

Mobilité de l'antimoine urbain vers l'environnement : résultats d'expériences d'incubation de sédiments de bassins autoroutiers

Areej Adra¹, Maëva Philippe^{1,2}, Pierre Le Pape¹, Gautier Landrot³, Louise Bordier²,
Ludovic Delbes¹, Georges Ona-Nguema¹, Elora Bourbon¹, Sophie Ayrault²

¹ 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

² Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE-IPSL), UMR 8212
(CEA/CNRS/UVSQ), Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

² Synchrotron SOLEIL, F-91192 Gif-Sur-Yvette, France

* pierre.le-pape@cnrs.fr

Résumé

Ce rapport présente des recherches menées lors de la thèse de Maëva Philippe durant la phase 8 du PIREN-Seine et mises en forme par Areej Adra dans le cadre de la phase 9 du PIREN-Seine et de l'ANR Antimony (Projet-ANR-22-CE01-0016).

Du fait de l'utilisation de l'antimoine (Sb) dans divers matériaux technologiques, comme additif dans des produits pour ses propriétés ignifuges (par ex. les plaquettes de frein), les sols et sédiments de la région parisienne (et les sédiments urbains dans le monde) montrent des concentrations en Sb jusqu'à deux ordres de grandeur supérieures au fond géochimique local. Cet enrichissement est particulièrement observé dans les sédiments des bassins autoroutiers, collectant le Sb provenant du trafic, et dans lesquels la réactivité géochimique de Sb est un critère considéré pour la gestion des sédiments contaminés. Cet élément présente différentes formes chimiques dans les sédiments, dont l'identité est en partie contrôlée par les conditions redox locales. La réactivité géochimique de ces formes reste peu étudiée, alors que ce paramètre conditionne fortement sa mobilité vers l'environnement, notamment son relargage des sédiments vers les eaux de surface. Pour mieux comprendre la réactivité géochimique de Sb, des expériences d'incubation de sédiments ont été réalisées au laboratoire en mélangeant des sédiments de bassins autoroutiers avec de la ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer mal cristallisé commun des environnements de surface) co-précipitée avec du Sb(V), pendant 210 jours sous une colonne d'eau dans des conditions oxiques ou anoxiques. En conditions anoxiques, reproduisant les conditions du bassin rempli, nos résultats montrent la formation de magnétite biogénique à partir de la ferrihydrite par le consortium bactérien initialement présent dans les sédiments. Cela s'accompagne d'un changement de spéciation pour Sb, passant de Sb(V) porté par la ferrihydrite à Sb(III) associé à la magnétite. Dans l'expérience oxique modélisant le bassin à sec, la diffusion progressive de l'air dans la colonne d'eau initialement anoxique entraîne l'oxydation de la magnétite portant Sb(III) en phases à Sb(V), confirmant la forte réactivité géochimique du Sb lorsqu'il est soumis à des fluctuations redox. Quel que soit le pas de temps étudié au long de l'incubation, la libération de Sb en solution reste inférieure à 1 % du stock initial introduit dans le sédiment en conditions statiques. Puisque la libération de Sb en phase dissoute lors d'essais de lixiviation standardisés est un critère déclassant pour la gestion des sols et sédiments contaminés, les connaissances fondamentales que nous apportons ici pourraient contribuer à définir les conditions propices à la rétention du Sb

en phase solide, voire apporter des éléments de connaissance pour améliorer la représentativité environnementale des essais standardisés.

Points clefs

- ✓ *En conditions anoxiques, la ferrihydrite porteuse de Sb(V) se transforme en magnétite porteuse de Sb(III) dans un milieu de sédiments autoroutiers*
- ✓ *Le relargage de Sb en solution lors des transformations minéralogiques observées est faible (<1 % molaire du Sb initial dans le sédiment)*
- ✓ *Le Sb(III) associé à la magnétite s'oxyde rapidement en présence d'air*

Abstract

Due to the use of antimony (Sb) in various technological materials, for instance as an additive in products for its flame retardant properties (e.g. brake pads), soils and sediments in the Paris region (and urban sediments worldwide) show Sb concentrations up to two orders of magnitude higher than the local geochemical background. This enrichment is particularly observed in sediments of motorway basins, collecting Sb from traffic, and in which the geochemical reactivity of Sb is a criterion considered for the management of contaminated sediments. This element presents different chemical forms in sediments, whose identity is partly controlled by local redox conditions. The geochemical reactivity of these forms remains poorly studied, while this parameter strongly conditions Sb mobility towards the environment, in particular its release from sediments to surface waters. To better understand the geochemical reactivity of Sb, sediment incubation experiments were performed in the laboratory by mixing highway basin sediments with ferrihydrite (common poorly crystallized iron oxyhydroxide from surface environments) co-precipitated with Sb(V), up to 210 days, under a water column under oxic or anoxic conditions. Under anoxic conditions, mimicking the filled basin conditions, our results show the formation of biogenic magnetite from ferrihydrite involving the metabolic activities of the bacterial consortium initially present in the sediments. This is accompanied by a speciation change for Sb, from ferrihydrite-Sb(V) to magnetite-associated Sb(III). In the oxic experiment modeling the dry basin, the progressive diffusion of air into the initially anoxic water column leads to the oxidation of magnetite carrying Sb(III) into Sb(V) phases, confirming the high geochemical reactivity of Sb when subjected to redox fluctuations. Regardless of the time step studied throughout the incubation, the release of Sb in solution remains less than 1% of the initial stock introduced into the sediment under static conditions. Since the release of Sb in the dissolved phase during standardized leaching tests can be a downgrading criterion for the management of contaminated soils and sediments, the fundamental knowledge we provide here could contribute to defining the conditions propitious to the retention of Sb in the solid phase, or simply provide elements of knowledge to improve the environmental representativeness of standardized tests.

Key points

- ✓ *Under anoxic conditions, Sb(V)-bearing ferrihydrite transforms into Sb(III)-bearing magnetite in a highway sediment environment*
- ✓ *The release of Sb into solution during the observed mineralogical transformations is low (<1 mol% of the initial Sb in the sediment)*
- ✓ *Sb(III) associated with magnetite rapidly oxidizes in the presence of air*

1. Introduction

La présence d'antimoine (Sb) à des concentrations élevées dans l'environnement peut entraîner une détérioration de la qualité des milieux en raison de ses effets toxiques sur le microbiote du sol, les plantes et les organismes d'eau douce (Obiakor *et al.*, 2017, 2019 ; Tschan *et al.*, 2009). À ce titre, l'antimoine et ses composés sont considérés comme des polluants prioritaires par l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) et l'Union européenne en raison de leur toxicité. Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), la concentration maximale admissible de Sb est de 20 µg/L dans l'eau potable (OMS, 2003). Étant donné que le fond géochimique de Sb est relativement faible (entre 0,2 et 0,4 mg/kg) dans la croûte continentale (Rudnick *et al.*, 2014), l'enrichissement observé de Sb dans les sols, les sédiments et les systèmes aquatiques hors systèmes miniers est la conséquence d'activités anthropiques. Ainsi les sources répertoriées en milieu urbain sont les peintures, les plastiques PET, les plaquettes de frein, les matériaux contenant des retardateurs de flammes au Sb, et l'incinération de déchets contenant du Sb (Filella *et al.*, 2007 ; He *et al.*, 2019). Dans le bassin versant de l'Orge (région parisienne, France), une augmentation des facteurs d'enrichissement (FE) en Sb dans les matières en suspension (MES) des rivières a été observée de manière persistante le long du gradient d'urbanisation amont-aval (Le Pape *et al.*, 2012 ; Froger *et al.*, 2018). De plus, des concentrations particulièrement élevées en Sb ont été récemment observées dans les sédiments des bassins autoroutiers collectant les eaux de ruissellement sur les routes (Philippe *et al.*, 2023). Ces bassins, situés le long des routes, sont reconnus comme des milieux accumulateurs des contaminations routières, car ils reçoivent directement les eaux de ruissellement lessivant les routes et autres surfaces contaminées par les émissions des véhicules (Hares et Ward, 1999 ; Clozel *et al.*, 2006 ; Hwang *et al.*, 2016). Dans ces bassins, Philippe *et al.* (2023) ont récemment montré que le Sb présente une réactivité géochimique importante, se répartissant entre différentes espèces chimiques en fonction du redox et des ligands disponibles (Sb(V)-O/Sb(III)-O/Sb(III)-S). Cela pose des questions sur la manière de gérer cette contamination dans les sédiments de surface en milieu routier, mais aussi en milieu urbain où la composante routière est importante. En particulier, des questions subsistent quant au comportement géochimique de l'antimoine dans ce type de systèmes réactifs sédimentaires en fonction de sa spéciation initiale à son entrée dans les systèmes de bassins. De plus, la question de la mobilité des différentes espèces chimiques impliquées lors de son vieillissement en système sédimentaire doit encore être étudiée en détail.

Dans les sols et les sédiments et dans une gamme courante de pH (4–9), Sb est principalement présent sous forme anionique d'antimoniite $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (noté Sb(V)) de conformation octaédrique en conditions oxydantes ou sous forme d'ion neutre antimonite $\text{Sb}(\text{OH})_3$ de configuration pyramidale trigonale (noté Sb(III)) en conditions réductrices (Filella et May, 2003 ; Mitsunobu *et al.*, 2010 ; Scheinost *et al.*, 2006). En général, la solubilité des espèces Sb(III) est bien inférieure à celle des espèces Sb(V) sauf en présence de ligands organiques permettant sa solubilisation (Tella *et al.*, 2009). A l'échelle moléculaire, les analyses EXAFS (technique d'analyse de la structure moléculaire moyenne autour des atomes d'antimoine dans un échantillon) au seuil K de Sb réalisées sur des composés minéraux modèles a montré que Sb(V) est susceptible de se substituer au Fe(III) sous forme d'octaèdres SbO_6 (par ex. Scheinost *et al.*, 2006 ; Bolanz *et al.*, 2013 ; Yin *et al.*, 2021), notamment en raison de son rayon ionique proche de celui du fer (ion Sb(V) à 0,60 Å et Fe(III) à 0,65 Å d'après Shannon, 1976). Contrairement au Sb(V), la configuration pyramidale trigonale de l'ion Sb(III) (Scheinost *et al.*, 2006) limite fortement son incorporation dans les minéraux ne présentant que des sites octaédriques ou tétraédriques, tels que les oxyhydroxydes de Fe, les oxydes de Fe ou les minéraux argileux. Dans les rares études examinant la spéciation au niveau moléculaire du Sb(III), la formation de complexes d'adsorption de sphère interne est observée (Kirsch *et al.*, 2008 ; Li *et al.*, 2016).

L'activité microbienne affecte également la spéciation et donc la mobilité du Sb dans les environnements aquatiques terrestres (Filella *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2016 ; He *et al.*, 2019). Plus de 60 bactéries oxydant le Sb(III) réparties en 17 genres ont été identifiées (Li *et al.*, 2016). En effet, l'association du Sb avec une large gamme de phases minérales contenant du Fe(III) a été étudiée dans de nombreuses expériences de laboratoire en conditions contrôlées et en présence de microorganismes exprimant leurs activités métaboliques (par ex. Zegeye *et al.*, 2021 ; Burton *et al.*, 2019 ; Li *et al.*, 2016 ; Xie *et al.*, 2023). Ces études récentes soulèvent la question des voies possibles contrôlant la spéciation de

l'antimoine dans la situation plus complexe des sédiments contaminés, en conditions non contrôlées, avec la présence de consortiums microbiens, combinant ainsi potentiellement les actions de différentes activités microbiennes. Ensuite, les propriétés physico-chimiques du milieu, telles que le pH, le potentiel redox, l'activité biologique et la présence de ligands spécifiques jouent aussi un rôle dans la mobilité de ce métalloïde (*e.g.* Verbeeck *et al.*, 2019). À ce sujet, des questions subsistent dans les milieux naturels sur les conséquences des fluctuations redox sur l'évolution dans le temps du comportement géochimique de Sb (relargage, mobilité) dans des sédiments modérément contaminés représentatifs des milieux urbains.

Dans cette étude, nous avons réalisé des expériences en utilisant des sédiments de bassins autoroutiers représentatifs de sédiments contaminés par le Sb en raison des émissions du trafic routier et dopés à la ferrihydrite-Sb(V), choisie comme phase modèle sous laquelle le Sb peut se déplacer à travers les réservoirs sédimentaires en zones urbaines et périurbaines (Philippe *et al.*, 2023). Nous avons ensuite suivi l'évolution de la géochimie du Sb et du Fe au cours du vieillissement dans des conditions oxygènes et anoxiques jusqu'à 210 jours pour étudier les possibles transferts de phase du Sb liés à des processus redox en partie contrôlés par l'activité microbienne. Les résultats de spéciation de Fe et Sb obtenus à l'échelle moléculaire ont permis de mettre en évidence pour la première fois une voie de transformation de la ferrihydrite-Sb(V) en magnétite-Sb(III), potentiellement représentative des processus en cours dans les environnements de surface.

2. Matériels et méthodes

2.1. Expérience d'incubation

La figure 1 présente une vision schématique de l'expérience réalisée pour cette étude. Des détails additionnels sont présentés dans le document Adra *et al.* (2025). Du sédiment de bassin routier a été prélevé à Marcoussis le long de la N104, une route d'Île-de-France à fort trafic. Ce sédiment a été transféré en boîte à gant (BAG) au laboratoire, séché puis émotté, tamisé et homogénéisé en anoxie. En parallèle, de la ferrihydrite coprécipitée avec du Sb(V) (Fh-Sb(V)) a été synthétisée (Philippe *et al.*, 2023). Les incubateurs mis en place consistent à mélanger du sédiment de bassin homogénéisé avec une quantité connue de Fh-Sb(V), et à couvrir d'une colonne d'eau dégazée et donc anoxique (Figure 1). Deux séries d'expériences sont mises en place en boîte à gant, l'une dite « anoxique » (anox), où les incubateurs sont fermés de manière hermétique, et l'autre dite « oxygène » (ox), dans laquelle le col des flacons est couvert d'un papier pour laisser passer l'air (Philippe *et al.*, 2023). Deux incubateurs sont préparés en BAG pour chaque échantillonnage prévu pour chacune des deux séries ox/anox. Les incubateurs sont ensuite sortis de la BAG pour mener l'expérience de vieillissement dans des conditions similaires, c.à.d. le long d'une fenêtre avec alternances jour/nuit dans une pièce thermostatée à 20 °C. Les temps de prélèvements choisis sont 1 j, 7 j, 28 j et 210 j (Figure 1). À chaque pas de temps, des incubateurs sont sacrifiés pour prélèvement du liquide (centrifugation plus filtration à 0,22µm) et prélèvement du solide. Suite à la centrifugation, le solide est séché sous vide dans un dessiccateur en BAG et conservé en flacons sertis en BAG jusqu'aux analyses, elles aussi réalisées sans contact, ou avec un minimum de contact avec l'oxygène de l'air.

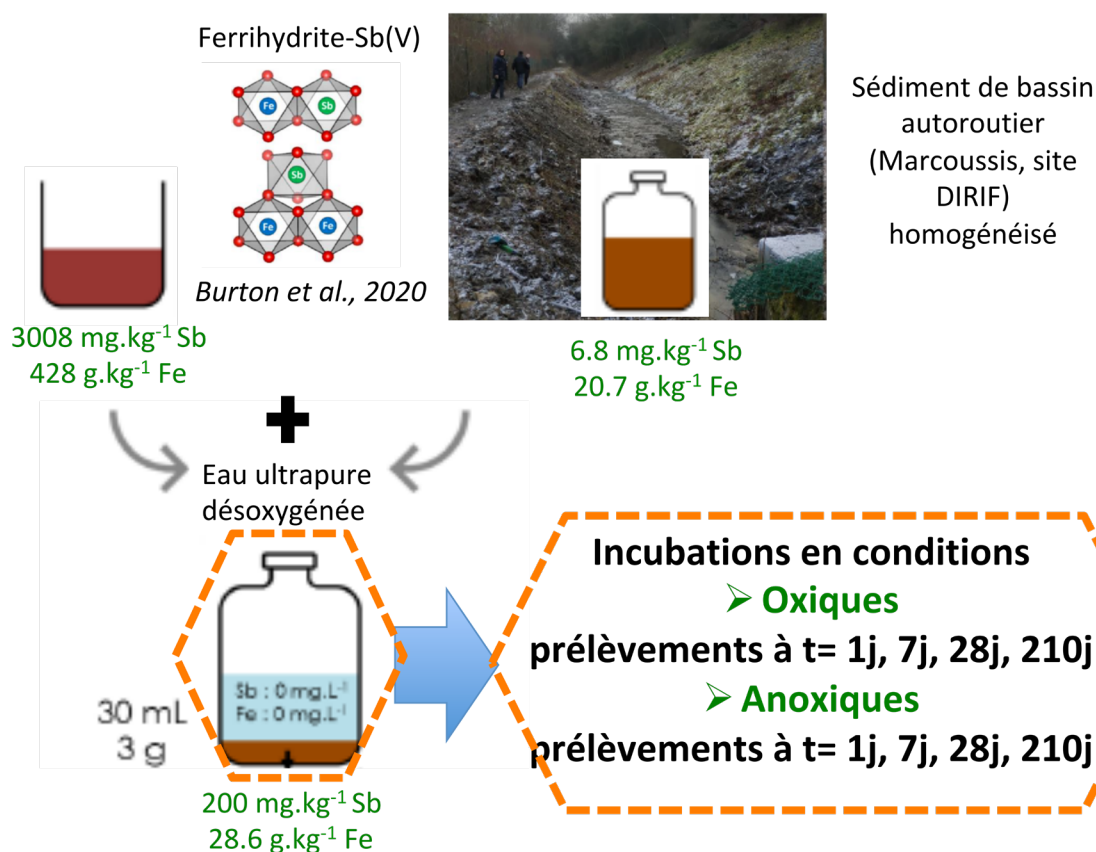


Figure 1. Détails concernant la mise en place de l'expérience d'incubation de sédiments de bassins autoroutiers en présence de ferrihydrite dopée à l'antimoniante (Sb(V)). Le sédiment utilisé et dopé avec Fh-Sb(V) a été prélevé dans un bassin bordant la N104 à Marcoussis. Les batchs finaux contiennent 30 mL d'eau et 3 g de sédiments, et à chaque pas de temps, un batch est sacrifié pour réaliser les prélèvements de liquide et de solide. DIRIF : direction des routes d'île de France.

2.2. Mesures effectuées

Concernant les surnageants séparés par centrifugation et filtrés, la chimie élémentaire a été mesurée par ICP-MS (Adra *et al.*, 2025).

Concernant les solides, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) en conditions anoxiques ont été effectuées, ainsi que des analyses de microscopie électronique à balayage associé à la microanalyse (MEB-EDX), sur les plateformes analytiques de l'IMPMC. La spéciation du fer a été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron au seuil K du fer (7112 eV Fe(0)) en s'appuyant sur l'analyse du signal XANES (Adra *et al.*, 2025). Les spectres XANES obtenus caractérisent l'environnement moléculaire local moyen des atomes de fer dans un échantillon donné. Par comparaison avec des spectres de référence de composés dont l'environnement moléculaire est connu, il est possible d'estimer la variation des contributions de différentes espèces dans les échantillons solides de notre étude. Les contributions des différentes espèces porteuses de fer dans un spectre XANES sont exprimées par combinaisons linéaires en utilisant des spectres de références, avec une barre d'erreur généralement considérée autour de 10 %. Les données ont été obtenues sur la ligne de lumière XAFS du synchrotron ELETTRA et sur la ligne BM23 de l'ESRF. La spéciation de l'antimoine a été étudiée par spectroscopie d'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron au seuil K de Sb (31 490 eV Sb(0)) en s'appuyant sur l'analyse du signal EXAFS (Adra *et al.*, 2025). Les données ont été obtenues sur la ligne de lumière SAMBA du synchrotron SOLEIL.

3. Résultats

3.1. Analyse des concentrations élémentaires dans les surnageants

Différents paramètres ont été mesurés sur les surnageants obtenus à chaque pas de temps t1j, t7j, t28j et t210j. Ainsi, les mesures de pH, de conductivité, d'oxygénation et de concentrations en solution en Ca, Mg, Fe et Sb sont disponibles dans Adra *et al.* (2025). Dans la figure 2 sont présentées les proportions relatives de Fe et Sb relargués dans la colonne d'eau à partir du stock présent initialement dans le sédiment. Pour Sb, on observe que les pourcentages molaires relargués depuis le sédiment vers la colonne d'eau sont très faibles et restent inférieurs à 0,12 %, avec un maximum atteint à t210j. Les quantités relarguées sont relativement équivalentes dans les séries ox et anox jusqu'à 28 jours, puis le relargage est plus net à 210 jours pour le cas anox. Dans le cas du Fe, le relargage est également globalement faible par rapport au stock présent dans le sédiment (<1,25 %). Toutefois, un relargage graduel est observé dans l'expérience anoxique, ce qui pourrait témoigner d'un processus de bioréduction de minéraux contenant du Fe(III). En effet, le Fe(II) présente une plus grande solubilité à pH autour de 7 que le Fe(III). Ainsi, on observe classiquement son relargage en solution suite à la bioréduction. Dans l'expérience oxygène, peu de fer est relargué en solution, ce qui pourrait être lié à la diffusion de l'oxygène dans la colonne d'eau, potentiellement réoxydant le Fe(II) émis par la bioréduction du Fe(III).

D'autres résultats de mesures dans la fraction dissoute indiquent une baisse de pH du milieu au cours du temps pour la série anoxique, avec un relargage de Ca vers la colonne d'eau, probablement du fait de la dissolution de la calcite dont la présence est attestée par XRD (Adra *et al.*, 2025). À l'inverse, dans la série oxygène, le pH augmente légèrement pour se stabiliser vers 7,8, dans une zone d'équilibre avec les carbonates (Adra *et al.*, 2025).

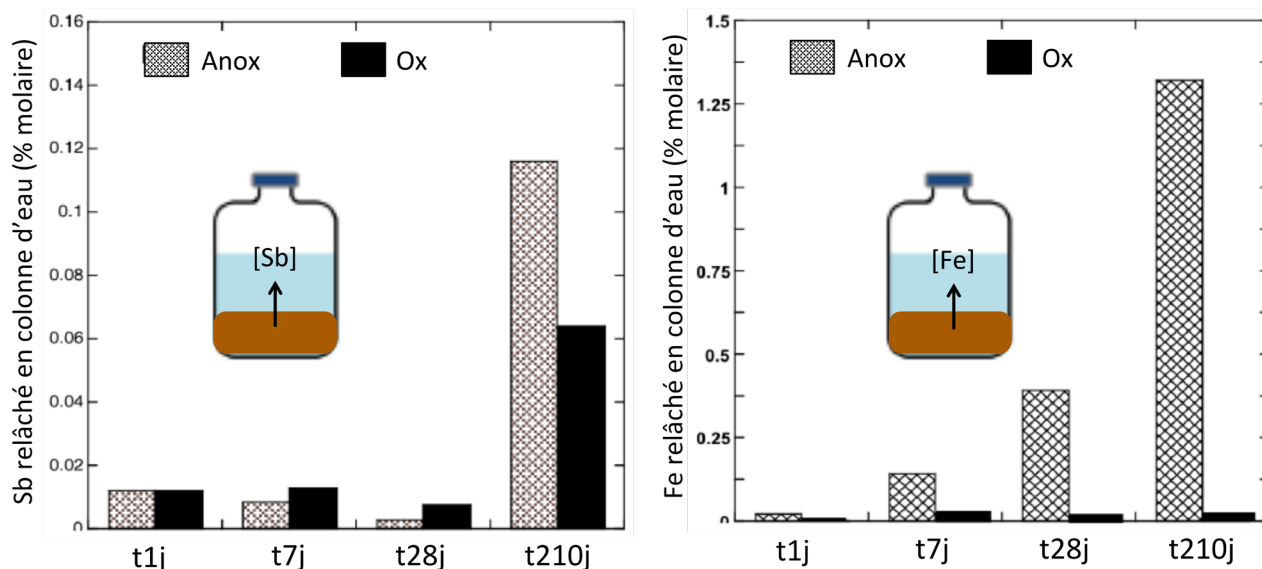


Figure 2. Quantités d'antimoine et de fer, exprimées en pourcentage des quantités totales présentes dans le sédiment initial, relarguées vers la colonne d'eau en fonction du temps d'incubation, pour les deux séries d'expériences oxygènes et anoxiques.

3.2. Minéralogie de la phase solide et spéciation solide du fer

Les minéraux observés dans le sédiment initial sont des minéraux classiques des environnements de surface, comprenant le quartz, les carbonates (calcite et dolomite), les feldspaths, et des minéraux argileux (Adra *et al.*, 2025).

Pour analyser la spéciation du fer, nous avons procédé à une analyse des spectres XANES mesurés au seuil K du fer (Adra *et al.*, 2025). La figure 3 présente un histogramme résumant les résultats des ajustements par combinaisons linéaires avec des espèces choisies pour leur représentativité avec la géochimie du système étudié. Ainsi, les spectres XANES du sédiment initial, de la ferrihydrite, de la magnétite, et de la maghémite, produit d'oxydation classique de la magnétite, ont été utilisés pour estimer l'évolution de la spéciation du fer en fonction du temps d'incubation dans les deux séries ox et anox (Adra *et al.* (2025), figure 3).

Dans les deux séries d'expériences, on observe la réduction de la ferrihydrite en magnétite jusqu'à t28j. A t210j dans l'expérience anox, la magnétite perdure dans des proportions assez similaires à t28j en considérant une erreur d'environ 10 %. En revanche dans le cas t210j de l'expérience ox, la magnétite présente à t28j est oxydée en maghémite, traduisant la diffusion de l'oxygène dans la phase solide dans cette série. Cela concorde avec la baisse de la hauteur de la colonne d'eau par évaporation observée sur cette durée importante de vieillissement à 210 j. En comparaison, l'incubateur t210j anox, est resté à volume constant, car il est hermétiquement fermé. Une observation importante sur ces mesures est que, en considérant l'erreur standard de 10 %, la contribution du fer contenu dans le sédiment initial reste stable au cours du temps pour les deux séries, témoignant du fait que les espèces de fer présentes dans ce sédiment ont une disponibilité faible pour les bactéries ferri-réductrices par rapport à la ferrihydrite.

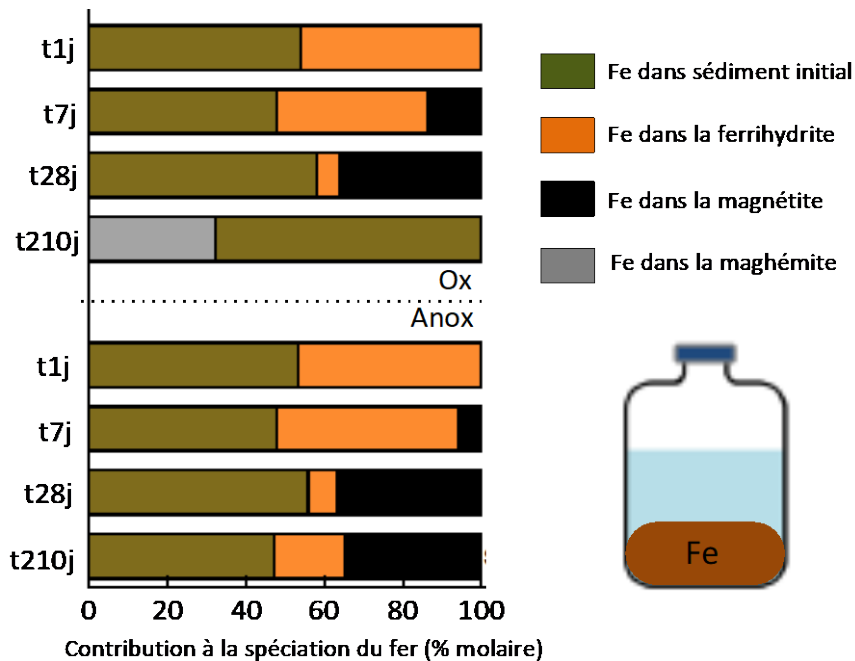


Figure 3. Spéciation du fer dans la phase solide mesurée par la procédure XANES-LCF. Les résultats montrent que le fer du sédiment initial est peu modifié durant les 210 j d'expérience. La ferrihydrite (proche de $Fe_8O_8(OH)_8$), quant à elle, est graduellement réduite en magnétite (Fe_3O_4) dans la série anoxique, puis ré-oxydée en maghémite dans la série oxygène.

3.3. Spéciation de l'antimoine en phase solide au cours de l'incubation

L'examen qualitatif des spectres XANES au seuil K de Sb (Adra *et al.*, 2025) montre que le maximum d'absorption des échantillons oxygènes et anoxiques à t1j est positionné à la même énergie que les espèces oxydées avec le ligand oxygène Sb(V)-O. Ensuite, en fonction du vieillissement, les échantillons voient leurs maxima d'absorption se décaler vers des énergies d'absorption plus faibles. Ils présentent donc une contribution non négligeable des espèces Sb réduites (par exemple Sb(III)-O et/ou Sb(III)-S). Pour quantifier la contribution de ces différents états d'oxydation et ligands dans la spéciation du Sb, nous avons procédé à une analyse d'ajustement par combinaison linéaire sur les spectres XANES au seuil K de Sb (Philippe *et al.*, 2023 ; Adra *et al.*, 2025) comme effectué précédemment pour le fer. Les résultats XANES, présentés en détails dans Adra *et al.* (2025), indiquent qu'à t1j, pour les échantillons oxygènes et anoxiques, la forme Sb(V)-O domine (100 %). A t7j, pour l'échantillon oxygène, la forme Sb(V)-O domine dans des proportions significatives (80 ± 5 %), bien que les espèces Sb(III)-O soient présentes en faibles proportions (20 ± 5 %). Pour l'échantillon anoxique, seule la forme Sb(V)-O est encore détectée (99 ± 2 %). A t28j, pour l'échantillon oxygène, la forme Sb(III)-O domine dans des proportions significatives (81 ± 5 %), et les espèces Sb(V)-O sont minoritaires (19 ± 5 %). Dans l'échantillon anoxique, la forme Sb(III)-O est détectée à 54 ± 5 % et la forme Sb(V)-O à 45 ± 5 %. A t210j, seule la forme Sb(V)-O est détectée (100 %) dans l'échantillon oxygène suite à l'oxydation du Sb(III) formé précédemment. Dans l'échantillon anoxique à t210j, la forme Sb(III)-O domine en proportions significatives (75 ± 5 %), bien que les espèces Sb(V)-O restent présentes (25 ± 5 %). Les deux enseignements principaux de ces résultats sont que la réduction n'est pas totale dans la série

anoxique, et qu'un décalage est observé dans la cinétique de réduction de Sb(V) en Sb(III) entre les séries oxiques et anoxiques.

Afin d'identifier les phases porteuses de Sb et son environnement moléculaire en détail, nous avons analysé les spectres EXAFS au seuil K du Sb (Adra *et al.*, 2025).

Dans la figure 4 sont présentées les magnitudes des transformées de Fourier (TF) des spectres EXAFS obtenus au seuil K de Sb pour les échantillons des deux séries ox et anox. Les pics dans les TF renseignent à la fois les distances des atomes rétro-diffuseurs autour de l'absorbeur Sb (position en $R+\Delta R$) et sur le nombre d'atomes impliqués (hauteur du pic, magnitude), permettant de proposer des interprétations sur la géométrie des structures autour de Sb. La figure 4 montre que les spectres évoluent en fonction du temps de vieillissement, ce qui témoigne d'une modification des structures atomiques locales du Sb. Le premier pic dans les TF est observé à $R+\Delta R = 1,5 \text{ \AA}$ (Figures 4), ce qui est cohérent avec la distance d'une première couche de voisins Sb-O, représentatif d'un Sb(V) octaédrique ou Sb(III) pyramide trigonale, comme l'atteste l'analyse détaillée de l'EXAFS de composés de référence (Adra *et al.*, 2025). La position de ce pic des premiers voisins oxygènes ne change pas en fonction du temps d'incubation, ce qui révèle l'absence d'implication de voisins Sb-S ($R+\Delta R \sim 2,0 \text{ \AA}$ pour Sb_2S_3). Cependant, l'intensité diminue clairement avec le vieillissement à t7j, t28j et t210j en conditions anoxiques et à t7j et t28j en conditions oxiques, ce qui concorde parfaitement avec la réduction de Sb(V) (coordination 6 en octaèdre) en Sb(III) (coordination 3 en pyramide trigonale), confirmant ainsi la réduction de Sb(V) en Sb(III) vue par XANES (Adra *et al.*, 2025). Pour l'échantillon t210j en conditions oxiques, une oxydation du Sb(III) précédemment formé en Sb(V) est observée, et interprétée comme la séquence d'oxydation de la magnétite en maghémite observée dans les XANES du seuil K du Fe (Figure 3).

L'analyse des pics au-delà de la première couche dans la transformée de Fourier donne des informations sur les distances et la nature des seconds voisins. Ici, il s'agit de distances compatibles avec des couches d'atomes de type Sb-Fe et/ou Sb-Sb (Adra *et al.*, 2025). À t1j, dans les deux conditions ox et anox, la position et l'intensité des pics sont similaires à celles du Sb(V) coprécipité avec la ferrihydrite, où l'intensité du pic Sb- Fe_{Fh} à ($R+\Delta R = 2,8 \text{ \AA}$) était plus prononcée (Adra *et al.*, 2025). Ensuite, l'intensité de ce pic diminue avec le vieillissement à t7j, t28j, et t210j en conditions anoxiques et à t7j, t28j en conditions oxiques (Figure 4), au détriment du pic Sb- Fe_{Mt} à plus longue distance ($R+\Delta R = 3,4 \text{ \AA}$), caractéristique du composé de référence de Sb(III) associé à la magnétite (Kirsch *et al.*, 2008 ; Adra *et al.*, 2025). À t210j dans des conditions oxiques, nous observons l'oxydation de Sb(III) en Sb(V) par rapport à t28j (Figure 4, en haut, absence de pic associé à Sb- Fe_{Mt} vs présence d'un pic associé à Sb- Fe_{Fh} sur la courbe noire t210j par rapport à la courbe rouge t28j), donnant ainsi naissance à une signature proche de la signature initiale Sb- Fe_{Fh} , signature d'un octaèdre de Sb associé par arête à un octaèdre de fer. Cela pourrait logiquement correspondre à l'oxydation du Sb(III) associé à la magnétite qui pourrait se redistribuer en Sb(V) associé à la maghémite (figure 3) ou à la ferrihydrite non bioréduite.

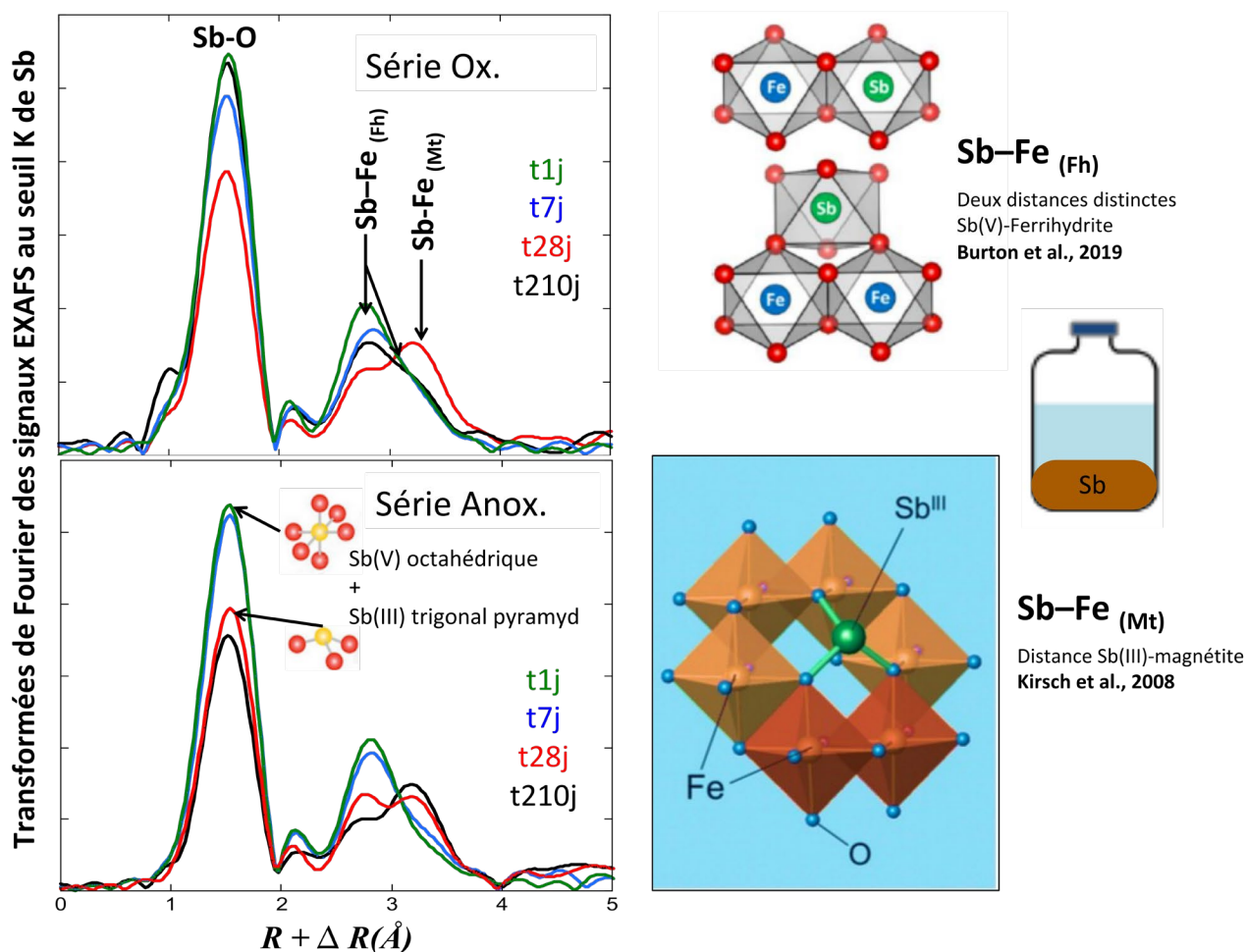


Figure 4. Evolution de la spéciation de l'antimoine dans les échantillons solides en fonction du temps, vu par le prisme de la transformée de Fourier du signal EXAFS obtenu au seuil K de Sb. Sont également présentés des modèles de géométries pour Sb à l'échelle moléculaire dans la littérature, et qui permettent d'éclairer les données obtenues.

4. Discussion

4.1. Processus microbiologiques susceptibles de contrôler la spéciation de Sb

Plusieurs types de micro-organismes pratiquent la bioréduction du Fe(III), ce qui a des effets sur la mobilité des contaminants (par exemple, Borch *et al.*, 2010), notamment le Sb (Burton *et al.*, 2019 ; Zegeye *et al.*, 2021 ; Xie *et al.*, 2023). Dans ce travail, nous avons utilisé des sédiments de bassins autoroutiers collectant les eaux de ruissellement (Philippe *et al.*, 2023) comme milieu réactif pour étudier la géochimie du Sb lorsqu'il est soumis à un vieillissement en conditions statiques et redox contrôlées. Comme nous n'avons pas contrôlé la microbiologie du milieu, notre interprétation est que le consortium indigène initialement présent dans l'échantillon conservé sous forme de poudre sèche en anoxie a servi de point de départ et a évolué en fonction des conditions physico-chimiques imposées au milieu. Ainsi, nous observons pour la première fois la transformation biogénique de Sb(V)-ferrihydrite en Sb(III)-magnétite dans une expérience biotique. En effet, les XANES au seuil K du Fe montrent clairement la réduction microbienne de la ferrihydrite en magnétite (environ 60 % du Fh initial, Figure 3) tandis que les XANES au seuil K du Sb montrent clairement la réduction concomitante de Sb(V) en Sb(III) (jusqu'à 70 ± 10 %, Adra *et al.*, 2025). De plus, notre jeu de données EXAFS au seuil K du Sb montre sans ambiguïté l'association du Sb(III) avec la magnétite nouvellement formée (8-39 %, tableau SI-5) grâce à une liaison tridentate particulièrement reconnaissable (Kirsch *et al.*, 2008). Dans la littérature, une telle association du Sb(III) à la magnétite n'a été observée que dans une étude centrée sur des synthèses abiotiques (Kirsch *et al.*, 2008). Dans les expériences abiotiques, la formation de magnétite est principalement observée à des concentrations de Fe(II) relativement

élevées (~10 mM) et dans des conditions de pH alcalin (Karimian *et al.* 2019, Bolanz *et al.*, 2013, Burton *et al.*, 2019), ce qui est plutôt cohérent avec nos observations dans cette étude.

Dans les expériences biotiques, la formation de magnétite à partir de la bioréduction de ferrihydrite a par exemple été observée dans l'expérience témoin sans Sb dans l'étude de Zegeye *et al.* (2021) et dans l'étude de Xie *et al.* (2023) mais sans Sb(III) détecté. Dans l'étude de Zegeye *et al.* (2021), une souche pure de *Shewanella Oneidensis* a été utilisée pour réduire la Fh-Sb(V) synthétique avec des concentrations élevées de Sb par rapport à notre étude. Étant donné que la formation de magnétite est principalement liée à la cinétique de la réduction du fer (Ona-Nguema *et al.*, 2002), on pourrait émettre l'hypothèse qu'une concentration importante de Sb(V) dans la ferrihydrite pourrait provoquer une démixtion de la Fh en nano-domaines de type FeSbO_4 , correspondant à des unités octaédriques Fe et Sb alternées (Bolanz *et al.*, 2013), ce qui limiterait la solubilité du solide et donc la disponibilité du fer pour la bioréduction. Ainsi, dans l'étude de Zegeye *et al.* (2021), la formation de rouille verte et de goethite a été observée à la place de la magnétite, et sans réduction importante de Sb(V), du moins au niveau de la surface d'après des mesures XPS. Dans l'étude de Xie *et al.* (2023), la formation de magnétite est bien observée à partir de Fh-Sb(V) en présence de *Geobacter sulfurreducens* mais sans réduction de Sb(V) détectée par les mesures XPS. À partir de ce résultat, les auteurs proposent que la simple production biogénique de Fe(II) n'est pas suffisante pour réduire Sb(V) en Sb(III) et que cette réaction doit plutôt se produire enzymatiquement, ce qui n'aurait pas lieu avec leur souche bactérienne. Cependant, les auteurs ont utilisé la technique XPS pour estimer le redox de Sb, ce qui ne permet de déterminer la spéciation de Sb à la surface des particules, et donc ne permet pas d'exclure totalement la formation de Sb(III) au cœur des particules.

Dans notre étude avec sédiments contaminés, le milieu est plus complexe qu'un système modèle de laboratoire, comprenant de multiples composantes minéralogiques, plusieurs éléments redox actifs et anions, et impliquerait différents types d'espèces bactériennes avec des activités métaboliques distinctes. Dans notre cas, la bioréduction du Fe s'accompagne d'une libération de Fe(II) en solution (Figure 2), qui n'est pas corrélée à la libération de Sb (Figure 2, histogrammes à motif grille). Cependant, comme la production de Fe(II) en solution est globalement corrélée à la réduction de Sb(V) en Sb(III) (analyse des proportions par XANES au seuil K de Sb décrite ci-dessus et présentées dans Adra *et al.* (2025)), ce qui suggère que le Sb(V) initialement présent dans et à la surface de la ferrihydrite pourrait être réduit par ce Fe(II) produit de manière biogénique. Une telle réduction de Sb(V) par Fe(II) a été étudiée dans des études antérieures impliquant des transferts d'électrons à la surface de la magnétite, de la mackinawite, de la rouille verte et de la nontronite (Kirsch *et al.*, 2008 ; Mitsunobu *et al.*, 2010 ; Ilgen *et al.*, 2011). Une autre possibilité est que, comme la microbiologie n'est pas contrôlée dans notre expérience, certaines des souches bactériennes présentes dans le milieu soient capables de réduire grâce à leurs enzymes le Sb(V) en Sb(III) (par exemple, Kambara *et al.*, 2024). Au niveau des particules de ferrihydrite, une zonation est observée dans les agrégats au MEB (Adra *et al.*, 2025), ce qui pourrait être interprété comme une formation de magnétite *in situ*. Cette distribution spatiale supporterait le fait que la réduction du Sb(V) en Sb(III) puisse se produire sans libération majeure de Sb en solution.

Il est intéressant de noter que Sb n'est pas associé au ligand soufre dans nos expériences alors qu'il est souvent observé sous cette forme dans l'environnement en conditions réductrices (Arsic *et al.*, 2018, Philippe *et al.*, 2023, Hockmann *et al.*, 2020). Cela pourrait être dû au fait que l'importante quantité de fer disponible dans notre expérience oriente fortement l'activité du consortium bactérien vers la bioréduction du fer. Par ailleurs, nous avons observé la précipitation d'une structure de type biofilm à la surface de la ferrihydrite présentant une composition chimique caractéristique d'un carbonate que nous interprétons comme de l'ankérite ($\text{CaFeII}(\text{CO}_3)_2$) lors du vieillissement dans notre expérience (Adra *et al.*, 2025). Compte tenu de sa morphologie et de sa composition chimique, nous nous attendons à ce que ce minéral résulte de l'action de micro-organismes, comme récemment démontré dans des expériences de diagenèse en présence de Fh et de carbonates (Liu *et al.*, 2024). Cependant, dans notre expérience, une telle phase minéralogique est probablement une phase mineure, car elle n'affecte pas notre signal XANES au seuil K du Fe. De plus, Sb n'est pas détecté par microanalyse chimique dans cette phase nouvellement formée.

4.2. Mobilité de Sb et implications environnementales

L'objectif de notre expérience d'incubation, réalisée à partir de sédiments de bassins autoroutiers, était d'étudier la réactivité géochimique de l'antimoine dans ce type d'environnement de surface contaminé, représentatif des milieux urbains. Ainsi, notre milieu expérimental reproduit les conditions naturelles de vieillissement impliquant des cycles redox et la présence de divers éléments redox actifs, anions, microbes et minéraux. Les concentrations de Sb observées dans nos expériences se situent approximativement dans la gamme des conditions naturelles de contamination (Philippe *et al.*, 2023), avec la différence importante que nos expériences ont été réalisées en systèmes fermés.

La première observation importante dans notre système est que presque aucun Sb n'est libéré lors de son échange entre les différentes phases solides impliquées. La phase de réduction de Sb(V), observée jusqu'à 210 jours lors de l'expérience anoxique, montre que Sb reste majoritairement dans la phase solide tout au long du processus de vieillissement, et cela de manière décorrélée avec la libération de Fe(II) en solution. Le fait que Sb reste piégé par la phase solide pendant cette phase de réduction n'est pas surprenant, car le Sb(III) est généralement beaucoup moins soluble que le Sb(V), ce qui expliquerait pourquoi les processus d'oxydation sont jugés comme plus critiques pour la mobilité du Sb dans l'environnement. À cet égard, dans notre expérience oxic, nous montrons qu'en présence d'O₂ diffusant de l'air vers la colonne d'eau, aucune libération de Sb n'est observée, ni lorsque les minéraux contenant du Sb(III), y compris la magnétite, sont réoxydés, formant vraisemblablement à nouveau de la Sb(V)-ferrihydrite et/ou de la Sb(V)-maghémite. Cela signifie qu'en l'absence de remobilisation des sédiments et/ou d'écoulement dynamique de l'eau, le Sb est probablement durablement immobilisé dans les sédiments naturels lors de son entrée initiale dans le système géochimique sous forme de co-précipité avec la ferrihydrite. Plus généralement, nous montrons avec cette expérience que de grandes quantités de Fe disponibles semblent favoriser l'activité des réducteurs du fer à long terme, régissant ainsi le cycle du Sb.

En l'absence de quantités importantes de Fe disponible, c'est-à-dire dans les systèmes où le stock de Fe est moins réactif, les études examinant l'influence des conditions réductrices sur la spéciation du Sb indiquent que la matière organique et les sulfures exercent un contrôle sur la spéciation du Sb (Arsic *et al.*, 2018, Besold *et al.*, 2019, Hockmann *et al.*, 2020, Philippe *et al.*, 2023). En particulier, dans le système modèle actuel, nous observons que seule la partie introduite du fer sous forme de ferrihydrite est réactive puisque la spéciation du pool initial de Fe déjà présent dans le sédiment ne fluctue pas significativement au fil du temps (Figure 3). Ainsi, notre expérience n'apporte pas d'indices sur le comportement géochimique du Sb lorsqu'il est introduit dans le système sous une autre forme, par exemple sous forme d'espèce dissoute. Compte tenu de l'observation de Philippe *et al.* (2023) que les bassins autoroutiers constituent des milieux réactifs dans lesquels le Sb(V)-O est réduit en Sb(III)-O/Sb(III)-S lorsque les sédiments sont recouverts d'eau, notre étude suggère que l'activité d'autres acteurs microbiens, tels que les producteurs de sulfures, pourrait également influencer le cycle du Sb dans les milieux où le Fe réactif est absent.

En France, les valeurs de concentrations en contaminants obtenues à partir d'essais de lixiviation normalisés sont un des critères pour définir la classe de déchets dans laquelle les sédiments contaminés doivent être évacués. À cet égard, les concentrations en Sb constituent souvent un critère déclassant pour les sédiments moyennement contaminés. Afin de mieux définir les conditions les plus propices pour limiter la libération de Sb et l'immobiliser à long terme, des recherches complémentaires sont nécessaires, notamment sur la réactivité de certaines phases contenant du Sb dans ce type d'environnement en systèmes ouverts.

Conclusions

Cette étude montre que la ferrihydrite porteuse de Sb(V) peut subir une transformation minéralogique rapide en magnétite-Sb(III) dans les sédiments des bassins autoroutiers en conditions anoxiques avec une libération limitée de Sb en solution. En effet, au cours de notre expérience, la libération de Sb en solution reste inférieure à 1 % du stock initial introduit dans le sédiment. En présence d'oxygène, la magnétite associée au Sb(III) initialement formée grâce à un retard de diffusion de l'oxygène dans la colonne d'eau anoxique recouvrant les sédiments s'oxyde en maghémite, ce qui s'accompagne d'une oxydation du Sb(III) en Sb(V). Ces transformations observées sont induites par le consortium microbien local dominé par des ferri-réducteurs. L'analyse EXAFS montre que Sb(III) forme un complexe tridentate sur la magnétite nouvellement formée, ce qui est démontré pour la première fois dans un contexte biotique. Nos résultats démontrent que la bioréduction du fer en présence de Fe disponible et réactif exerce un contrôle important

sur la répartition, la mobilité et la spéciation du Sb. La réactivité géochimique de la phase nouvellement formée reste élevée, car l'oxygène peut rapidement déstabiliser le Sb(III)-Mt en maghémite avec oxydation associée du Sb(III) en Sb(V), ce qui n'offre pas de solution directe pour la gestion des environnements contaminés par le Sb tels que les bassins d'eaux pluviales, si ce n'est en maintenant les sédiments sous l'eau pour limiter la possibilité d'oxygénation des sédiments déposés. Dans le futur, dans ces études sur les bassins autouroutiers, d'autres questions pourront être abordées telles que la spéciation de Sb lors de ses transferts sous forme de particules en suspension entre les compartiments sédimentaires.

Pour retrouver les outils et données

Les données sources utilisées pour ce rapport sont disponibles dans le document suivant déposé dans HAL :

Adra A., Siracusa-Philippe M., Le Pape P., Landrot G., Bordier L., Delbes L., Ona-Nguema G., Bourbon E., Ayrault S. Transformation of Sb(V)-ferrihydrite into Sb(III)-magnetite during anoxic incubation of stormwater basin sediments. 2025.

<https://hal.science/hal-05321880>

Bibliographie

Adra A., Siracusa-Philippe M., Le Pape P., Landrot G., Bordier L., Delbes L., Ona-Nguema G., Bourbon E., Ayrault S. Transformation of Sb(V)-ferrihydrite into Sb(III)-magnetite during anoxic incubation of stormwater basin sediments. 2025. <https://hal.science/hal-05321880>

Arsic M, Teasdale PR, Welsh DT, Johnston SG, Burton ED, Hockmann K, Bennett WW., 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.* 1118-1127, 2018.

Besold J, Eberle A, Noël V, Kujala K, Kumar N, Scheinost AC, Pacheco JL, Fendorf S, Planer-Friedrich B., Antimonite Binding to Natural Organic Matter: Spectroscopic Evidence from a Mine Water Impacted Peatland. *Environ Sci Technol.* 17;53(18):10792-10802, 2019. doi : 10.1021/acs.est.9b03924.

Bolanz RM, Bläss U, Ackermann S, Ciobotă V, Rösch P, Tarcea N, Popp J and Majzlan J, The Effect of Antimonate, Arsenate, and Phosphate on the Transformation of Ferrihydrite to Goethite, Hematite, Ferrioxyhyte, and Triphuyite. *Clays and Clay Minerals* 61(1): 11–25, 2013.

Borch T., Ruben Kretzschmar, Andreas Kappler, Philippe Van Cappellen, Matthew Ginder-Vogel, Andreas Voegelin, and Kate Campbell, Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics, *Environmental Science & Technology* 44 (1), 15-23, 2010. DOI: 10.1021/es9026248

Burton E , Kerstin Hockmann, Niloofar Karimian, Scott G. Johnston., Antimony mobility in reducing environments: The effect of microbial iron(III)-reduction and associated secondary mineralization, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 245, 2019.

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

Filella M, Belzile N, Lett MC., Antimony in the environment: a review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Sci Rev* 80:195–217, 2007.

Filella M, Belzile N, Lett MC., Antimony in the environment: a review focused on natural waters. III. Microbiota relevant interactions. *Earth-Sci Rev* 80:195–217, 2007.

Filella M, May P.M., Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4013–4031, 2003.

Froger, C., Ayrault, S., Evrard, O., Monvoisin, G., Bordier, L., Lefevre, I., Quantin, C., 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, 2018.

Hares, R.J., Ward, N.I., Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London Orbital (M25) motorway. *Sci. Total Environ.* 235, 169–178, 1999.

He M, Wang N, Long X, Zhang. C, Ma. C, Zhong Q, Wang A, Wang Y, Pervaiz A, Shan J., Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 75, 2019, Pages 14-39, 2019.

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

Hwang, H.-M., Fiala, M.J., Park, D., Wade, T.L., Review of pollutants in urban road dust and stormwater runoff: part 1. Heavy metals released from vehicles. *Int. J. Urban Sci.* 20, 334–360, 2016.

Ilgén, A.G., Trainor, T.P. Sb(III) and Sb(V) Sorption onto Al-Rich Phases: Hydrous Al oxide and Clay Minerals Kaolinite KGa-1b and Oxidized and Reduced Nontronite NAu-1. *Environ. Sci. Technol.* 46, 843–851, 2011.

Kambara R, Yamamura S, Amachi S., Identification of bacterial dissimilatory antimonate reductase AnrA: genes and proteins involved in antimonate respiration and resistance in *Geobacter* sp. strain SVR. *Appl Environ Microbiol* 90:e01729-23, 2024. <https://doi.org/10.1128/aem.01729-23>

Karimian N, Edward D. Burton, Scott G. Johnston, Kerstin Hockmann, Girish Choppala, Humic acid impacts antimony partitioning and speciation during iron(II)-induced ferrihydrite transformation, *Science of The Total Environment*, Volume 683, 2019.

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

Le Pape P, Ayrault S and Quantin C, Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473: 99–110, 2012. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.09.042.

Li, J., Wang, Q., Oremland, R. S., Kulp, T. R., Rensing, C., & Wang, G., Microbial antimony biogeochemistry: enzymes, regulation, and related metabolic pathways. *Applied and environmental microbiology*, 82(18), 5482-5495, 2016.

Liu, D., Cao, J., g. S., Yin, Y., Wang, P., Papineau, D., Wang, H., Qiu, X., Luo, G., Zhu, Z., Wang, F., Microbially mediated formation of Ca-Fe carbonates during dissimilatory ferrihydrite reduction: Implications for the origin of sedimentary ankerite. *Sci China Earth Sci* 67, 208–221, 2024.

Mitsunobu, S., Takahashi, Y and Terada, Y., μ -XANES Evidence for the Reduction of Sb(V) to Sb(III) in Soil from Sb Mine Tailing. *ES&T. American Chemical Society* 44(4): 1281–1287, 2010.

Obiakor, M.O., Tighe, M., Pereg, L., Wilson, S.C., Bioaccumulation, trophodynamics and ecotoxicity of antimony in environmental freshwater food webs. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47 (22), 2208–2258. 2017. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1419790>.

Obiakor, M.O., Wilson, S.C., Tighe, M., Pereg, L., Antimony causes mortality and induces mutagenesis in the soil functional bacterium *azospirillum brasilense*. *Water. Air. Soil Pollut.* 230, 183, 2019.

Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Géhin, A., Block, J.-C., and Génin, J.-M.R., Iron (II,III) hydroxycarbonate green rust formation and stabilization from lepidocrocite bioreduction. *Environmental Science and Technology*, 36, 16–20, 2002.

Philippe, M., Le Pape, P., Resongles, E., Landrot, G., Freydier, R., Bordier, L., Baptiste, B., Delbes, L., Baya, C., Casiot, C., and Ayrault, S., Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds. *Chemosphere*, 313, pp.137368, 2023.

Rudnick, R.L., Gao, S., Composition of the Continental Crust, *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed., Elsevier Ltd.: Amsterdam, The Netherlands, 2014.

Scheinost, A.C., Rossberg, A., Vantelon, D. Xifra, I., Kretzschmar, R., Leuz, A.-K., Funke, H., Johnson, C.A., Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy. *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 70, 3299–3312, 2006.

Tella M., Pokrovski G. S., 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*, Volume 73, Issue 2, , Pages 268-290, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.014>.

Tschan, M., Robinson, D.B.H., C, B.M.N., A, R.S., Antimony uptake by different plant species from nutrient solution agar and soil. *Environ. Chem.* 6, 144–152, 2009

Verbeeck, M., Warrinnier, R., Gustafsson, JP., Thiry, Y and Smolders, E., Soil organic matter increases antimonate mobility in soil: An Sb(OH)₆ sorption and modelling study. *Applied Geochemistry* 104: 33–41., 2019.

WHO guidelines for Drinking-water Quality. Antimony in drinking water. Report WHO/SDE/WSH/03.04/74, 2003.

Xie J, Coker VS, O'Driscoll B, Cai R, Haigh SJ, Lloyd JR. Microbial Reduction of Antimony(V)-Bearing Ferrihydrite by *Geobacter sulfurreducens*. *Appl Environ Microbiol.* 2023.

Yin, X., Zhang G., Su, R., Zeng, X., Z, Zhang D, Ma X, Lei L, Lin J, Wang S, Jia Y., Oxidation and incorporation of adsorbed antimonite during iron(II)-catalyzed recrystallization of ferrihydrite. *Sci Total Environ.* 2021.

Zegeye, A ., Carteret, C., Mallet, M., Billet, D., Ferte, T., Chang, C., Hauet, T., Abdelmoula, M., Effect of Sb on precipitation of biogenic minerals during the reduction of Sb-bearing ferrihydrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 309, 2021.