.3	1926	1.47		
EI-FhSbAnox-2-T1	16574	4035	177	4763	99277	0.23	1.44	594	1304	0.73	1.47	0.05	<LQ	0.51	0.25	1.87	206	0.34	0.000	0.003	8.13	88.5	0.02		
EI-FhSbAnox-2-T7	17975	7250	165	6913	239981	0.06	1.47	1380	10511	1.22	1.90	1.44	<LQ	0.38	0.03	3.47	428	0.30	<LQ	0.005	4.38	218	0.01		
EI-FhSbAnox-2-T28	20137	11557	178	7681	338893	0.04	1.42	2031	48127	0.93	1.60	1.47	<LQ	0.85	0.04	3.88	675	0.16	0.000	0.006	1.18	318	0.05		
EI-FhSbSox-1-T1	16406	3746	186	7596	97461	0.44	<LQ	417	40.8	0.46	1.40	0.05	<LQ	0.49	0.20	2.50	199	0.34	0.001	0.003	7.75	114	0.01		
EI-FhSbSox-1-T7	18488	6139	180	6758	182878	0.00	<LQ	930	2776	0.81	1.68	0.01	<LQ	0.43	0.05	3.51	330	0.26	0.005	0.007	7.98	194	0.01		
EI-FhSbSox-2-T7	18996	7120	185	7252	221967	0.03	<LQ	1230	4609	1.39	1.89	0.02	<LQ	0.35	0.07	3.94	414	0.20	0.000	0.004	5.73	265	0.00		
EI-FhSbSOx-1-T28(T210)	54392	6200	37.2	ND	87061	0.06	9.73	1.5	90.6	0.41	13.9	4.99	2.13	0.18	0.20	0.66	189	1.48	1.43	0.014	44.2	47.9	0.10		
EI-DSbOx-1-T1	14300	1017	1997	15136	25573	3.58	<LQ	81.8	19.2	0.30	1.39	0.30	<LQ	6.78	0.36	1.81	64.6	11.9	0.006	0.010	13639	48.5	0.95		
EI-DSbOx-1-T7	17950	4417	169	7278	132656	0.94	<LQ	933	858	1.25	2.61	0.21	<LQ	17.0	0.14	0.61	296	9.83	0.000	0.006	1662	181	0.09		
EI-DSbOx-1-T28	19800	1843	189	7270	43846	3.15	<LQ	48.6	68.9	0.39	3.07	3.81	<LQ	5.65	0.17	1.54	118	19.0	0.000	0.013	1411	73.5	0.29		
EI-DSbOx-T210	53258	2631	45.2	ND	75535	2.44	10.2	1.9	101.2	1.08	16.4	37.2	5.63	2.40	0.78	0.99	169	58.5	7.15	0.057	2443	87.7	0.44		
EI-DSbOx-2-T1	13924	859	1964	5631	21988	3.95	<LQ	66.2	42.3	0.31	1.47	0.07	<LQ	6.48	0.34	1.30	55.6	12.3	<LQ	0.020	13573	33.9	1.23		
EI-DSbOx-2-T7	20079	4433	179	7085	128243	1.10	<LQ	893	612	1.22	2.66	0.20	<LQ	17.8	0.15	0.64	298	10.5	<LQ	0.006	1919	180	0.07		
EI-DSbOx-2-T28	19970	2014	188	6835	48311	3.38	<LQ	81.3	41.4	0.58	3.01	2.33	<LQ	6.49	0.17	1.34	127	20.1	<LQ	0.013	1190	78.0	0.29		
EI-DSbAnox-1-T1	16427	870	1982	3984	17759	2.45	2.67	106	291	0.35	1.87	0.33	<LQ	16.6	0.29	1.13	47.4	12.7	<LQ	0.015	15533	19.9	1.35		
EI-DSbAnox-1-T7	17616	2461	174	6047	60286	1.18	2.32	450	1210	0.68	3.74	1.99	<LQ	36.8	0.18	1.00	153	14.4	0.004	0.012	1088	62.7	0.13		
EI-DSbAnox-1-T28	19794	5248	170	5833	122914	0.80	1.62	983	3514	0.91	3.29	1.67	<LQ	44.9	0.16	1.03	279	16.7	<LQ	0.011	527	84.7	0.77		
EI-DSbAnox-T210	29770	2918	43.1	ND	69119	1.12	11.3	37.0	163	0.61	18.3	0.69	3.83	32.3	0.12	0.20	127	29.7	2.57	0.017	302	28.4	0.44		
EI-DSbAnox-2-T1	15185	871	1809	3882	17526	2.56	2.65	104	286	0.38	1.79	0.26	<LQ	16.9	0.37	1.09	48.0	12.6	<LQ	0.028	14660	19.2	1.06		
EI-DSbAnox-2-T7	17437	2281	168	5229	55495	1.24	1.73	415	1135	0.59	3.15	1.74	<LQ	36.5	0.16	0.98	139	14.2	<LQ	0.012	866	55.6	0.12		
EI-DSbAnox-2-T28	21401	5136	176	5646	123016	0.78	1.72	978	3532	0.88	3.24	1.69	<LQ	44.8	0.17	0.90	278	17.1	0.001	0.011	478	82.7	0.04		
EI-WAnox-2-T1	14986	657	193	1879	15734	2.27	1.25	102	302	0.38	2.75	1.65	<LQ	13.4	0.33	0.69	38.8	12.1	0.004	0.012	2.31	15.5	1.22		
EI-WAnox-2-T7	16508	2468	144	2943	65297	0.95	1.49	438	1059	0.62	2.74	1.68	<LQ	17.2	0.18	1.04	152	13.1	0.001	0.014	0.91	59.6	0.18		
EI-WAnox-2-T28	19655	4886	154	2876	126692	0.76	1.47	902	3210	0.83	2.24	1.45	<LQ												

Tableau A.20 : Concentration en mg.kg⁻¹ après digestions successives au micro-ondes avec acide chloritrique, acide nitrique et phosphorique. Les tubes contenaient beaucoup de résidus après extraction

ech	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Mo	Cd	Sb	Ba
Plaquette FERODO	806	23967	52000	<LD	4980	12697	173	34	804	91479	18.9	20.8	206184	109274	26.8	45.3	19.6	<LD	18.0	<LD	312
Plaquette inconnue	862	23718	14422	550	9768	41165	603	164	1387	325230	55.9	44.2	1716	20712	17.5	1398.8	2.6	6274.5	2.8	19.0	72476
Poussière roue voiture	6419	5207	15028	549	4020	48088	1230	47	5725	393552	29.1	77.4	838	1013	18.9	216.6	6.3	24.6	1.3	14.3	7468
Plaquette TRW	2391	17657	8112	<LD	13758	26954	12022	109	671	86260	16.7	57.3	213033	34629	65.8	774.5	55.4	10.4	5.0	<LD	74350

Tableau A.21 : Concentrations en mg.kg⁻¹ dans les végétaux prélevés dans le bassin de Bréthencourt sens 1

ech	Mg	Al	P	K	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Sb	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Yb	Pb	U
V-DBR-1A10 Racine	988	15599	1183	3425	4969	31.80	932.27	15089	12.96	16.86	25.55	58.98	35.89	0.62	28.22	0.48	8.48	181.70	27.15	79.30	29.85	5.79	1.10	5.16	0.86	1.89	28.07	1.49
V-DBR-1A10 feuille	686	771	985	9030	4981	1.63	434.97	1584	1.12	1.13	8.25	21.89	1.61	0.13	12.38	0.017	0.99	22.90	0.94	2.46	0.87	0.17	0.03	0.15	0.02	0.06	0.72	0.06
V-DBR-1A10 Tige	241	21	841	9513	622	0.03	61.81	23	0.06	0.20	1.28	14.37	0.16	0.02	1.92	<LQ	<LQ	3.04	0.02	0.05	0.02	0.003	0.001	0.003	0.0004	0.001	<LQ	<LQ
V-DBR-1A10 Plumeau	1351	184	2554	8430	3589	0.29	244.84	213	0.14	1.56	19.32	133.83	0.50	0.07	8.47	<LQ	0.14	16.19	0.15	0.35	0.14	0.02	0.005	0.02	0.004	0.01	0.19	0.01
V-SOP-1A10 Racine	677	164	2055	6858	3327	0.32	13.42	108	0.24	0.37	18.70	32.71	0.11	0.006	12.63	0.11	0.042	6.57	0.16	0.37	0.15	0.03	0.005	0.03	0.004	0.01	0.15	0.03
V-SOP-1A10 Feuille	3400	355	5128	24755	17472	0.49	46.69	255	0.26	0.84	28.15	118.24	0.11	0.014	18.48	0.18	0.10	8.69	0.29	0.64	0.26	0.05	0.009	0.04	0.01	0.02	0.31	0.02
V-SOP-1A10 Tige	820	<LD	1869	31314	6719	<LQ	19.97	<LQ	0.11	0.31	18.39	36.81	<LQ	0.005	22.35	0.20	<LQ	10.47	<LQ	0.04	<LQ	<LQ	<LQ	0.003	<LQ	0.001	0.08	<LQ
V-SOP-1A10 Feuille	3400	355	5128	24755	17472	0.49	46.69	255	0.26	0.84	28.15	118.24	0.11	0.01	18.48	0.18	0.10	8.69	0.29	0.64	0.26	0.05	0.009	0.04	0.007	0.02	0.31	0.02
V-FBSI-1A10	2117	13356	2755	8794	10627	21.47	291.68	7127	3.63	9.16	178.20	200.72	4.48	0.45	63.42	0.53	8.47	126.35	12.82	27.36	12.01	2.13	0.39	1.96	0.33	0.80	16.57	0.89
LQ	0.3	1.7	12.9	8.9	3.1	0.003	0.006	0.43	0.002	0.02	0.02	0.08	0.04	0.004	0.02	0.007	0.001	0.028	0.003	0.001	0.001	0.001	0.0002	0.0004	0.00004	0.0004	0.006	0.002

Titre : Sources et processus de transfert de la contamination à l'antimoine issue du trafic routier : étude du continuum route-bassin de rétention

Mots clés : antimoine – bassins de rétention – spéciation – isotopie – pollution – urbain

Résumé : L'augmentation de l'emprise des surfaces urbaines s'accompagne de défis sanitaires et environnementaux. Les changements technologiques associés aux réglementations environnementales ont modifié la nature et l'impact des émissions de particules liées au trafic routier ces dernières décennies. L'antimoine (Sb) est un contaminant émergent en milieu urbain. L'hypothèse qui sous-tend ce travail est que l'émission de Sb par le trafic routier, par exemple *via* l'abrasion des plaquettes de freins, est une source majeure de Sb vers les environnements urbains. En effet, Sb est désormais utilisé dans les alliages de plaquettes de frein en remplacement de l'amiante interdite dans de nombreux pays à la fin des années 1990. Dans ce cadre, ces travaux de doctorat ont pour objet d'étude des bassins de rétention des eaux pluviales routières, parfois végétalisés, qui sont des modèles de milieux récepteurs des contaminations liées au trafic routier, et dont l'étude vise à mieux comprendre les transferts de Sb depuis cette source vers l'environnement. En effet, peu d'informations sont disponibles à l'heure actuelle sur la biogéochimie de l'antimoine dans les environnements de surface tels que les hydrosystèmes urbains. Pour étudier la biogéochimie de Sb le long du continuum route-bassin, trois sites ont été sélectionnés pour ce travail : deux en zone urbanisée et un en zone rurale. Des échantillons de sédiments, de poussières de route et d'eaux de surface ont été prélevés dans des conditions optimales de préservation.

Les sédiments des bassins situés en zones urbaines présentent une signature isotopique du plomb différente des sédiments du système en zone rurale, ce qui permet de dater les sédiments accumulés. Un fort enrichissement en métaux des échantillons par rapport au fond géochimique local est mesuré dans les bassins, notamment pour les contaminants $Sb > Cu \geq Zn > Cd > Pb \geq Cr \geq Ni$. La mesure des isotopes de Sb dans les échantillons a permis de définir une signature isotopique moyenne $\delta^{123}Sb = 0,07 \pm 0,05\%$ pour la source routière. Les contrastes de $\delta^{123}Sb$ mesurés entre les compartiments dissous et sédimentaires semblent prometteurs pour le traçage de réactions biogéochimiques (*i.e.*, faisant intervenir des bactéries) telles que la réduction ou la sulfuration de Sb. Le panel de formes chimiques de Sb mesuré par absorption des rayons X sur le continuum route-bassin de rétention est très large, montrant la très forte réactivité géochimique de ce métalloïde dans ces conditions, avec une prédominance d'espèces Sb(III)-O et Sb(V)-O dans les sédiments à l'air libre et Sb(III)-S et Sb(V)-O sous colonne d'eau. Des expériences d'incubations menées sur des sédiments de bassins montrent que les processus qui contrôlent la spéciation de Sb sont rapides (quelques jours), et sont fortement dépendants du type d'apport (dissous *vs.* particulaire) et du rédox du milieu (conditions oxic/anoxiques). Ces travaux ouvrent la voie à une compréhension fine des processus de transfert de Sb dans les milieux aquatiques urbains, et vers les moyens de lutter contre cette pollution émergente.

Title: Sources and transfer processes of antimony contamination from road traffic: study of the road-stormwater pond continuum

Keywords: antimony – stormwater ponds – speciation – isotopy – pollution – urban

Abstract: Urban surfaces increase comes with health and environmental challenges. Technological changes associated with environmental regulations have modified the nature and impact of road traffic emissions over time. Antimony (Sb) is an emerging contaminant in urban areas. The hypothesis underlying this work is that Sb emission by road traffic, for example, *via* brake pad abrasion, is a major source of Sb to urban environments. Indeed, Sb is now used in brake pad alloys to replace asbestos after its ban in most countries at the end of the 1990s. In this context, the purpose of this PhD work is to study road stormwater retention ponds, some of them being vegetated. These are models of aquatic environments receiving contaminations linked to road traffic. This study aims to better understand Sb transfers from this source to the environment. Indeed, little information is currently available on antimony in urban surface environments such as urban hydrosystems. To study the biogeochemistry of Sb along the road-pond continuum, three sites were selected: two sites are located in urban areas and one in a rural area. Sediment, road dust, and surface water samples were collected under optimal preservation conditions.

Sediments from the urban systems have a different lead isotopic signature compared to rural system sediments, which indicates the age of the accumulated sediments.

A strong enrichment of the samples compared to the local geochemical background is measured for metals, in particular for $Sb > Cu \geq Zn > Cd > Pb \geq Cr \geq Ni$. Sb isotopes measurements in the samples made it possible to define an average isotopic signature $\delta^{123}Sb = 0.07 \pm 0.05\%$ for the road source. Contrasts of $\delta^{123}Sb$ measured in dissolved and sedimentary compartments is promising for tracing biogeochemical reactions (*i.e.*, involving bacteria) such as Sb reduction or sulfuration. Sb chemical forms panel measured by X-ray absorption on the road-retention pond continuum is very diverse, showing the very strong geochemical reactivity of Sb under these conditions, with a predominance of Sb(III)-O species and Sb(V)-O in air exposed sediments and Sb(III)-S and Sb(V)-O under the water column. Incubation experiments carried out on pond sediments show that the processes that control Sb speciation are fast (a few days), are highly dependent on the Sb spike form (dissolved *vs.* particulate) and the medium redox (oxic/anoxic conditions). This work opens the way to a detailed understanding of Sb transfer processes in urban aquatic environments, and to solutions to address this emerging pollution.