

# **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**

Maëva Philippe<sup>1,2</sup>, Pierre Le Pape<sup>2</sup>, Claire Da Costa<sup>5</sup>, Yannick Colin<sup>5</sup>, Thierry Berthe<sup>5,6</sup>, Gautier Landrot<sup>3</sup>,  
Eléonore Resongles<sup>4</sup>, Corinne Casiot-Marouani<sup>4</sup>, Rémi Freydier<sup>4</sup>, Camille Baya<sup>2</sup>, Louise Bordier<sup>1</sup>, Sophie  
Ayrault<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup> Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC)  
UMR 7590, CNRS-Sorbonne Université – MNHN – IRD, 4 place Jussieu, 75252 Paris  
Cedex 05

<sup>3</sup> Synchrotron SOLEIL, L'Orme Merisiers, F-91190 St Aubin (France)

<sup>4</sup> HydroSciences Montpellier, Univ Montpellier, CNRS, IRD, Montpellier, France

<sup>5</sup> UMR CNRS, M2C, Normandie Université, 76821 Rouen, France

<sup>6</sup> UMR CNRS METIS, Sorbonne Université

\* [sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr](mailto:sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr)

## **Résumé**

*Cette action vise à étudier le cycle environnemental de l'antimoine (Sb), un contaminant urbain émergent. Après de premiers travaux centrés sur la caractérisation des sources urbaines de Sb et des bassins de rétention autoroutiers où il se concentre, la seconde année des travaux a permis d'approfondir les données sur les différents systèmes étudiés et de mieux caractériser la source routière d'antimoine. Les études bibliographiques ont révélé des changements récents de composition des plaquettes de freins, dont la suppression de Sb par certains constructeurs. La composition isotopique du plomb et les facteurs d'enrichissement nous ont permis de proposer 3 typologies différentes de bassin : semi-urbaine récente, semi-urbaine ancienne, et rurale récente. Les facteurs d'enrichissement montrent que l'antimoine est l'un des éléments les plus enrichis dans les bassins de rétention routiers. Les analyses d'absorption des rayons X au seuil K de l'antimoine nous ont permis de mettre en évidence des différences de spéciation entre les échantillons prélevés sous eau dans les bassins (espèces Sb(III)-S et Sb(V)-O) et ceux prélevés en bord de route (espèces Sb(III)-O et Sb(V)-O). Les données d'absorption des rayons X ont également permis de confirmer que les oxyhydroxydes de fer sont les phases porteuses de l'antimoine. Les premières études des gènes bactériens ont permis de détecter la présence de gènes potentiellement impliqués dans l'oxydation et la réduction de l'antimoine (aioAB et arrAB). Des gènes de résistance (arsB et acr3) ont également été détectés, suggérant la présence de microorganismes résistants à Sb et As (arsenic).*

## **Points clefs**

- ✓ Les bassins urbains plus contaminés que le bassin rural ce qui conduit à une signature isotopique différente, Sb restant l'élément étudié le plus enrichi dans les 2 conditions
- ✓ Les oxyhydroxydes de fer sont les phases porteuses principales de Sb dans nos systèmes. Des différences d'état d'oxydation et de ligands existent sur le continuum route-bassin
- ✓ Communautés microbiennes : processus d'oxydation de l'Sb potentiellement possible dans tout le bassin RR et processus de réduction favorisé en anoxie

## **Abstract**

The aim of this action is to study the environmental cycle of antimony (Sb), an emerging urban contaminant. The second year consisted in deepening the data available for each system studied and to better characterize antimony road source. Literature studies have revealed recent changes brake pads composition, including the removal of Sb by some manufacturers. The isotopic composition of lead and the enrichment factors have enabled us to propose 3 different types of basin: recent semi-urban, old semi-urban and recent rural. The enrichment factors show that antimony is one of the most enriched elements in road retention ponds. The X-ray absorption analyzes at the Antimony K-edge allowed us to highlight differences in speciation between the underwater samples (species Sb (III) -S and Sb (V) -O) and those collected on the roadside (species Sb (III) -O and Sb (V) -O). X-ray absorption data also confirmed that iron oxyhydroxides are antimony carrier phases. The first studies of bacterial genes have detected the presence of genes potentially involved in the oxidation and reduction of antimony (aioAB and arrAB). Resistance genes (arsB and acr3) have also been detected suggesting the presence of microorganisms resistant to Sb and As.

## **Key points**

- ✓ Urban ponds are more contaminated than rural ponds resulting in different isotopic signatures, Sb remaining the most enriched element studied under both conditions
- ✓ Iron oxyhydroxides are the main Sb carrier phases in our systems. Differences in oxidation state and ligands exist on the road-basin continuum
- ✓ Microbial communities: oxidation of Sb (aioA) seems to be able to be performed in the entire pond and reduction processes would be promoted in more reduced sediments.

## Introduction

Cette action vise à retracer la trajectoire de l'antimoine, un contaminant métalloïde dont la géochimie est globalement peu connue en milieu urbain (Filella et al., 2009), dans un continuum route - bassin de rétention des eaux pluviales routières. Ce rapport fait suite au rapport publié en 2020 (Philippe et al., 2020).

L'antimoine est principalement utilisé pour ses propriétés ignifuges comme retardateur de flamme (Alaee et al., 2003), dans certaines matières plastiques (Filella et al., 2019), comme durcisseur du plomb dans les munitions militaires et batteries (Ackermann et al., 2009; Dupont et al., 2016), comme pigment dans les peintures (Turner and Filella, 2020), mais aussi en remplacement de l'amiante dans les lubrifiants de plaquettes de freins (Von Uexküll et al., 2005; Thorpe and Harrison, 2008). Du fait de ses usages, les sources principales de rejet dans l'environnement urbain sont l'incinération des déchets (Tian et al., 2014) et le trafic routier (Hjortenkrans et al., 2006). Selon une étude récente, les émissions issues de l'incinération des déchets domestiques représentaient moins de 10 % des émissions mondiales en Sb en 2012 contre plus de 60 % pour la source routière (Zhu et al., 2020). Sa faible concentration naturelle (Taylor and McLennan, 1995) ainsi que l'augmentation de sa concentration observée en région parisienne dès 2002 dans l'air (Ayrault et al., 2010), mais aussi dans les matières en suspension des eaux de surface (Le Pape et al., 2012), font de l'antimoine l'un des éléments métalliques en traces (ETM) les plus enrichis dans les environnements urbains par rapport au fond géochimique (Ayrault et al., 2013). A l'échelle mondiale, l'histoire de l'antimoine est étroitement associée à celle du plomb, tous deux émis majoritairement par combustion des énergies fossiles comme dans les centrales électriques au charbon jusque dans les années 1990 (Krachler et al., 2005). La Seine est le premier bassin versant anthropisé où l'émergence de la contamination par l'antimoine a été observée dès le début des années 2000, hors de tout impact minier, et le seul où l'origine urbaine de cette contamination a été démontrée sans ambiguïté (Froger, 2018). Toutefois, bien que certaines sources de Sb soient localement identifiées, il est pour le moment impossible de quantifier la part de ces sources dans le schéma de contamination global.

Des études récentes démontrent que les activités urbaines participent de manière importante aux contaminations en Sb, notamment aux abords des routes (Hjortenkrans et al., 2008; Kadi, 2009). En effet, certaines plaquettes de freins émettent des particules contenant de l'antimoine lors du freinage (Hagino et al., 2016). L'antimoine a de fait été utilisé dans la fabrication des lubrifiants des plaquettes en remplacement de l'amiante interdite en 1997. Cela fut d'ailleurs le cas à l'échelle mondiale entre les années 2000 et 2010. Une nouvelle réglementation parue en 2010 aux Etats-Unis (EPA : *Copper-Free Brake Initiative*) visant à réduire l'impact des systèmes de freinage vis-à-vis de l'émission en cuivre dans l'environnement cible également l'utilisation du nickel, du zinc et de l'antimoine comme contaminants associés dans les plaquettes de freins. Cette réglementation a engendré un changement complet de technologie chez les fabricants, avec la suppression totale du cuivre et de l'antimoine pour l'usage « plaquette de frein » aux États-Unis. Cette réglementation n'a pas seulement impacté le marché américain, mais aussi le marché indien (Sethupathi et al., 2021) et l'Europe, où la suppression du cuivre et de l'antimoine semble aussi appliquée par les grands fournisseurs de plaquettes de freins (Von Uexküll et al., 2005). Néanmoins, nos recherches indiquent que certaines marques proposent toujours des plaquettes de freins contenant de l'antimoine, dans la mesure où leur utilisation n'est pas interdite en Europe. Il est donc possible que le pic d'émission en antimoine dû aux systèmes de freinage ait déjà été atteint et que la contribution de la contamination en Sb liée à cette source soit pour partie héritée en milieu urbain. Toutefois, des concentrations non négligeables en Sb sont toujours mesurables en milieu urbain, notamment en bord de route (Dousova et al., 2020) et en zone urbaine (Le Pape et al., 2012; Froger et al., 2018; Kasimov et al., 2020), posant la question de la source actuelle de cet élément liée au trafic routier.

Dans ce projet de recherche, et en nous basant sur nos études précédentes, nous faisons l'hypothèse d'une contamination importante des sols urbains par Sb du fait du lessivage des poussières de routes ou « RDS » (*Road Dust Sediment*). En effet, lors d'épisodes pluvieux, ces poussières sont lessivées et transportées vers des bassins de rétention des eaux routières qui deviennent donc des systèmes accumulateurs. Ces bassins, plus ou moins aménagés et végétalisés, représentent donc un bon modèle de système naturel permettant d'étudier la dynamique des émissions anthropiques de l'antimoine en contexte routier dans des conditions comparables au milieu naturel des rivières.

La seconde année du projet a visé à compléter le jeu de données présenté dans le rapport de 2020, à comparer les contaminations en fonction du type de surface drainée (urbaine ou rurale) et de l'âge des bassins

(récent ou ancien). Une action visant à approfondir nos connaissances des gènes bactériens impliqués dans les changements de spéciation de l'antimoine vient également nourrir les travaux de cette seconde année.

## 1. Sites d'étude et prélèvements

### 1.1. Les sites

Initialement, trois sites d'études localisés en Île-de-France entre l'Essonne et les Yvelines ont été sélectionnés pour étudier la dynamique de la contamination en Sb. Ils sont situés dans le bassin de l'Orge, dont les études précédentes nous ont permis d'avoir une bonne connaissance de l'occupation des sols, de la géologie, de la dynamique spatiale et temporelle des contaminations d'origine anthropique (*e.g.* métaux et HAP), et des acteurs locaux. Les trois sites de bassins de rétention sont différents par la nature et l'emprise des zones sur lesquelles les eaux de ruissellement sont drainées (urbaine + routière, majoritairement routière ou 100 % routière) mais également par leur conception (bassin de décantation, bassin de filtration, ou bassin en bache polyéthylène) et leur âge. Tous se trouvent sur des tronçons routiers à forte densité journalière de véhicules (Tableau 1). La présence de radars de vitesse est à noter, car elle induit des freinages et donc une potentielle émission d'antimoine de la source plaquettes de freins. Dans ce document, nous désignerons les sites par rapport à leur zone d'emprise et leur âge. Ainsi, nous différencions 3 systèmes : semi-urbain récent (SUR), semi-urbain ancien (SUO) et rural récent (RR).

*Tableau 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 ?
<b>Semi-urbain, récent (SUR)</b>	Bassin N118	Décantation	Nationale	Routières + urbaines	54 187	Oui
<b>Semi-urbain, ancien (SUO)</b>	Bassin A N104	Décantation	Nationale	Routières	56 595	Oui
<b>Rural, récent (RR)</b>	Bassins Autoroute	Décantation + filtration	Autoroute	Routières	42 225	Non

### 1.2. Prélèvements

De nombreux échantillons de sédiments et d'eaux (fraction dissoute et matières en suspension (MES)) ont été prélevés lors des 5 campagnes de prélèvement effectuées en 2020. Le Tableau 1 résume les échantillons dont les analyses figurent dans ce rapport.

Les sédiments prélevés sous eau ont été rapidement séchés et stockés en milieu anoxique (boîte à gants sous N<sub>2</sub>, <5 ppm O<sub>2</sub>) pour éviter les changements de formes chimiques de l'antimoine et autres éléments redox actifs du fait de l'oxydation. La fraction dissoute des échantillons d'eau a été filtrée à 0,22 µm (filtres PES) et acidifiée à l'acide nitrique (0,5 N) directement sur site pour empêcher la précipitation post-filtration d'oxyhydroxydes de fer. La fraction particulaire a été obtenue par filtration au laboratoire des eaux prélevées sur site (~2 L) sans acidification préalable sur tissu quartz.

*Tableau 1. Echantillons sélectionnés dans ce rapport pour l'analyse des données. Les échantillons au préfixe S- sont des sédiments, P- des MES, W- des fractions dissoutes, M- une boue (sol humide). Les RDS sont des sédiments/poussières de route récoltés juste au bord de la bande de roulement. Les échantillons CD sont des poussières formant des croûtes (C) sèches prélevées sur des descentes tuilées (D) reliant la route et les bassins*

SUO	SUR		RR	
CDCA-104	RDS-118	P-W-118	S-DBOS-1A10	P-DBM-1A10
M-LDB-104	S-B1-118	P-B1-118	S-SOP-1A10	P-DBSI-1A10
RDSA-104	S-B2I-118	P-B2O-118	S-DBM-1A10	P-DBO-2A10
RDSB-104	S-B2O-118	P-B3I-118	S-DBPI-1A10	P-DBFO-2A10
S-B-104	S-B3I-118	P-P-118	S-FBPO-1A10	P-DBP-2A10
S-CDA-104	S-B3O-118	P-B2I-118	S-DBI-1A10	P-DBFP-2A10
CDCB-104	S-F1-2-118	P-B3O-118	CD2-1A10	W-DBM-1A10
P-B-104	S-P-118	W-W-118	S-FBSI-1A10	W-DBSI-1A10
W-B-104	S-CB3-0_3-118	W-B1-118	S-DBSI-1A10	W-DBO-2A10
	S-W-118	W-B2O-118	S-FBPI-1A10	W-DBFO-2A10
		W-B3I-118	CSD-1A10	W-DBP-2A10
		W-W-118	CDCO-2A10	W-DBFP-2A10
		W-B2I-118	S-DBFO-2A10	W-DBSO-1A10
		W-B3O-118	S-FBFO-2A10	
			S-FBP-2A10	

**Semi-urbain récent (SUR) :** sur le site d'Orsay, nous avons prélevé des échantillons d'eau et de sédiments et des poussières de routes sur les montants d'un portail exposé aux projections routières (à environ 2 m du bord de la route). Ces poussières seront considérées comme RDS (*Road Dust Sediment*) dans la suite de l'étude. Pour chaque bassin, nous avons, lorsque c'était possible, prélevé des sédiments et des eaux brutes en entrée et en sortie des systèmes de bassin en suivant le chemin hydrologique apparent. Tous les sites de prélèvement sont indiqués dans la Figure 1. La température et le pH ont été mesurés au laboratoire le jour du prélèvement.

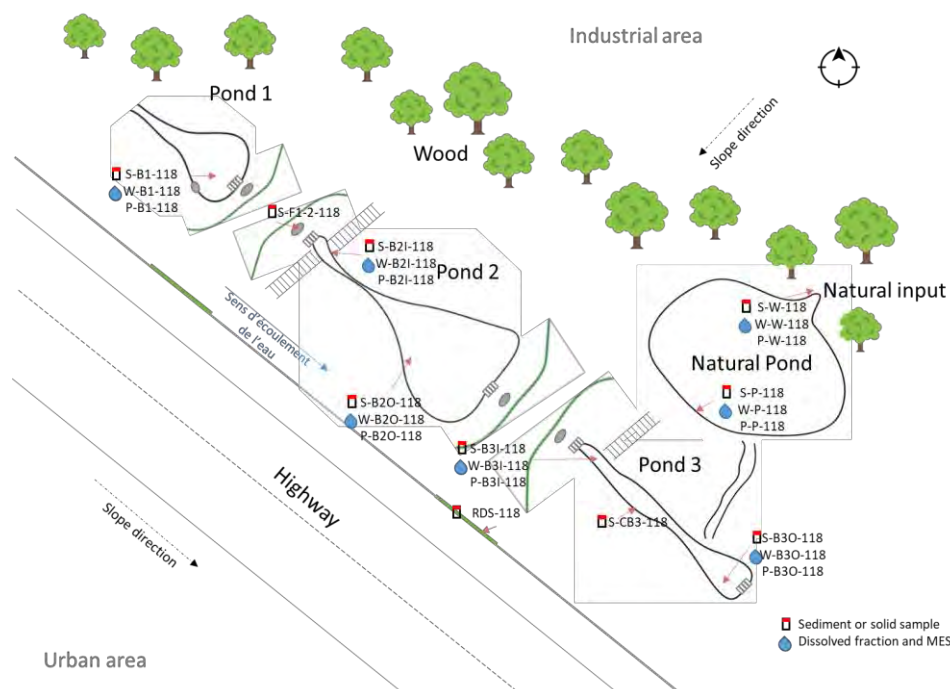


Figure 1. Emplacement des différents échantillons prélevés dans le bassin SUR

**Semi-urbain ancien (SUO) :** le site de Marcoussis A (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) a été curé avant le prélèvement. Un échantillon de sédiment a été prélevé dans le bassin au pied de la descente tuilée, en faisant l'hypothèse que ce point a pu recevoir des particules représentatives du matériel charrié par le ruissellement sur la chaussée routière. Un échantillon de type RDS a été prélevé en bord de route ainsi qu'une « croûte » grattée sur la descente tuilée. Les lieux de prélèvement sont représentés sur la **Erreur ! Source du**

**renvoi introuvable..** Sur le site de Marcoussis B, nous avons prélevé des sédiments à différents points nous permettant de suivre l'antimoine depuis la route jusqu'au bassin (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) : croûte descente tuilée (CDCB-104), RDS (RDSB-104), boue fossé (M-LDB-104) et sédiment bassin B (S-B-104).

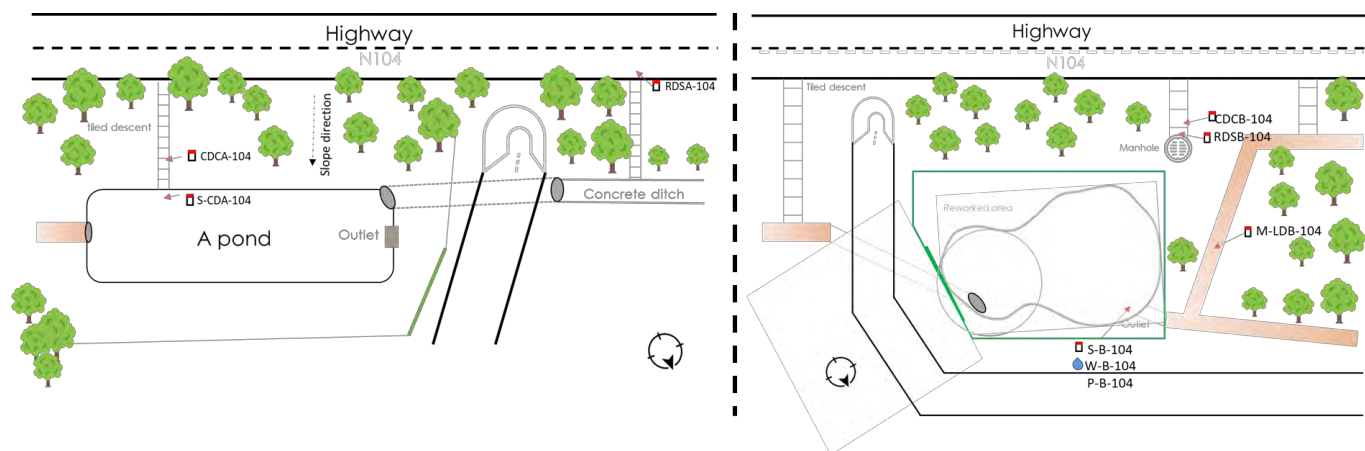


Figure 2. Emplacement des différents prélèvements effectués dans le bassin SUO. A gauche, Marcoussis A et à droite, Marcoussis B

**Rural récent (RR)** : le site RR de Bréthencourt a été prélevé en deux temps. Les deux bassins sont représentés dans la Figure 3. Le bassin le plus au nord (sens 2, Orléans - Paris) a été échantillonné en mars 2020 lors de la première année de thèse et le plus au sud (sens 1, Paris - Orléans) en septembre 2020. Dans le sens 2, nous avons prélevé des sédiments ainsi que les fractions particulaire et dissoutes des eaux de surface aux points DBO et DBFO, des sédiments aux points FBFO et FBP et la fraction dissoute et particulaire des eaux aux points DBP et DBFP. La Figure 3 représente l'emplacement des différents prélèvements. Dans le sens 1, des sédiments et des eaux de surface (pour la fraction dissoute et particulaire) ont été prélevés dans le bassin de décantation, le bassin de filtration, les déversoirs et sur les couloirs bétonnés (Figure 3).

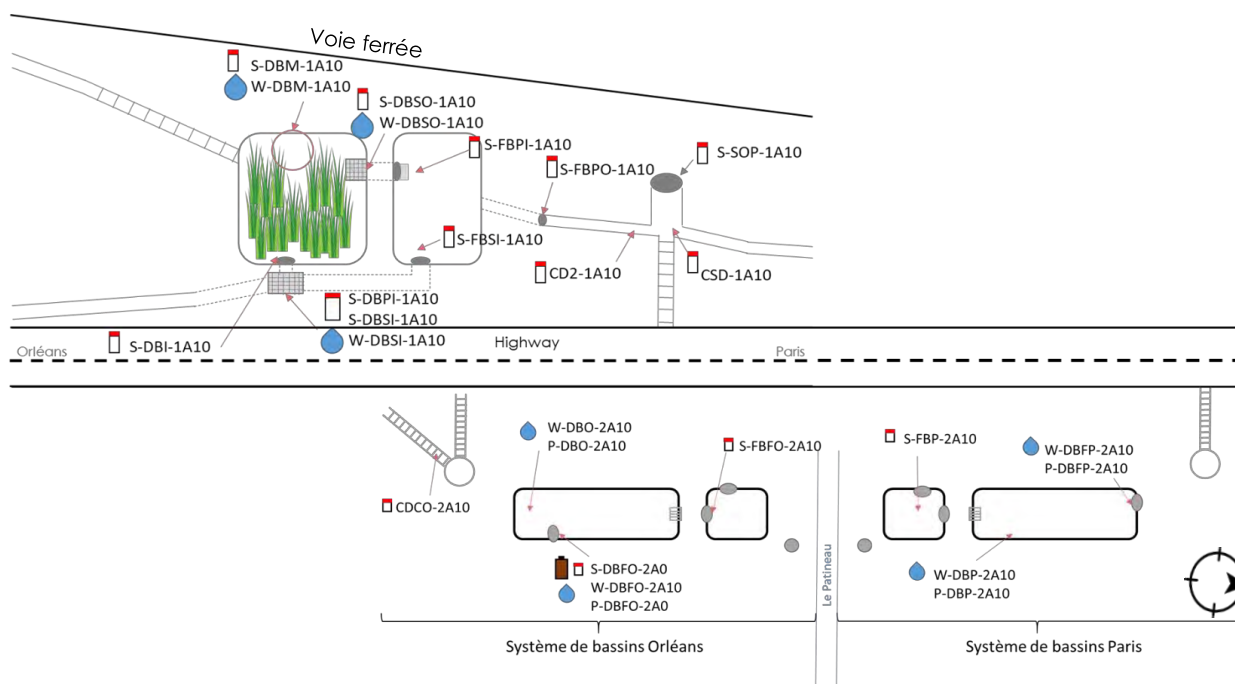


Figure 3. Emplacement des différents échantillons prélevés dans le bassin RR. En haut de l'image, le sens 1 et en bas, le sens 2

## **2. Méthodes d'analyse des échantillons collectés dans les bassins de rétention des eaux routières**

### **2.1. Concentrations en éléments traces métalliques et majeurs, isotopes du plomb**

Les concentrations élémentaires dans les échantillons solides et liquides sont mesurées par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif triple quadropole (ICP-MS) pour déterminer leur composition chimique. L'ICP-MS est basée sur le couplage d'un spectromètre de masse avec une torche à plasma induit permettant d'ioniser l'échantillon initialement présent sous forme liquide, puis de séparer selon leur masse les éléments chimiques le composant. Cela implique une mise en solution de l'échantillon en amont par une minéralisation totale des matériaux solides par attaque acide ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCL}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$ ) (Le Pape et al., 2012) et filtration pour les eaux. Elle nous permet de doser l'antimoine à des concentrations inférieures au  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans les eaux et au  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  dans les solides.

Les signatures isotopiques du plomb (ratios de différents isotopes), également mesurées par ICP-MS dans les échantillons dont la concentration en plomb est supérieure à  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , nous permettent de répertorier les différentes sources de plomb dans nos échantillons grâce à la connaissance de valeurs de référence (routières, naturelles, incinérateurs).

### **2.2. Analyse de la signature isotopique de l'antimoine**

Les différents échantillons ont été minéralisés par attaque acide, et les solutions de minéralisation ont ensuite été purifiées sur cartouches TSP (*thiol-functionalized mesoporous silica powder*) afin de séparer l'antimoine des autres espèces chimiques et de le concentrer (Sb est faiblement concentré dans certains de nos échantillons) (Ferrari et al., 2021). Les échantillons ont ensuite été analysés par HG-MC-ICP-MS (génération d'hydrures couplée à un spectromètre de masse à plasma inductif et à multicollecion) sur la plateforme AETE-ISO (OSU OREME, Université de Montpellier).

### **2.3. Minéralogie des phases porteuses de métaux : Analyses MEB-EDX**

Les données MEB-EDX (microscopie à balayage associée à la microanalyse) ont été collectées en utilisant un microscope électronique GEMINI ZEISS<sup>TM</sup> Ultra55 avec canon à émission de champ équipé d'un détecteur Si-drift Bruker<sup>TM</sup>. L'analyse au MEB nous permet d'observer à l'échelle micrométrique les phases minérales constitutives de nos échantillons, et en particulier les phases porteuses de l'antimoine lorsque celui-ci est présent en concentrations suffisamment élevées (typiquement  $>1\%$  en masse dans la particule analysée). Pour procéder aux observations, les échantillons ont été pris en résine sans broyage préalable pour ne pas dénaturer la structure initiale des agrégats. Les plots ont ensuite été polis et métallisés au carbone avant observation.

### **2.4. Détermination des formes d'antimoine dans le continuum route – bassin de rétention : Absorption des rayons X au seuil K de Sb**

Une sélection d'échantillons solides a été analysée par spectroscopie XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structures*) au seuil K de l'antimoine sur rayonnement synchrotron sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL. Ces analyses permettent 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). Ces informations apportent des précisions sur les processus biogéochimiques contrôlant la distribution et la mobilité potentielle de Sb dans nos échantillons.

## 2.5. Détection et quantification de gènes bactériens impliqués dans l'oxydation ou réduction de l'antimoine

Les gènes bactériens impliqués dans les mécanismes d'oxydation ou de réduction de l'antimoine ont été recherchés dans sept échantillons prélevés dans le bassin rural récent de Bréthencourt (RR, sens 1) (*i.e.*, S-DBSI-1A10, S-DBPI-1A10, S-DBI-1A10, S-DBM-1A10, S-DBSO-1A10, S-FBPI-1A10 et S-SOP-1A10). Les extractions d'ADN ont été réalisées en triplicat à partir de 250 mg de sédiments à l'aide du kit PowerSoil DNA extraction (Qiagen).

La concentration et la pureté des ADN extraits ont été déterminées par spectrophotométrie (Nanodrop<sup>TM</sup> 2000/2000c). Au total, quatre gènes ont été sélectionnés et recherchés dans les sédiments à l'aide des amorces détaillées dans le Tableau 3. Les gènes *anoA* et *anrA* codent respectivement pour une antimonite oxydase cytoplasmique (Li et al., 2015) et une antimonate réductase (Abin and Hollibaugh, 2018) et sont donc directement impliqués dans le cycle d'oxydoréduction de l'antimoine.

Les gènes *aioAB* et *arrAB*, codent respectivement une arsénite oxydase périplasmique et une arsénate réductase, mais ont également été démontrés comme intervenant dans l'oxydation et la réduction de l'antimoine (Wang et al., 2015, 2020; Li et al., 2015; Nguyen et al., 2017). Les gènes dont la présence a été confirmée dans les sédiments de Bréthencourt ont été ensuite quantifiés par PCR quantitative (qPCR). Afin de pouvoir comparer l'abondance de ces marqueurs au sein des différents échantillons, la concentration des gènes cibles a été normalisée par la concentration du gène codant la sous unité ribosomique 16S (amorces 63F/BU16S4). En parallèle, deux autres marqueurs bactériens (*arsB* et *acr3*, Tableau 3) ont été recherchés dans les sédiments du bassin rural récent de Bréthencourt (RR, sens 1). Ces gènes codent des pompes à efflux impliquées dans les mécanismes de résistance des bactéries à la contamination en antimoine et arsenic (Meng et al., 2004; Achour et al., 2007).

Tableau 3. Amorces utilisées pour la détection et la quantification de gènes bactériens impliqués dans la spéciation et la résistance à l'antimoine

	Gènes cibles	Références
Réduction	<i>anrA</i> (antimonate reductase)	(Abin and Hollibaugh, 2018)
	<i>arrA</i> (arsenate/ antimonate reductase)	(Mirza et al., 2017)
Oxydation	<i>anoA</i> (antimonite oxydase)	(Li et al., 2015; J. Wang et al., 2019)
	<i>aioA</i> (arsenite/ antimonite oxydase)	(Quéméneur et al., 2010)
Pompe à efflux	<i>arsB</i> (transporteur ATPase, As(III)/Sb(III))	(Achour et al., 2007)
	<i>acr3</i> (transporteur ATPase, As(III)/Sb(III))	(Achour et al., 2007)



### 3. Résultats

#### 3.1. Différences notables entre bassins semi-urbains et rural routier : facteurs d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement (FE) est fréquemment utilisé pour déterminer le niveau de pollution (notamment métallique) des échantillons de solides. Il se calcule comme suit :

$$FE = \frac{X_{ech}/Al_{ech}}{X_{FG}/Al_{FG}}$$

Avec  $X_{ech}$  et  $X_{FG}$  les concentrations de l'élément considéré dans l'échantillon et sa valeur de fond géochimique (FG), et  $Al_{ech}$  et  $Al_{FG}$  concentrations en aluminium dans l'échantillon et dans le fond géochimique. Selon les classifications usuelles, si  $FE < 2$ , l'élément n'est pas considéré comme enrichi par rapport au fond géochimique, tandis qu'un FE entre 2 et 5 indique un enrichissement modéré, un FE entre 5 et 20 correspond à un enrichissement significatif, un FE entre 20 et 40 à un enrichissement très fort et un FE  $>50$  est qualifié d'extrêmement élevé.

Les facteurs d'enrichissement en cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc ont été calculés en plus de ceux de l'antimoine, car ces éléments sont également utilisés dans l'industrie automobile sur des pièces d'usure des infrastructures routières ou véhicules (Figure 4), ils peuvent donc être émis par le trafic routier.

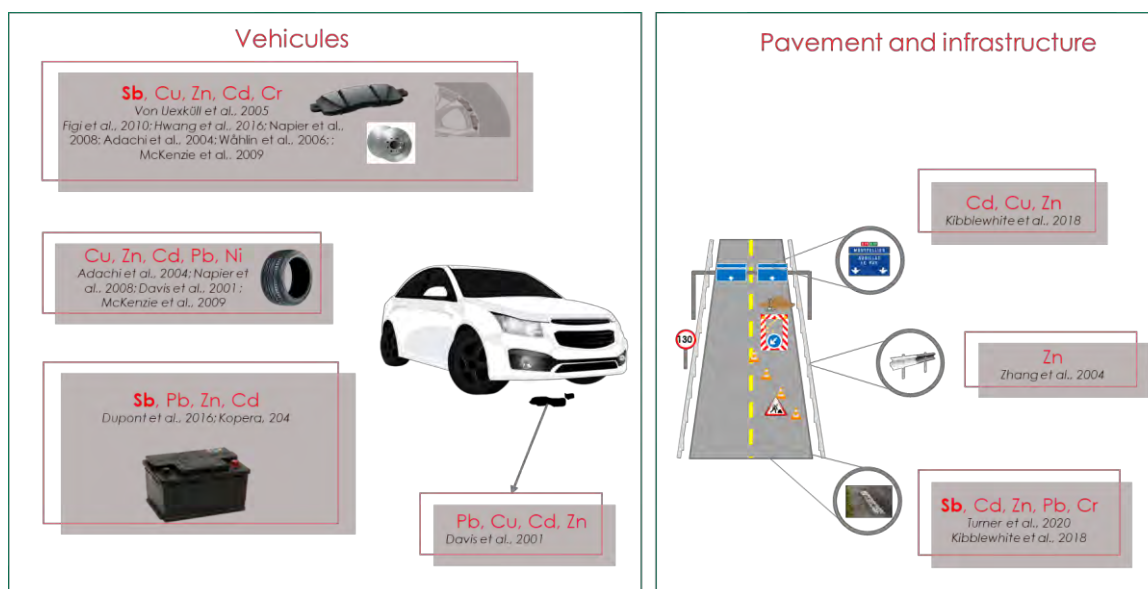


Figure 4. Principaux éléments des véhicules et des infrastructures routières contenant de l'antimoine, du cuivre, du zinc, du cadmium, du chrome, du nickel et du plomb.

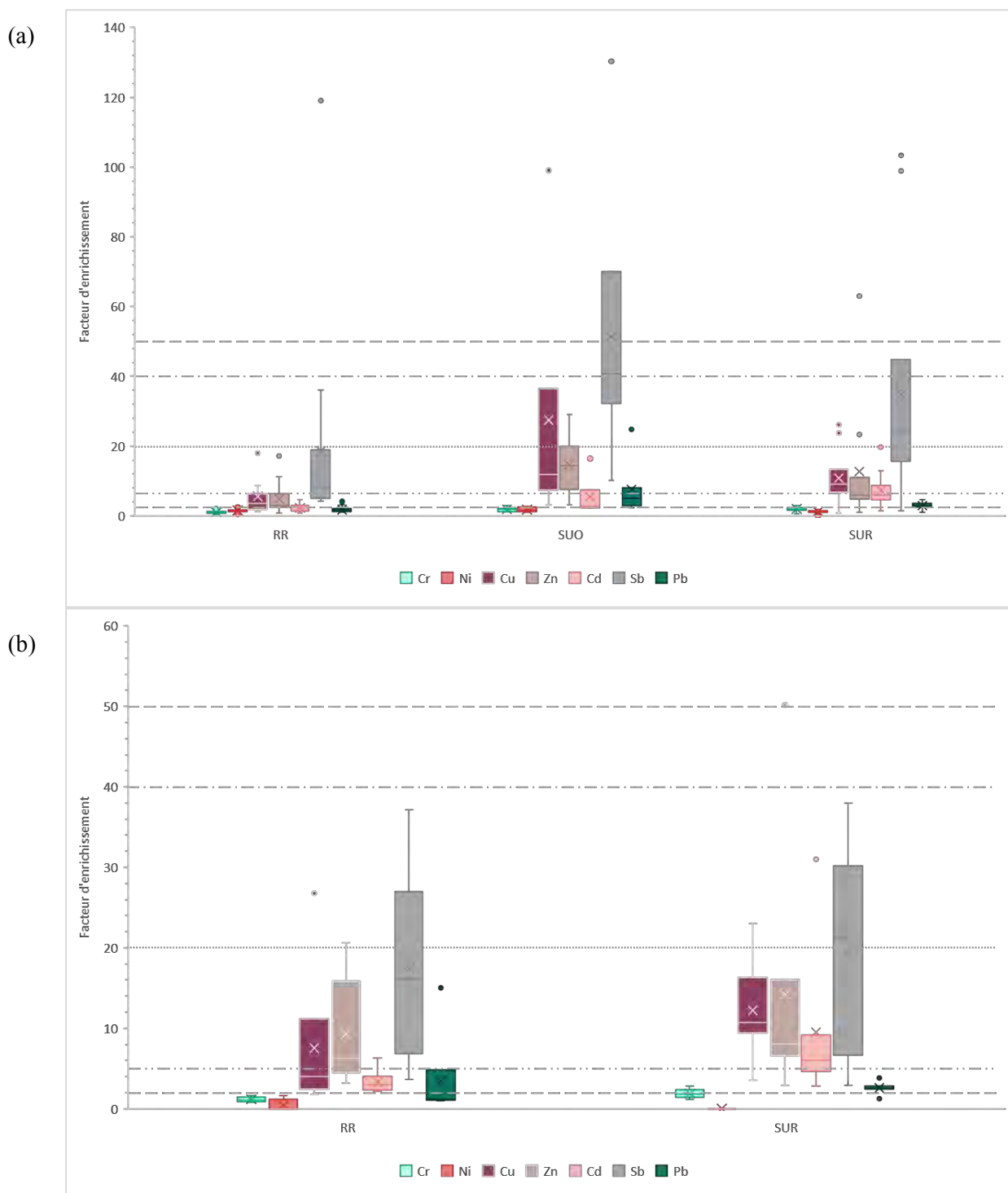


Figure 5. Facteurs d'enrichissement normalisés à l'aluminium (a) des échantillons de sédiments et (b) des MES échantillonnées dans les bassins RR, SUR et SUO par rapport au fond géochimique local : Fond géochimique de la rivière Orge pour Sb (Antimoine) et Seine pour le Cd (Cadmium), Cr (Chrome), Cu (Cuivre), Ni (Nickel), Pb (Plomb) et Zn (Zinc). (Froger et al., 2018 pour Sb, Thévenot et al., 2007 pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn)

En se référant à la Figure (a) représentant les FE dans les sédiments, on observe que le site semi-urbain ancien (SUO) présente les FE les plus élevés, suivi par les sites semi-urbains récent (SUR) et le site rural récent (RR) pour tous les éléments sauf pour Cd. Cu et Zn présentent des facteurs d'enrichissement modérés à significatifs pour les trois bassins. Pb montre un enrichissement modéré alors que Ni et Cr ont des

enrichissements inférieurs à 2. L'antimoine est clairement l'élément le plus enrichi des sept métaux et métalloïdes étudiés dans la majorité des échantillons de sédiments avec des valeurs extrêmes, représentées par le point sur le graphique, supérieures à celles des autres éléments. Contrairement aux différences observées entre les sédiments de RR, beaucoup moins enrichis que ceux de SUR, les MES (Figure (b)) des deux systèmes présentent des FE comparables en Sb et Zn. Le système RR présente des FE plus bas que SUR en Cr, Cu et Cd mais plus élevés que SUR en Pb et Ni.

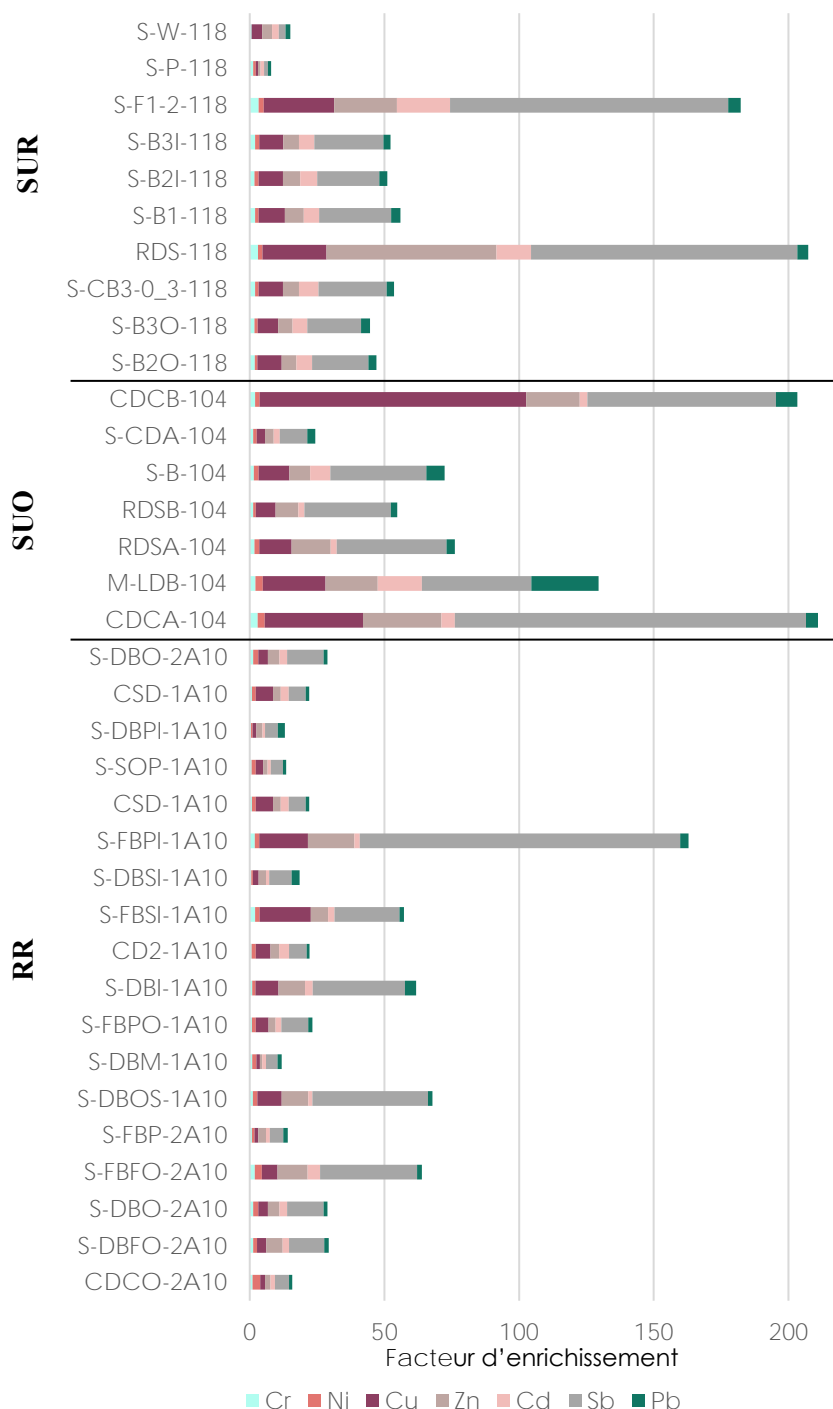


Figure 6. Facteurs d'enrichissement des échantillons normalisés à l'aluminium par rapport au fond géochimique local : Fond géochimique de l'Orge pour le Sb et de la Seine pour le Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. Les données sont représentées sous forme de facteurs d'enrichissement sommés de chaque élément afin de représenter la contamination réelle pour chaque point.

Le cuivre, le zinc et l'antimoine sont connus pour être représentatifs de la pollution routière (Hjortenkrans et al., 2006). En effet, les échantillons « RDSA », « RDS-118 » et « Croûte descente tuilée B » se trouvant tous les trois au plus proche de la route, présentent des facteurs d'enrichissement entre 17 et 100 pour ces éléments, ce qui confirme clairement l'hypothèse d'une origine routière (Figure 6). *A contrario*, les échantillons S-P-118 et S-W-118 prélevés dans le SUR, non alimentés par une source routière, présentent des FE inférieurs à 4 en Cu, Zn et Sb. L'échantillon S-F1-2-118 est un sédiment sec prélevé dans une buse située en hauteur entre le premier et le second bassin, ne se retrouvant *a priori* en eau que lors d'épisodes pluvieux intenses. Nous pouvons faire l'hypothèse que ces sédiments se déposent lors d'événements pluvieux et ont une origine plutôt routière (source principale du bassin 1 du système SUR (Figure 11)). Cet échantillon, essentiellement constitué de particules fines, serait donc potentiellement chargé en particules correspondant à du RDS lessivé, ce qui expliquerait les forts facteurs d'enrichissement. Ces données suggèrent aussi que l'urbanisation tend à augmenter l'enrichissement en Pb, Cu et Zn car ces éléments sont plus enrichis dans les deux bassins semi-urbains. Pour le site RR, il n'est pas exclu que la voie ferrée se trouvant à proximité (Figure 3) puisse participer à la contamination en antimoine (Stančić et al., 2021). Effectivement, bien que le bassin ne draine pas les eaux du réseau ferré, un transport atmosphérique des particules et projections reste possible.

### 3.2. Différences notables entre bassins semi-urbains et rural routier : isotopie du plomb

Les ratios entre isotopes radiogéniques du plomb dans les échantillons de sédiments sont représentés par type de bassin en Figure. Des références correspondant à la signature isotopique de l'essence plombée de 1995, à des fumées d'incinérateurs, à des eaux traitées de stations d'épurations, à la mine de Rio Tinto en Espagne, ainsi que celles des rivières de la Seine et de l'Orge ont été ajoutées au jeu de données.

Mis à part pour deux points se trouvant dans le bassin RR, nous remarquons que la signature isotopique du plomb n'est plus celle des essences plombées, ce qui était le cas jusqu'à l'interdiction de l'utilisation de ces dernières au début des années 2000. Globalement, les signatures des bassins SUO et SUR se rapprochent des signatures mesurées dans les fumées d'incinération et les eaux usées. L'échantillon du système SUR prélevé dans la mare (S-P-118, *a priori* moins exposé au trafic routier) se rapproche de la signature isotopique en Pb des rivières de la Seine et de l'Orge. Les mesures des échantillons des bassins RR se trouvent sur une droite de mélange entre le pôle essence et les sédiments de rivière avec à ses extrêmes S-DBSI-1A10 prélevé à l'entrée du bassin (source 100 % routière) et S-DBM-1A10 prélevé au centre du bassin de décantation.

Les signatures des échantillons en milieu semi-urbain (SUR et SUO) témoignent d'une source liée à la gestion des déchets et donc aux différents usages urbains du plomb, tandis que les échantillons du système rural (RR) portent la signature naturelle attribuée au fond géochimique et celle du plomb dans les carburants. L'influence de cette dernière source peut paraître étonnante étant donné le délai écoulé depuis l'interdiction de l'utilisation des essences plombées il y a plus de 20 ans, mais peut être expliquée par l'existence d'essences plombées utilisées par les poids lourds provenant d'autres pays (par exemple, en Algérie, l'interdiction date seulement d'août 2021) ainsi que par une éventuelle persistance dans les sols autour des grands axes routiers. Une autre explication demandant également à être explorée est la contribution de l'asphalte à la signature isotopique des échantillons S-DBSI-1A10 et S-DBI-1A10 (Jeong et al., 2022). Ces deux échantillons ayant été prélevés dans le déversoir et à l'entrée du bassin, respectivement, ils pourraient être impactés par la contamination en plomb liée aux enrobés routiers. En effet, des morceaux grossiers d'asphaltes ont été observés dans la buse reliant le déversoir et l'entrée du bassin de décantation (Figure 3).

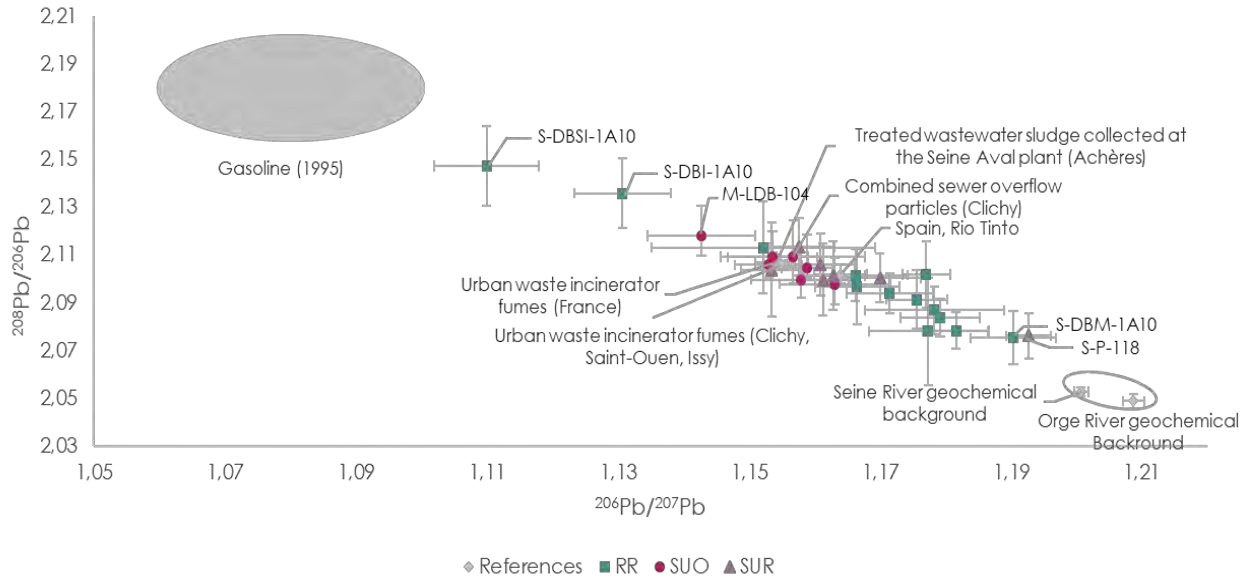


Figure 7. Ratios isotopiques du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs.  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) d'échantillons solides collectés dans les différents systèmes : rural récent (carrés verts), semi-urbain ancien (ronds fushia), semi-urbain récent (triangles violets), références (losanges gris) (Boues traitées de station d'épuration collectées à la station Seine Aval (Achères), Ayrault et al., 2012 - Particules de débordement d'égout unitaire (Clichy), Ayrault et al., 2014 - Fumées d'incinérateurs de déchets urbains (France), Carignan et al., 2005 - Essence (moyenne), Monna et al., 1997 - Espagne, Rio Tinto, Marcoux et al., 1997; Pomies et al., 1998; Alfonso et al., 2001 - Fond géochimique de la Seine, Elbaz et al., 1986 - Fond géochimique de l'Orge, Froger et al., 2018 - Fumées d'incinérateurs de déchets urbains (Clichy, Saint-Ouen, Issy), Widory et al., 2004)

### 3.3. Isotopie de l'antimoine

Les résultats sont exprimés en notation  $\delta^{123}\text{Sb}$  (en ‰) qui représente la déviation entre le rapport isotopique mesuré dans l'échantillon et celui mesuré dans le standard isotopique et qui est calculé suivant l'équation ci-dessous (Resongles et al., 2015) :

$$\delta^{123}\text{Sb} = \left( \frac{(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})_{\text{sample}}}{(^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb})_{\text{standard average}}} - 1 \right) \times 1000$$

Une tendance semble se dégager des premiers résultats. On observe en effet des valeurs du  $\delta^{123}\text{Sb}$  plus élevées, supérieures à 0,12 ‰ pour les échantillons les moins concentrés en antimoine (S-W-118, S-P-118, W-DBFO-2A10, W-DBO-2A10, S-CB3-12\_15-118), tandis que les échantillons au plus près de la route ou plus concentrés en antimoine montrent une signature isotopique en antimoine globalement inférieure à 0,11 ‰ (Figure ). Cette tendance demande à être confirmée par un nombre plus important de mesures. Toutefois, ces premiers résultats pourraient indiquer que la signature de la source routière se distingue de celle des autres sources.

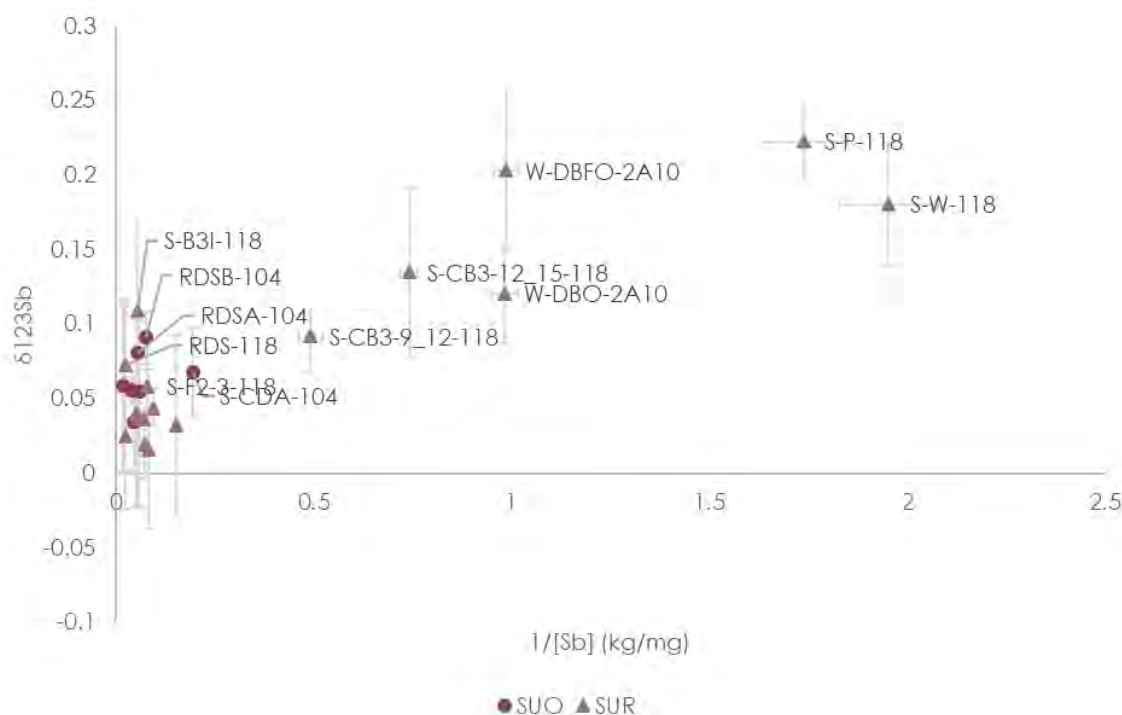


Figure 8.  $\delta^{123}\text{Sb}$  (‰) en fonction de  $1/[\text{Sb}]$  ( $\text{kg} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) dans les échantillons de sédiments des bassins SUR et SUO

### 3.4. MEB-EDX

Des analyses au MEB-EDX à l'IMPMC ont été effectuées sur les échantillons des bassins RR, SUO et SUR.

Les observations en électrons rétrodiffusés montrent des grains de tailles millimétriques contenant des agglomérats de nodules de diamètres variables (5-30 microns), dans un échantillon de type poussière de route (Figure ). La microanalyse de la composition chimique des nodules par EDX nous indique que la plupart des nodules sphériques présentant un fort contraste en imagerie d'électrons rétrodiffusés sont des nodules riches en fer (Figure ). Ces structures observées dans les grains de l'échantillon RDSB-104 (SUO) rappellent fortement les formes sphériques produites par combustion ou frottement regroupées sous le terme de sphérules d'origine anthropique contenant du Fe, Al, Si et Ca (Horng et al., 2009).

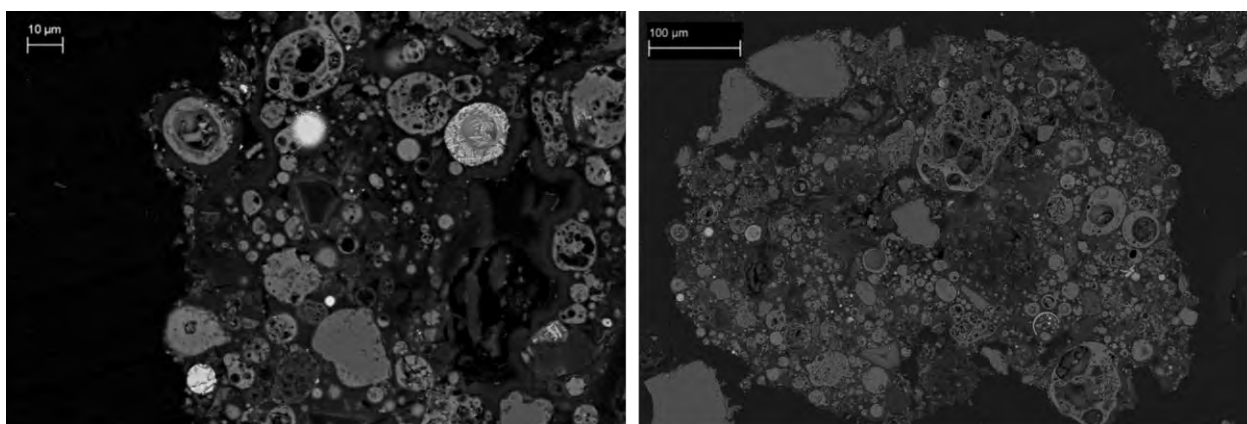


Figure 9 : Images MEB d'électrons rétrodiffusés du sédiment M-LDB-104 du système semi-urbain ancien (SUO)

### S-SB30\_3-118

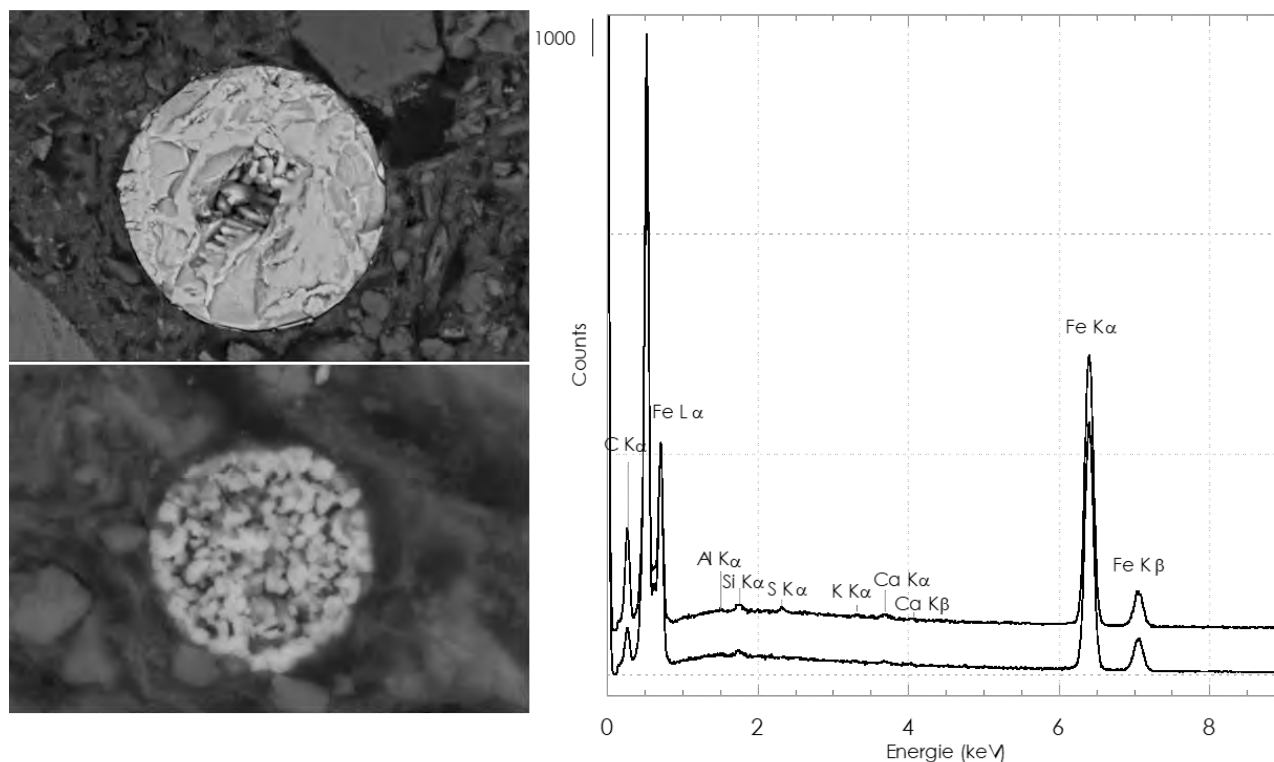


Figure 10. Images MEB d'électrons rétrodiffusés de nodules de fer observés dans la carotte prélevée dans le système SUR.

Tableau 4. Concentrations totales en fer dans les échantillons observés au MEB (mg/kg) et erreur associée (%)

Ech	[Fe] mg.kg <sup>-1</sup>	σ (%)	% de la masse
M-LDB-104	28 371	5,8	2,8
RDSB-104	18 864	5,8	1,9
CDCB-104	19 177	5,8	1,9
RDS-118	24 447	5,8	2,4
S-CB3-0_3-118	45 558	5,8	4,6



Les concentrations en Fe sont comprises entre 1,9 et 4,6 % massique dans ces échantillons (Tableau ). De nombreux oxydes de fer ont été observés dans tous les échantillons comme dans l'échantillon M-LDB-104 (boue fossé) représenté en Figure contenant des traces de Zn, Cu et Cr.

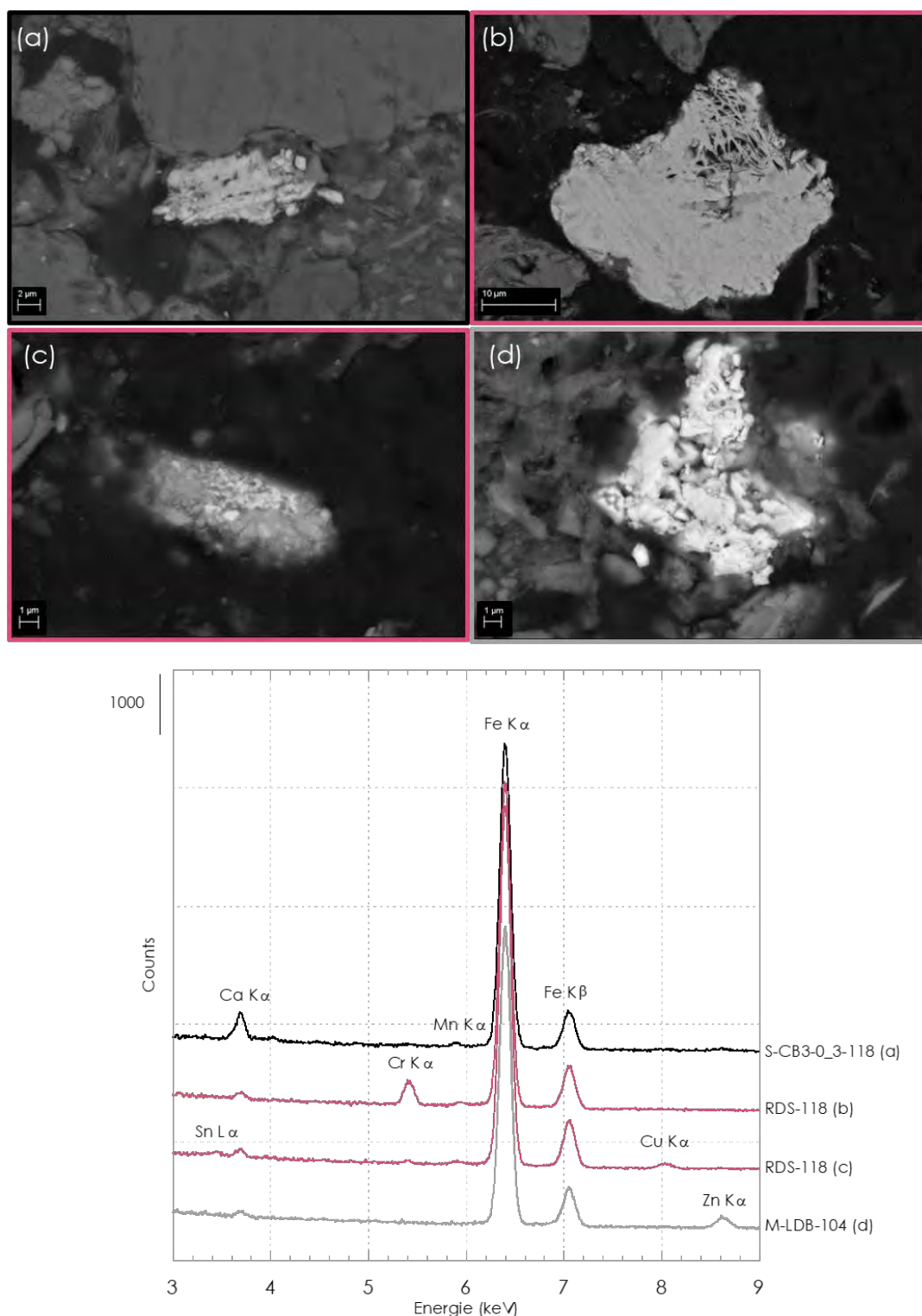


Figure 11. Images MEB d'électrons rétrodiffusés et spectre EDX associés de sédiments et RDS d'échantillons des systèmes SUR et SUO (a) calcium fer et manganèse, (b) oxyde de fer et chrome, (c) oxyde de fer, cuivre et étain, (d) oxyde de fer et zinc



Les oxydes de fer sont des phases porteuses connues de Sb (Franke et al., 2009; Mitsunobu et al., 2010; Burton et al., 2019; Hockmann et al., 2020) ; la présence abondante d'oxydes de fer dans les échantillons appuierait dans notre cas cette hypothèse de ces oxydes de fer comme porteur de Sb.

### 3.5. Analyses de spéciation liquide et solide

Un paramètre clé dans la détermination de la mobilité, et donc du transport d'un élément, est sa spéciation, représentée par son état d'oxydation et ses ligands. En effet, l'état d'oxydation de l'antimoine a une influence sur sa mobilité, même si les évaluations ont évolué avec le temps : on a d'abord pensé que les espèces  $\text{Sb}^{+III}$  étaient plus mobiles que les espèces à l'état d'oxydation +V (Filella et al., 2002), puis des travaux ont montré que les espèces  $\text{Sb}^{+V}$  auraient tendance à être plus mobiles que les espèces  $\text{Sb}^{+III}$  (Johnston et al., 2020).

#### Analyse HPIC-ICP-MS (*High Performance Ionic Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) : Spéciation en phase dissoute

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 couplage HPIC-ICP-MS sur 3 échantillons d'eau préalablement filtrés à 0,22  $\mu\text{m}$  et stabilisés à l'acide acétique et l'EDTA puis recouverts de papier aluminium pour limiter la photo-oxydation des échantillons avant analyse. Les résultats sont présentés dans le Tableau .

L'espèce réduite Sb(III) n'a été détectée que dans l'échantillon W-DBM-1A10 qui se trouvait au milieu des roseaux dans un des bassins de décantation du système RR. Par rapport aux observations sur le terrain, il pourrait paraître étonnant de ne pas trouver d'espèces Sb(III) dans les eaux W-DBSO-1A10, car le milieu semblait favorable à l'établissement de conditions réductrices (~2m de hauteur d'eau, milieu obscur, odeur de soufre). Néanmoins, nos résultats vont dans le sens les études récentes avançant que Sb(III) est faiblement mobile (Johnston et al., 2020).

Tableau 5. Valeurs de concentrations en Sb(V) et Sb(III) en phase dissoute. Analyses effectuées par HPIC-ICP-MS.

Echantillon	Sb(V) $\mu\text{g/L}$	Sb(III) $\mu\text{g/L}$	Sb(V) + Sb(III) $\mu\text{g/L}$
W-DBSI-1A10	11.98	<0.01*	11.98
W-DBM-1A10	0.95	0.12	1.07
W-DBSO-1A10	9.00	<0.01*	9.00
*< LD (0.001 $\mu\text{g/L}$ ) x Facteur dilution (5)			

Il est pour le moment prématuré de conclure sur ces résultats, des études approfondies devant être menées pour pleinement comprendre ces observations.

#### Analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de Sb : spéciation solide

Des sédiments des bassins de Bréthencourt sens 1 (S-FBPI-1A10, S-DBI-1A10 et S-DBSO-1A10), Bréthencourt sens 2 (S-FBFO-2A10), d'Orsay (S-CB3-3\_6-118, S-F1\_2-118, S-B1-118 et RDS-118), et de Marcoussis B (M-LDB-104, RDSB-104, CDCB-104 et S-B-104) ont été analysés en spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de l'antimoine (30490 eV) sur la ligne de lumière SAMBA (synchrotron SOLEIL). Dans la suite, les échantillons prélevés secs ou humides en bord de route et séchés en présence d'oxygène seront nommés « Dry », M-LDB-104 prélevé humide dans un fossé en terre entre la route et le bassin, mais séché en milieu oxygène sera qualifié de « Wet », et les échantillons prélevés sous eau et séchés en boîte à gants sous atmosphère azote sont nommés « Underwater ». Des échantillons de compositions chimiques et structures connues, dits « standards », ont également été analysés pour comparaison avec les échantillons prélevés sur site : de la ferrihydrite coprécipitée avec Sb(V), de la ferrihydrite coprécipitée avec Sb(III) et  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  amorphe. Ces standards ont été retenus car ils représentent les formes de Sb et ligands ayant la plus grande probabilité de se trouver dans nos bassins (Jambor and Dutrizac, 1998). De plus,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  est/était utilisé en tant que lubrifiant dans les plaquettes de freins.

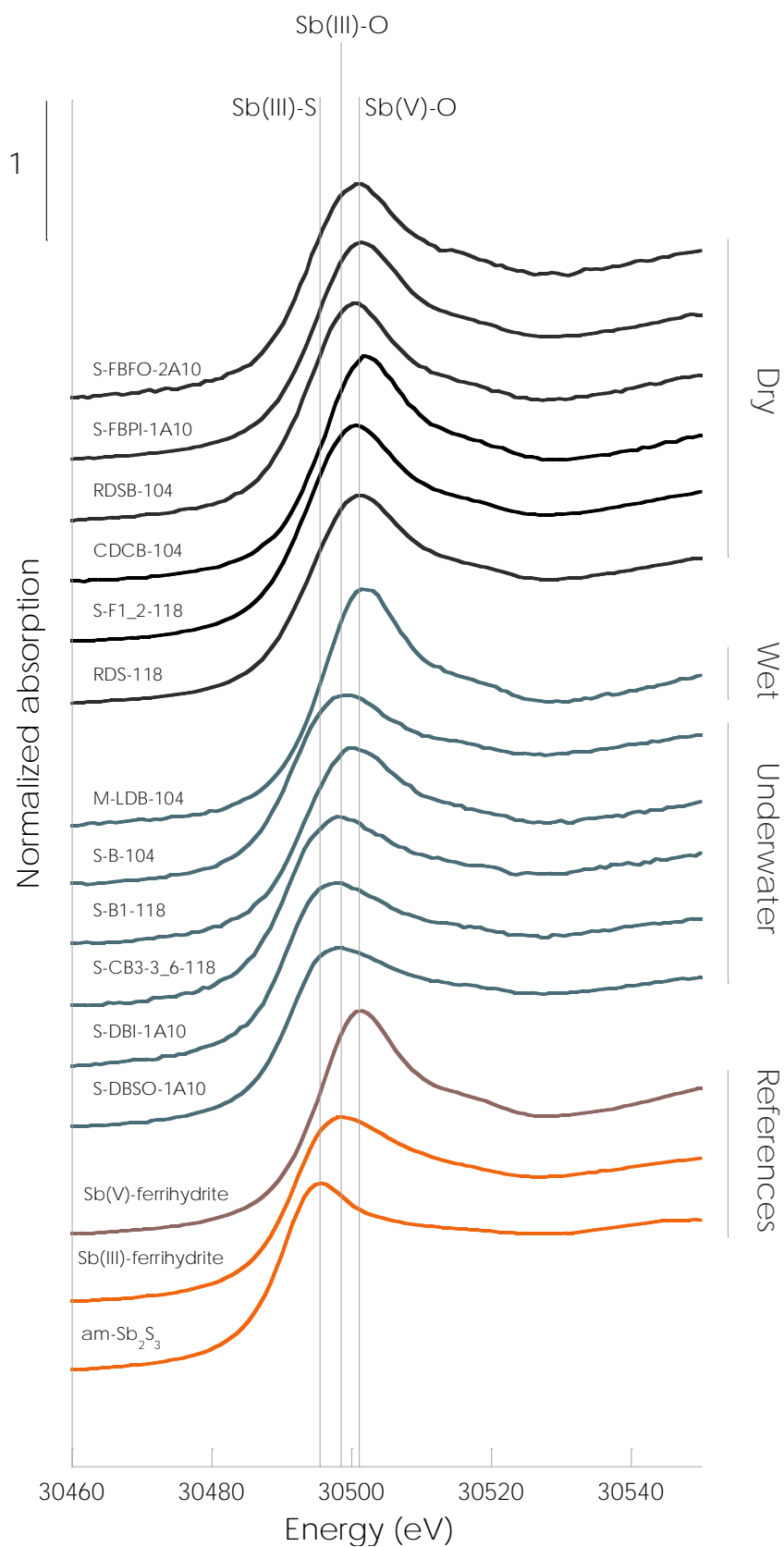


Figure 12. Spectres XANES au seuil K de l'antimoine pour des échantillons secs (noir), des sédiments humides et sous eau (bleu) collectés dans les 3 systèmes de bassins en région Île-de-France. Les références Sb(V) (ferrihydrite co-précipitée avec Sb(V) (marron)) et Sb(III) (ferrihydrite co-précipitée avec Sb(III) (orange)) sont également représentées sur le graphique.

La position du maximum sur la dérivée des spectres XANES, représentée par le point d'inflexion du saut de seuil sur la Figure , nous donne une indication sur l'état d'oxydation de l'antimoine dans les échantillons (Sb(III)/Sb(V)) ainsi que sur ses ligands (oxygène/soufre).

Les échantillons secs (Dry) présentent un maximum de point d'inflexion plutôt décalé vers les hautes énergies, vers les espèces oxydées avec ligand oxygène Sb(V)-O (Figure ) (ferrihydrite copécipitée avec Sb(V) (Figure ). L'échantillon « Wet » présente lui aussi un maximum de point d'inflexion au niveau des espèces Sb(V)-O. Les échantillons « Underwater » ont des maximums décalés vers les basses énergies et sont donc composés d'espèces de Sb plus réduites (Sb(III)-O et Sb(III)-S) (Figure ).

Afin de quantifier les proportions des différentes formes chimiques de l'antimoine dans les échantillons, il est possible d'effectuer des combinaisons linéaires à l'aide de spectres de références (voir Figure 13 et Tableau 6 pour les  $\chi^2$  réduits et R-factors associés). Cette analyse permet de quantifier les proportions de Sb(III)-S, Sb(III)-O et Sb(V)-O dans les échantillons. Ainsi, dans les échantillons « Dry », on met en évidence la présence d'espèces Sb(III)-O en proportion significative dans les échantillons (entre 21% et 49%), mis à part dans CDCB-104 dans lequel seule la forme Sb(V)-O est détectée. De même, l'échantillon « Wet » comporte seulement des espèces Sb(V)-O. Les échantillons sous eau sont quant à eux composés en majorité d'espèces Sb(III)-S (de 71 à 84%) ou de Sb(III)-O à 58% pour l'échantillon S-B1-118 mais une part d'espèces Sb(V)-O est toujours identifiée (entre 16 et 29%).

Ces résultats suggèrent qu'une fois le sédiment sous eau, l'antimoine (*a priori* initialement sous forme Sb(V)-O/Sb(III)-O dans les solides) peut d'une part se réduire, et d'autre part changer de ligand pour prendre la forme Sb(III)-S. On note également qu'une composante Sb(V)-O peut subsister en contexte anoxique. Cela pourrait s'expliquer par l'existence de processus de (bio)réduction dans les sédiments se trouvant sous la colonne d'eau (zone suboxique).

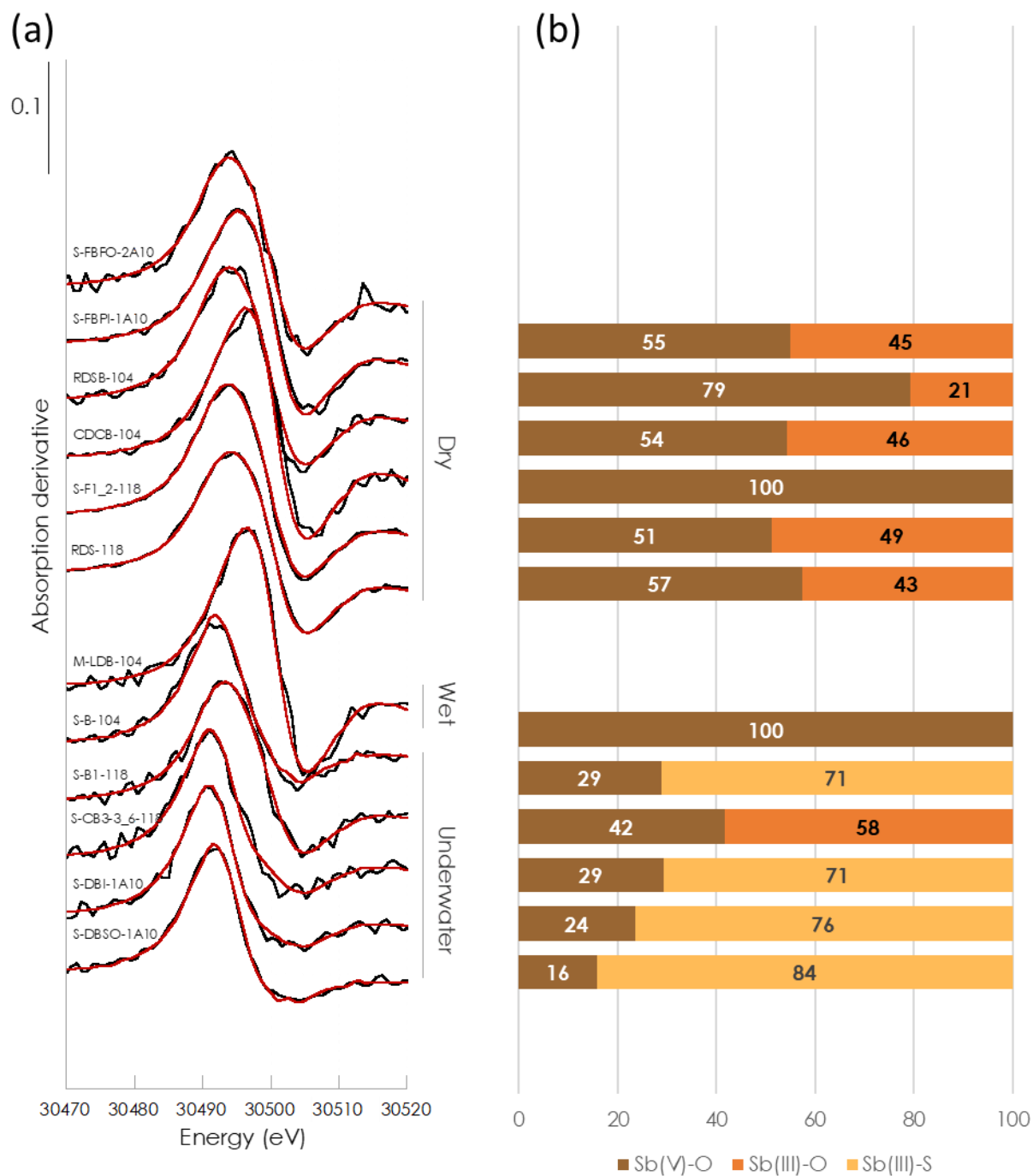


Figure 13. (a) résultats de combinaisons linéaires (LCF) appliquées à la dérivée première des spectres XANES (données expérimentales en noir et ajustements en rouge) (b) résultats normalisés des LCF montrant le pourcentage de chaque composante. L'erreur associée aux mesures est de 10%.

Tableau 6. Pourcentage de chaque espèce et  $\chi^2$  réduit et R-factor associés de la LCF sur les dérivées  $I^{ères}$ . L'erreur associée aux pourcentages est de 10%.

	Sb(V)-O (%)	Sb(III)-O (%)	Sb(III)-S (%)	REDUCED CHI-SQUARE	R-FACTOR
<b>S-DBSO-1A10</b>	16		84	7.44E-06	6.71E-03
<b>S-DBI-1A10</b>	24		76	1.60E-05	1.36E-02
<b>S-CB3-3_6-118</b>	29		71	3.57E-05	2.98E-02
<b>S-B1-118</b>	42	58		2.43E-05	1.82E-02
<b>S-B-104</b>	29		71	1.64E-05	1.36E-02
<b>M-LDB-104</b>	100			2.85E-05	1.28E-02
<b>RDS-118</b>	57	43		2.92E-06	1.99E-03
<b>S-F1_2-118</b>	51	49		3.79E-06	2.31E-03
<b>CDCB-104</b>	100			3.51E-05	1.83E-02
<b>RDSB-104</b>	54	46		2.65E-05	1.53E-02
<b>S-FBPI-1A10</b>	79	21		9.84E-06	5.82E-03
<b>S-FBPO-2A10</b>	55	45		3.24E-05	1.99E-02

### 3.6. Gènes bactériens impliqués dans les mécanismes de résistance et de spéciation de Sb et As dans le bassin de l'A10

La détection moléculaire des gènes bactériens intervenant dans l'oxydation ou la réduction de l'antimoine a été réalisée dans le bassin rural récent de Bréthencourt (RR, sens 1). Comme précédemment décrit (partie 2.5), ces processus peuvent être médiés par l'intermédiaire de l'As(III) oxydase périplasmique (*aioAB*) et de l'arsénate réductase (*arrAB*). Ces deux gènes bactériens ont été détectés dans l'ensemble des échantillons du bassin routier. Toutefois, le gène *aioA* présente une abondance relative globalement 10 fois supérieure à celle du gène *arrA* (Figure ), suggérant que le potentiel de réduction est moins prépondérant au sein des communautés microbiennes. A l'échelle du bassin routier, les plus fortes abondances relatives du gène *aioA* ont été mesurées dans le déversoir à l'entrée (S-DBPI-1A10) et dans le bassin de décantation végétalisé (S-DBM-1A10) (Figure -A). Cependant aucune différence significative n'a pu être mise en évidence entre les sept échantillons analysés. Concernant l'abondance relative du gène *arrA*, les résultats semblent plus contrastés (Kruskal-Wallis, p value < 0,001) avec des valeurs maximales observées dans les sédiments du bassin de décantation (S-DBM-1A10) et les sédiments immergés des déversoirs (S-DBSO-1A10 et S-DBSI-1A10) (Figure -B). Ces résultats nous indiquent que le processus d'oxydation semble pouvoir être réalisé en tout point du bassin de Bréthencourt, alors que le processus de réduction serait favorisé dans les sédiments caractérisés par des conditions plus réduites. Les deux autres gènes spécifiquement impliqués dans l'oxydation (*anoA*) et la réduction de l'antimoine (*anrA*) n'ont pas été détectés dans le bassin routier de Bréthencourt. L'absence d'amplification vient probablement du fait que les amorces disponibles dans la littérature sont spécifiques vis-à-vis de certains genres bactériens et donc peu adaptées à la diversité des séquences environnementales. Malgré le faible nombre de séquences disponibles dans les bases de données, la conception de nouvelles amorces ciblant une plus grande diversité de taxons bactériens possédant les gènes *anoA* et *anrA* est en cours et représente donc un objectif à long terme.

Concernant les gènes de résistance à l'antimoine et l'arsenic (*arsB* et *acr3*), ces derniers ont été détectés dans les sept échantillons de sédiments. La présence de ces pompes permettant l'efflux de As(III) et Sb(III) suggère la présence de microorganismes résistants à ces deux métalloïdes au sein des communautés microbiennes. Toutefois, les amorces utilisées pour l'amplification PCR de *arsB* et *acr3* génèrent des amplicons de grande taille (750 bp) (Achour et al., 2007), ne permettant pas de les quantifier par qPCR. A terme, l'analyse de la diversité des gènes *aioA*, *anoA*, *arrA*, *anrA*, *arsB* et *acr3* sera complétée par une approche de métagénomique qui sera spécifiquement menée sur les échantillons S-DBI-1A10, S-DBSO-1A10 et S-FBPI-1A10. De plus, la détection et la quantification des gènes impliqués dans la spéciation de l'antimoine seront également réalisées sur les ARN extraits des sédiments du site RR de Bréthencourt. Cette approche permettra de déterminer le niveau d'expression de ces gènes et donc d'évaluer l'importance de ces mécanismes au sein des communautés bactériennes.

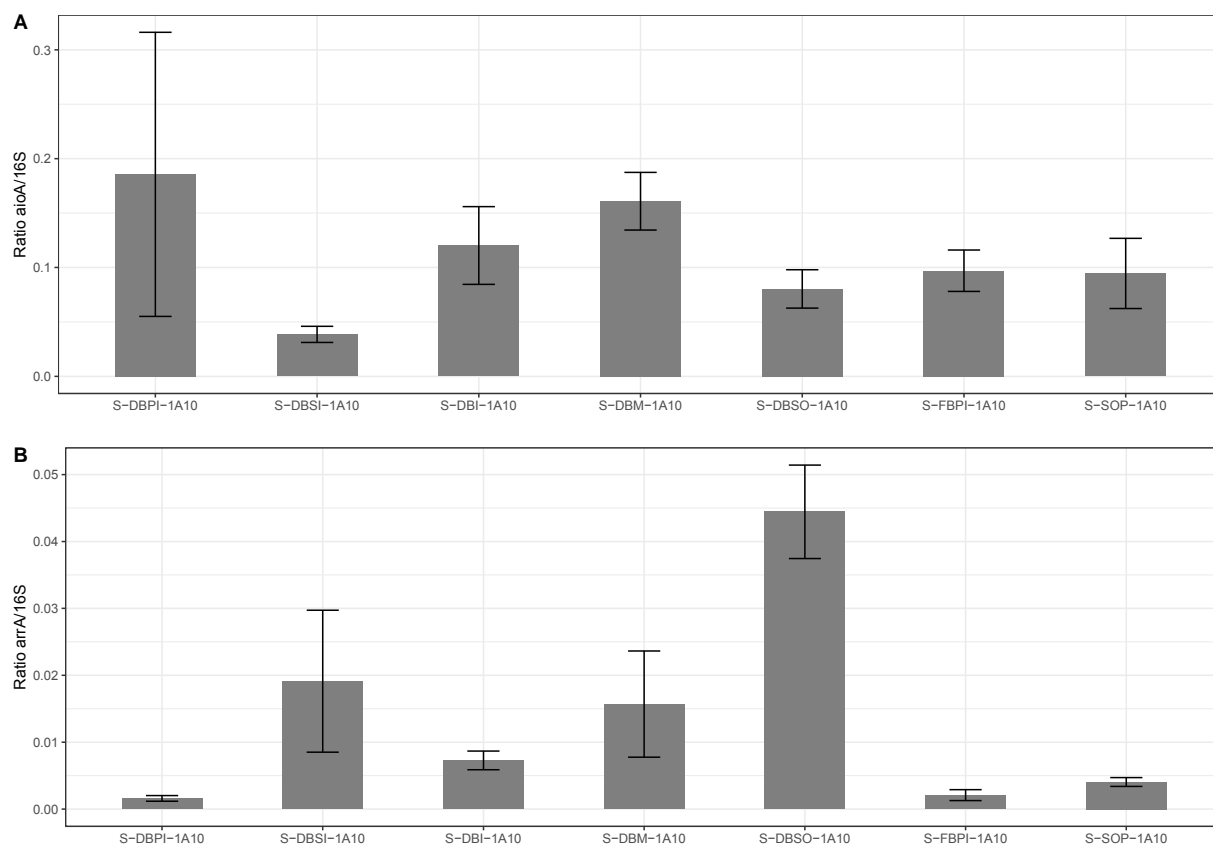


Figure 14. Abondances relatives des gènes *aioA* et *arrA* au sein des 7 échantillons de sédiments du bassin rural récent de Bréthencourt (RR, sens 1). Les abondances des gènes *aioA* et *arrA* ont été normalisées par l'abondance du gène codant la sous-unité ribosomique 16S.

## Conclusion et perspectives

Les facteurs d'enrichissement (FE) en éléments traces mesurés dans les phases solides des bassins témoignent d'une forte contamination. Des différences de FE existent entre les bassins en fonction de la surface drainée (FE dans les bassins semi-urbains plus élevés que dans le système rural) et de l'âge du bassin (FE plus faibles dans les structures plus récentes). La signature isotopique du plomb appuie également cette différence entre les trois différents systèmes, avec des signatures isotopiques distribuées entre la source « fumée d'incinérateur, eaux usées » représentant le pôle « urbain » et la signature du fond géochimique de la Seine et de l'Orge mais aussi le pôle « essence au plomb » ou « asphalte » pour RR et SUO.

Les facteurs d'enrichissement en antimoine dans les bassins étudiés dépassant 40 témoignent d'une contamination en antimoine plus importante que celle en Cd, Cr, Zn, Pb ou Ni, ce qui confirme l'intérêt de ces systèmes pour l'étude du devenir de ce polluant. L'isotopie de l'antimoine semble mettre en évidence deux pôles : le premier constitué des échantillons les plus concentrés avec une signature  $\delta^{123}\text{Sb}$  inférieure à 0,1 ‰ et le second des échantillons faiblement concentrés avec un  $\delta^{123}\text{Sb}$  supérieur à 0,1 ‰. L'étude de la signature isotopique de Sb pourrait donc être un outil de détermination des sources d'antimoine dans le milieu urbain, à condition de travailler sur la ou les signature(s) des autres sources possibles, comme celles des déchets domestiques ou des déchets sauvages déposés dans la nature ou en bord de routes par exemple. De plus, du fait de la présence de plus en plus importante de plastiques et polymères dans la conception des véhicules (réduction du poids des véhicules électriques), la source plastique déjà avancée dans la bibliographie pourrait être une nouvelle source routière d'antimoine à explorer (Filella et al., 2019; Mao et al., 2020). Un approfondissement de l'étude du fractionnement isotopique de Sb lié aux processus biogéochimiques dans ces réservoirs (bassins routiers) reste à effectuer dans la suite des travaux, notamment puisque les formes chimiques semblent évoluer dans les bassins.

La littérature et nos données préliminaires de microscopie électronique indiquent que les oxyhydroxydes de fer seraient des phases porteuses possibles pour l'antimoine dans les bassins. En effet, l'observation au MEB d'antimoine sur un oxyde de fer et l'étude de la spéciation de l'antimoine nous permettent d'appuyer cette hypothèse à l'échelle de nos échantillons faiblement concentrés ( $<100 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), ce qui n'avait pas encore été fait jusqu'alors en contexte urbain. Notre étude permet également de mettre en avant la présence de processus de réduction et de sulfuration dans les bassins comme déjà observé à plus haute concentration ( $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) dans des sédiments contaminés de zone humide. Cette étude nous a également permis de montrer un changement de spéciation et de ligands spatialisé sur les sites de bassins, avec les échantillons secs se trouvant en bords de route avant le bassin présentant des phases Sb(V)-O/Sb(III)-O et les échantillons sous eaux composés principalement de phases Sb(III)-O/Sb(III)-S. Des gènes potentiellement impliqués dans les processus d'oxydation et de réduction de Sb ont été mis en évidence dans le système RR. Plus particulièrement, la réduction de Sb semble favorisée dans les échantillons immergés. Les mécanismes de changement de spéciation demandent à être étudiés plus en détail pour aller plus loin dans la définition des processus biotiques ou abiotiques en jeu dans les changements de ligands.

## Bibliographie

- Abin C. A. and Hollibaugh J. T. (2018) Transcriptional response of the obligate anaerobe *Desulfuribacillus stibiiarsenatis* MLFW-2<sup>T</sup> to growth on antimonate and other terminal electron acceptors. *Environ Microbiol*, 1462-2920.14503.
- Achour A. R., Bauda P. and Billard P. (2007) Diversity of arsenite transporter genes from arsenic-resistant soil bacteria. *Research in Microbiology* **158**, 128–137.
- 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**, 1669–1682.
- 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**, 683–689.
- Ayrault S., Priadi C. R., Pape P. L. and Bonté P. (2013) Occurrence, Sources and Pathways of Antimony and Silver in an Urban Catchment. In *Urban Environment* (eds. S. Rauch, G. Morrison, S. Norra, and N. Schleicher). Springer Netherlands, Dordrecht. pp. 425–435.
- Ayrault S., Senhou A., Moskura M. and Gaudry A. (2010) Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. *Atmospheric Environment* **44**, 3700–3707.
- 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.
- 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.
- Dupont D., Arnout S., Jones P. T. and Binnemans K. (2016) Antimony Recovery from End-of-Life Products and Industrial Process Residues: A Critical Review. *J. Sustain. Metall.* **2**, 79–103.
- Ferrari C., Resongles E., Freydier R. and Casiot C. (2021) Correction: 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*.
- Filella M., Belzile N. and Chen Y.-W. (2002) Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* **57**, 125–176.
- Filella M., Hennebert P., Okkenhaug G. and Turner A. (2019) Occurrence and fate of antimony in plastics. *Journal of Hazardous Materials*, 121764.
- Filella M. T. P., Williams P. A. and Belzile N. (2009) Antimony in the environment : knowns and unknowns FILELLA ,.
- Franke C., Kissel C., Robin E., Bonté P. and Lagroix F. (2009) Magnetic particle characterization in the Seine river system: Implications for the determination of natural versus anthropogenic input. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **10**.
- 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. *Environ Sci Pollut Res* **25**, 28667–28681.
- 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.
- 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. (2008) Transversal immission patterns and leachability of heavy metals in road side soils. *J. Environ. Monit.* **10**, 739–746.
- 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.
- Horng C.-S., Huh C.-A., Chen K.-H., Huang P.-R., Hsiung K.-H. and Lin H.-L. (2009) Air pollution history elucidated from anthropogenic spherules and their magnetic signatures in marine sediments offshore of Southwestern Taiwan. *Journal of Marine Systems* **76**, 468–478.
- Jambor J. L. and Dutrizac J. E. (1998) Occurrence and Constitution of Natural and Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chem. Rev.* **98**, 2549–2586.
- 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.
- 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.
- Kadi M. W. (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**, 1280–1283.
- Kasimov N. S., Vlasov D. V. and Kosheleva N. E. (2020) Enrichment of road dust particles and adjacent environments with metals and metalloids in eastern Moscow. *Urban Climate* **32**, 100638.
- 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.
- 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.
- Li J., Wang Q., Li M., Yang B., Shi M., Guo W., McDermott T. R., Rensing C. and Wang G. (2015) Proteomics and Genetics for Identification of a Bacterial Antimonite Oxidase in *Agrobacterium tumefaciens*. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 5980–5989.
- 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.
- Meng Y.-L., Liu Z. and Rosen B. P. (2004) As(III) and Sb(III) Uptake by GlpF and Efflux by ArsB in *Escherichia coli*. *J. Biol. Chem.* **279**, 18334–18341.
- Mirza B. S., Sorensen D. L., Dupont R. R. and McLean J. E. (2017) New Arsenate Reductase Gene ( *arrA* ) PCR Primers for Diversity Assessment and Quantification in Environmental Samples ed. G. Voordouw. *Appl Environ Microbiol* **83**.

- Mitsunobu S., Takahashi Y., Terada Y. and Sakata M. (2010) Antimony(V) Incorporation into Synthetic Ferrihydrite, Goethite, and Natural Iron Oxyhydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 3712–3718.
- Nguyen V. K., Choi W., Yu J. and Lee T. (2017) Microbial oxidation of antimonite and arsenite by bacteria isolated from antimony-contaminated soils. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**, 27832–27842.
- Philippe M., Pape P. L., Bordier L., Landrot G., Delbes L. and Ayrault S. (2020) L'antimoine, un polluant émergent dans les sols et rivières urbaines : les bassins de rétention autoroutiers comme modèles de milieux récepteurs réactifs. , 16.
- Quéménéur M., Cébron A., Billard P., Battaglia-Brunet F., Garrido F., Leyval C. and Joulain C. (2010) Population Structure and Abundance of Arsenite-Oxidizing Bacteria along an Arsenic Pollution Gradient in Waters of the Upper Isle River Basin, France. *Appl Environ Microbiol* **76**, 4566–4570.
- Resongles E., Freydier R., Casiot C., Viers J., Chmeleff J. and Elbaz-Poulichet F. (2015) Antimony isotopic composition in river waters affected by ancient mining activity. *Talanta* **144**, 851–861.
- Sethupathi P. B., Chandradass J. and Saibalaji M. A. (2021) Comparative study of disc brake pads sold in Indian market — Impact on safety and environmental aspects. *Environmental Technology & Innovation* **21**, 101245.
- Stančić Z., Fiket Ž. and Vuger A. (2021) Tin and Antimony As Soil Pollutants Along The Railway Lines.
- Taylor S. R. and McLennan S. M. (1995) The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* **33**, 241–265.
- 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.
- Tian H., Zhou J., Zhu C., Zhao D., Gao J., Hao J., He M., Liu K., Wang K. and Hua S. (2014) A Comprehensive Global Inventory of Atmospheric Antimony Emissions from Anthropogenic Activities, 1995–2010. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 10235–10241.
- Turner A. and Filella M. (2020) Antimony in paints and enamels of everyday items. *Science of The Total Environment* **713**, 136588.
- 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 L., Ye L. and Jing C. (2020) Genetic Identification of Antimonate Respiratory Reductase in *Shewanella* sp. ANA-3. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 14107–14113.
- Wang Q., Warelow T. P., Kang Y.-S., Romano C., Osborne T. H., Lehr C. R., Bothner B., McDermott T. R., Santini J. M. and Wang G. (2015) Arsenite Oxidase Also Functions as an Antimonite Oxidase. *Applied and Environmental Microbiology* **81**, 1959–1965.
- Zhu C., Tian H. and Hao J. (2020) Global anthropogenic atmospheric emission inventory of twelve typical hazardous trace elements, 1995–2012. *Atmospheric Environment* **220**, 117061.