

Colloque du PIREN- Seine

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

*Areej Adra, Maëva Philippe, Pierre Le Pape, Gautier Landrot, Louise Bordier, Ludovic Delbes,
Georges Ona-Nguema, Elora Bourbon, Sophie Ayrault*

Antimoine: histoire et utilisation

| | |
|---|-------|
| Antimoine | |
| +5 | 834,0 |
| +4 | 2,05 |
| +3 | |
| +2 | |
| +1 | |
| -1 | |
| -2 | |
| -3 | |
| [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ | |
| 121,760 ① | |

- Stibi de Pline l'Ancien (1^{er} siècle de notre ère).
- Basile Valentin: moine du XV^e siècle dont l'existence est controversée.
- Encyclopédie de Diderot Alembert (1751): anti-monos (terme Grec) .
- En 3500 ans BC en Egypte: **kermésite** Sb_2S_2O et **Stibine** Sb_2S_3 utilisés comme produits de beauté (maquillage, Khol).
- En Mésopotamie : $Pb_2Sb_2O_7$ utilisé comme pigment jaune (Jaune de Naples).



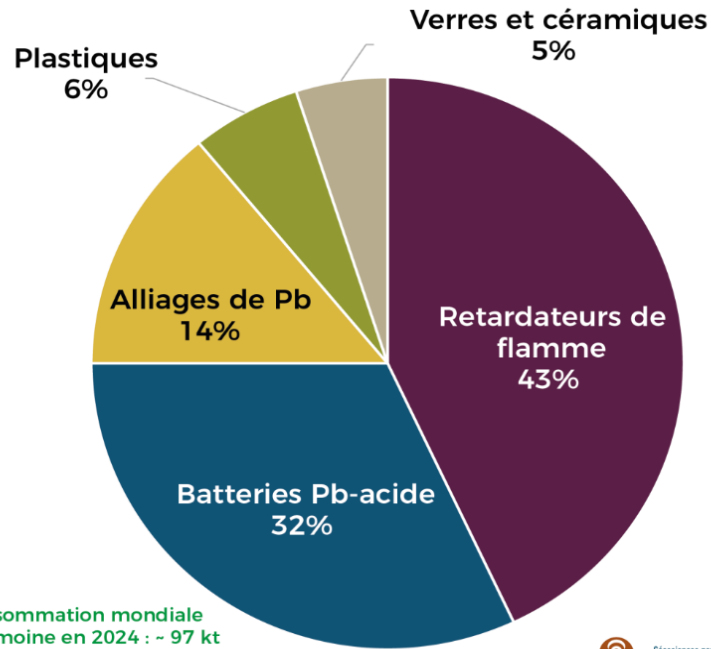
Stibine Sb_2S_3



Antimoine: Production et consommation

| | |
|------------------|---|
| Antimoine | |
| +5 | 834,0 |
| +4 | 2,05 |
| +3 | |
| +2 | |
| +1 | |
| -1 | |
| -2 | |
| -3 | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ |
| | 121,760 ① |

Usage de L'antimoine au sein de l' UE en 2022



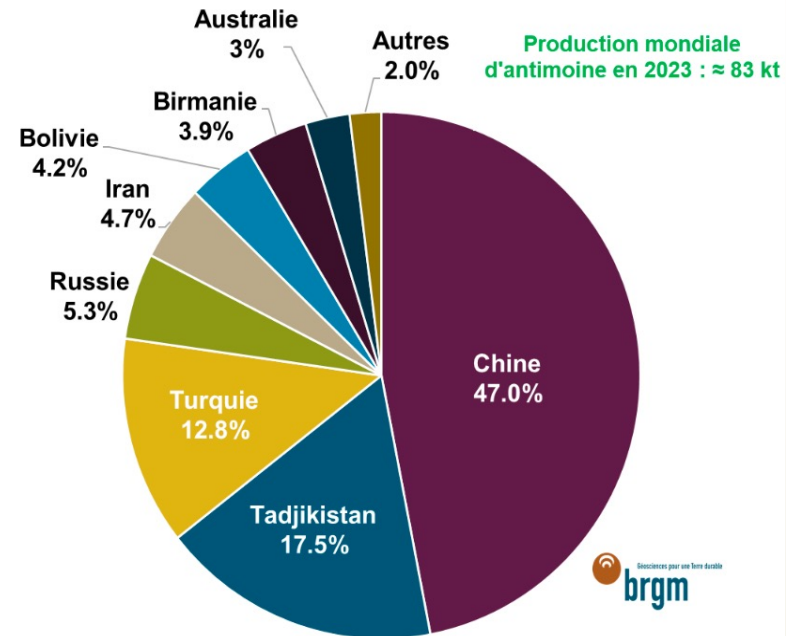
Consommation mondiale d'antimoine en 2024 : ~ 97 kt

Source : European Commission, SCREEN 2



Répartition de la production minière d'antimoine en 2022

Source : WMD, 2024



Production mondiale d'antimoine en 2023 : ≈ 83 kt



Antiparasitaire (Leishmanose)

L'antimoniate de méglumine. $C_7H_{18}NO_8Sb$

Emergence d'une contamination par l'antimoine en milieu urbain

| | |
|---|---------|
| Antimoine | |
| +5 | 834,0 |
| +4 | 2,05 |
| +3 | |
| +2 | |
| +1 | |
| -1 | |
| -2 | |
| -3 | |
| [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ | |
| 51 | 121,760 |

Emissions



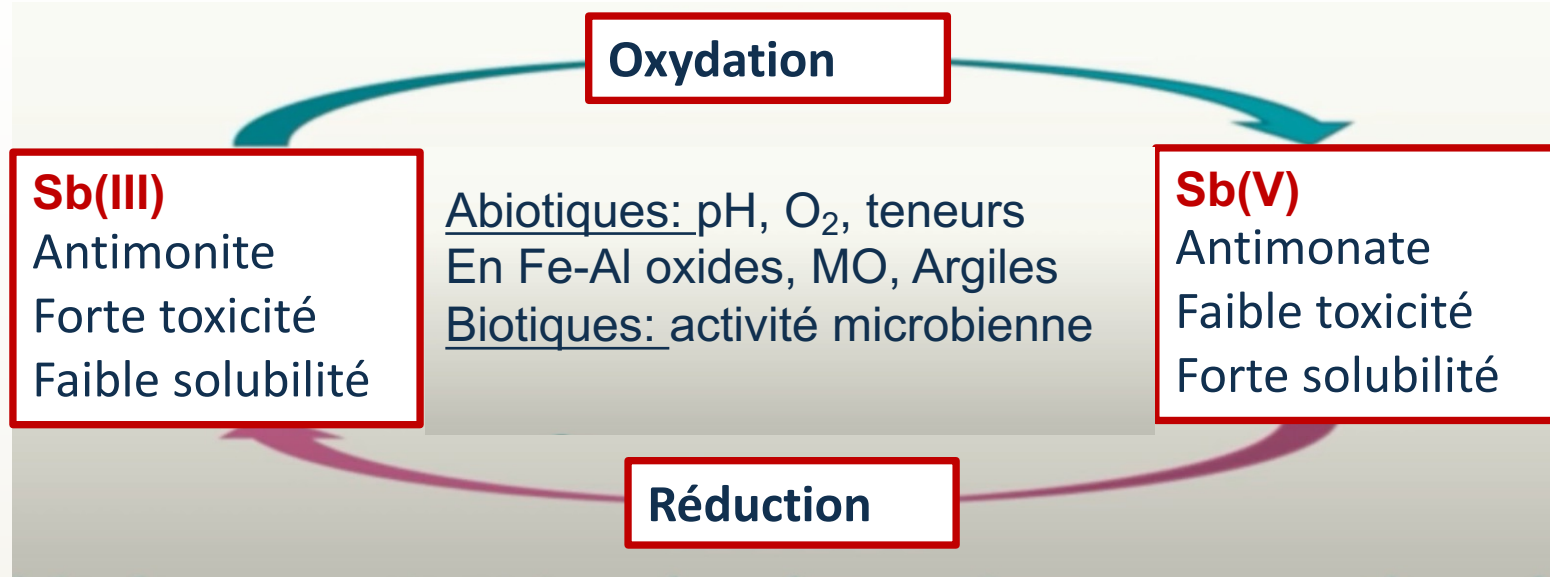
Incinérateur



Traffic automobile



Recyclage



Sb(III) et Sb(V) : formes majoritaires dans les hydrosystèmes et les sols (*Filella et al. 2002*).

Sb est un polluant routier et urbain émergent, il fait partie des éléments les plus enrichis dans les environnements urbains par rapport au fond géochimique.

(*Tian et al. 2014, Le Pape et al. 2012, Froger et al. 2018, Ayrault et al. 2013; Philippe et al, 2023*)

Problématiques

- Dans les bassins autoroutiers, l'antimoine dépassant régulièrement les seuils des référentiels utilisés pour les analyses en lixiviation (Cerema, Rapport d'étude Juillet 2021). La réactivité géochimique de Sb est un critère considéré pour la gestion des sédiments contaminés.

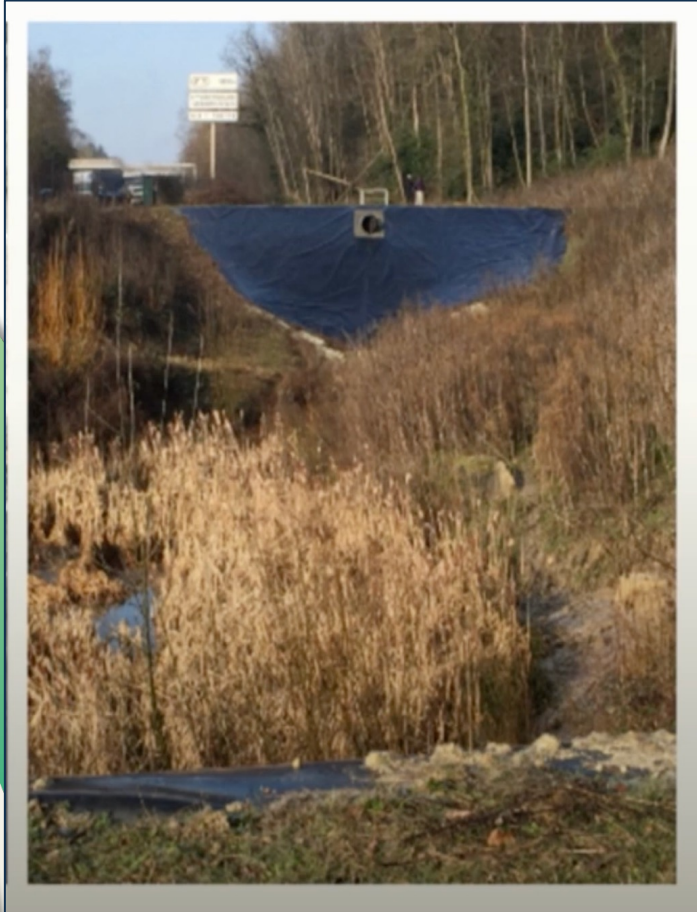
➔ **Quels mécanismes biogéochimiques provoquent ces transformations ?**

➔ **Quelles conséquences sur la mobilité de Sb dans les environnements**

de surface ?

Fh dans les environnements de surface

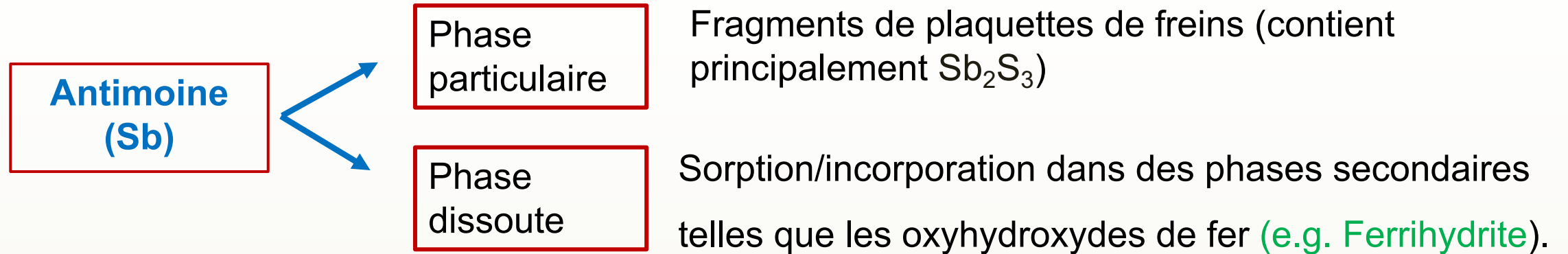
Les bassins autoroutiers comme modèles d'environnements de surface contaminés



- Des échantillons de sédiments ont été prélevés dans le bassin au pied de la descente tuilée.
- Les échantillons d'eau (phase dissoute, $<0,22 \mu\text{m}$) ont été collectés au même endroit.
- Les sédiments sont composés principalement de minéraux géogéniques usuels : argiles, quartz, calcite et les feldspaths

Exemple : Marcoussis dans le bassin versant de l'Orge
(Ile de France) (*Philippe et al, 2023*)

Les sources et formes d'antimoine en milieu routier



Ferrihydrite :

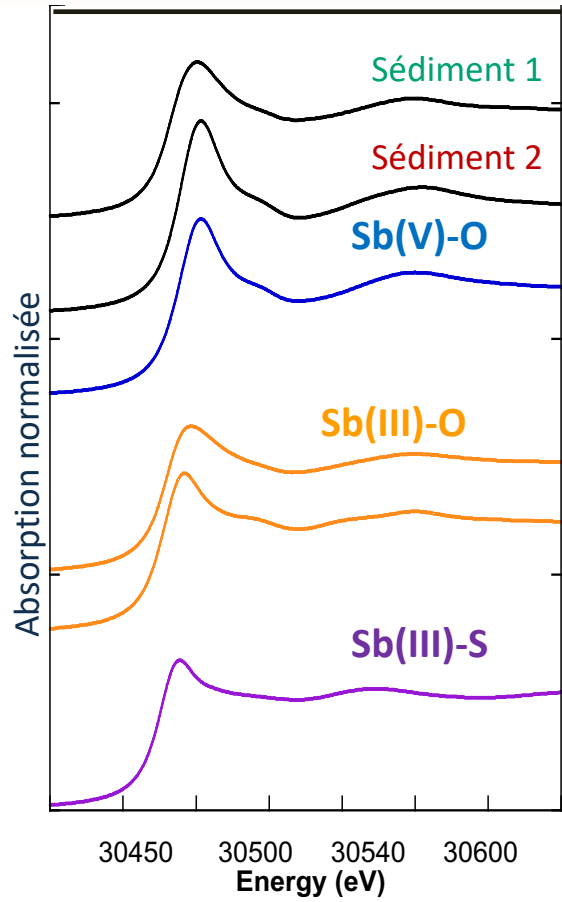
Fe(III) oxyhydroxyde ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nanoparticules (2-6 nm), mal cristallisé.

- Surface spécifique 200-700 m^2/g .

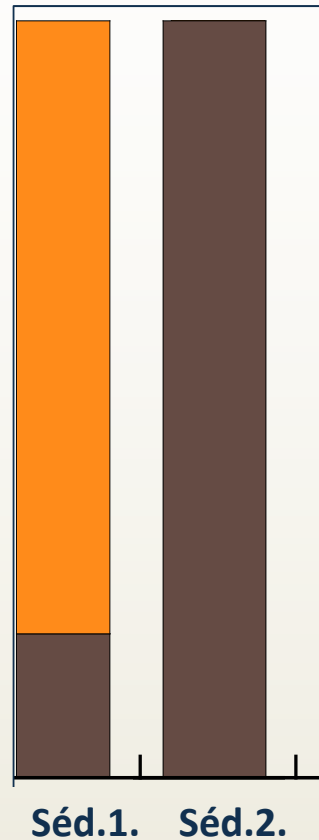
- Piégeage de polluants.
- Précurseur de plusieurs oxydes de fer dans l'environnement.

La chimie de l'antimoine dans les bassins autoroutiers

XANES au seuil K de Sb



■ Sb(III) - O
■ Sb(V) - O



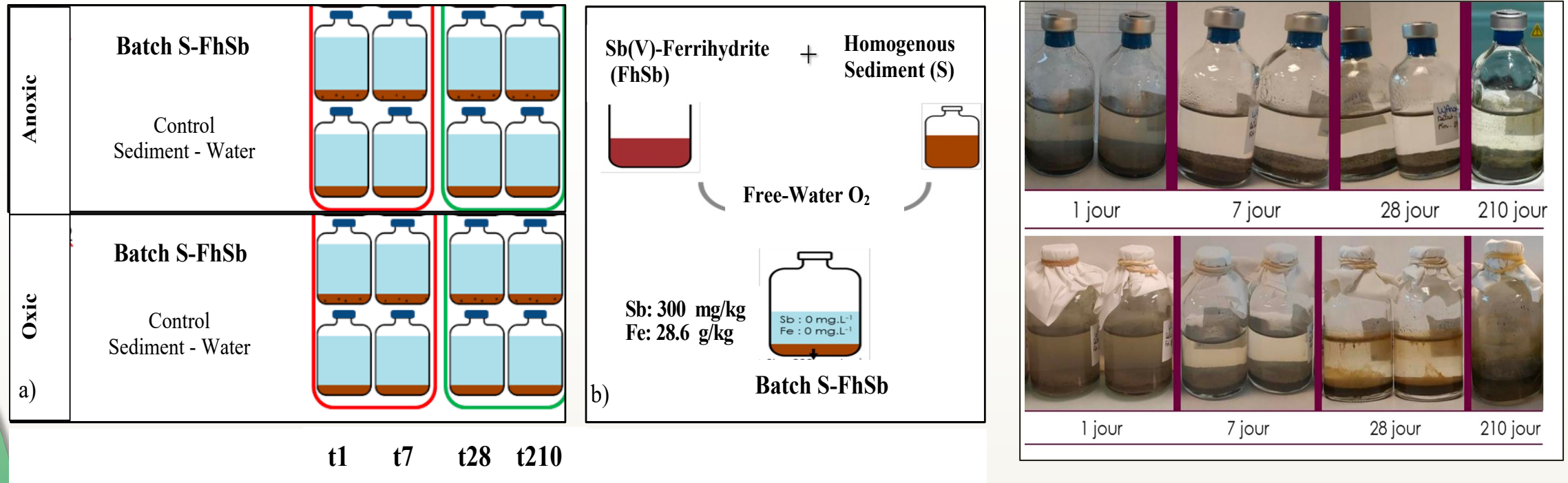
- **Mesures de l'environnement moléculaire par XAS au synchrotron (XANES Sb K-edge)**

→ Existence de plusieurs formes de Sb:
Sb(V)-O, Sb(III)-O, Sb(III)-S

→ En fonction des conditions physico-chimique et hypothèse qu'elles témoignent de processus biogéochimiques locaux .

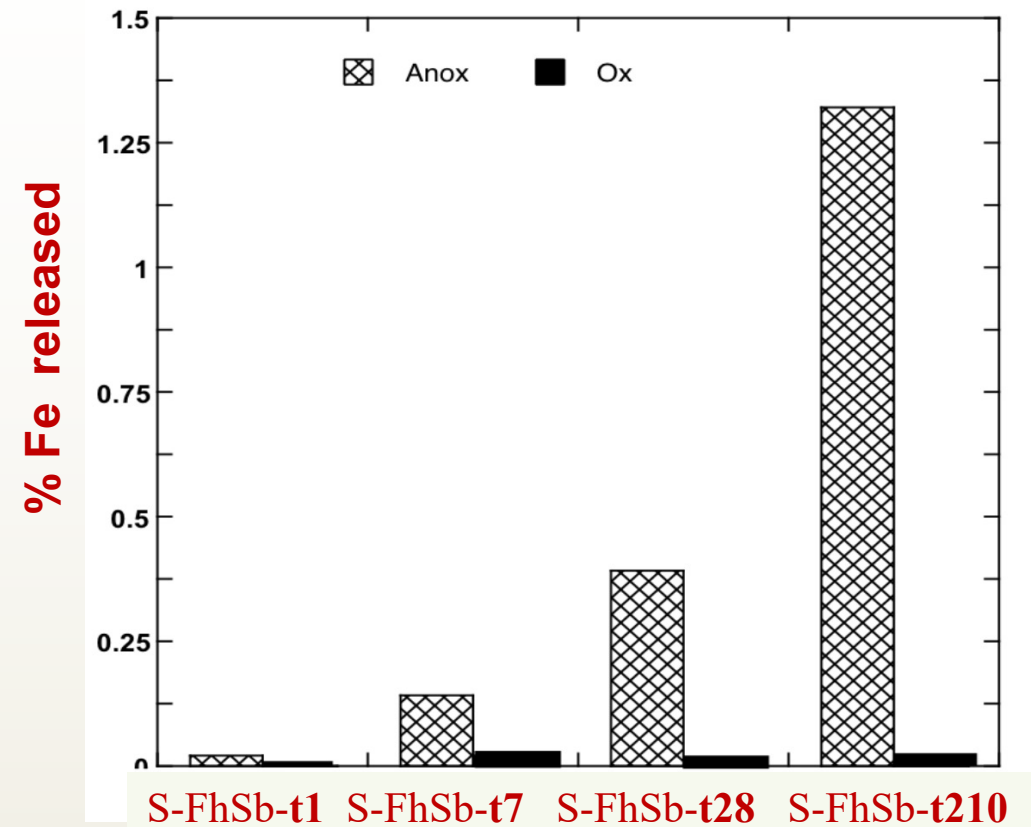
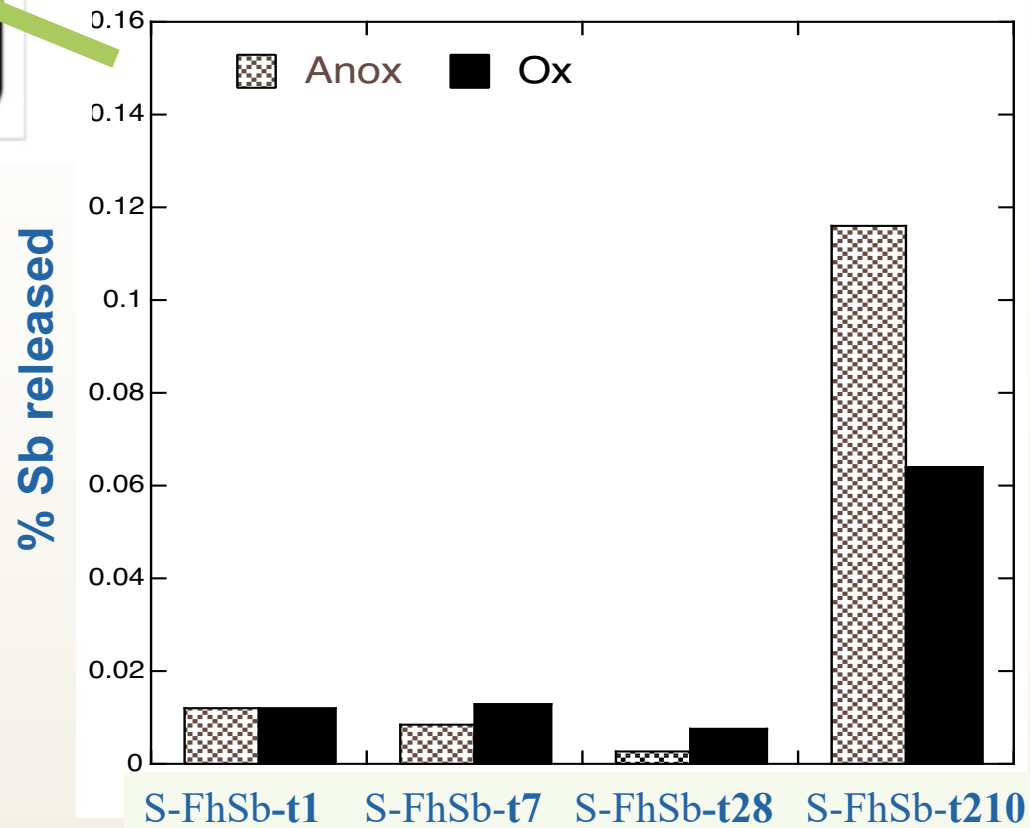
Philippe et al, 2023

Incubation de sédiments de bassin en conditions contrôlées



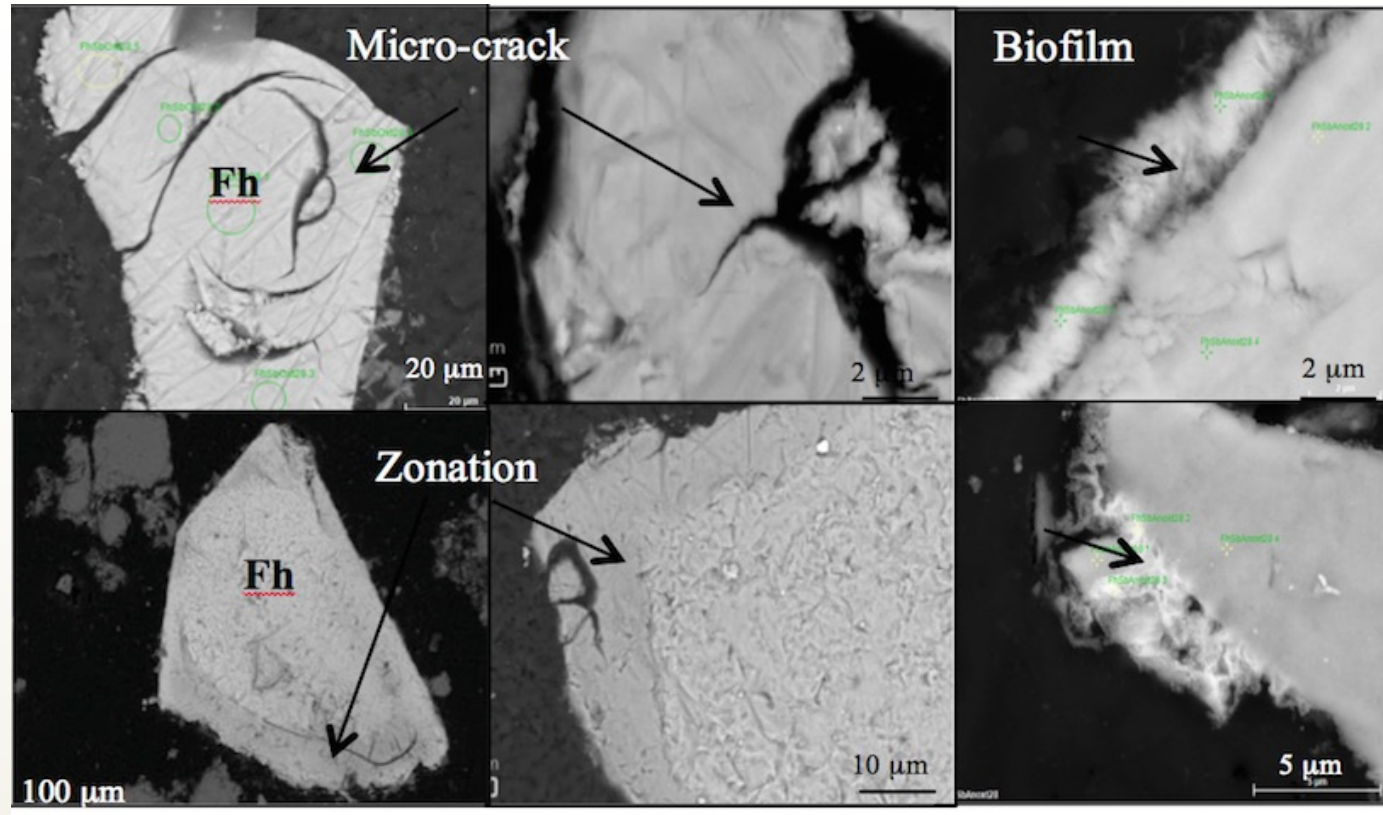
- ➔ Expérience d'incubation biotique de sédiments de bassins autoroutiers où Sb(V) est présent sous forme co-précipitée avec la ferrihydrite dans des conditions oxiqes ou anoxiqes modélisant les alternances ennoyé/dénoyé ([thèse Philippe, 2022](#)).
- ➔ Des prélèvements (sédiment et eau) sont effectués à différents pas de temps: 1 jour (t1), 7 jours (t7), 28 jours (t28) et 210 jours (t210) pour analyses géochimiques et minéralogiques.

Evolution de Sb et Fe en solution lors des expériences d'incubation



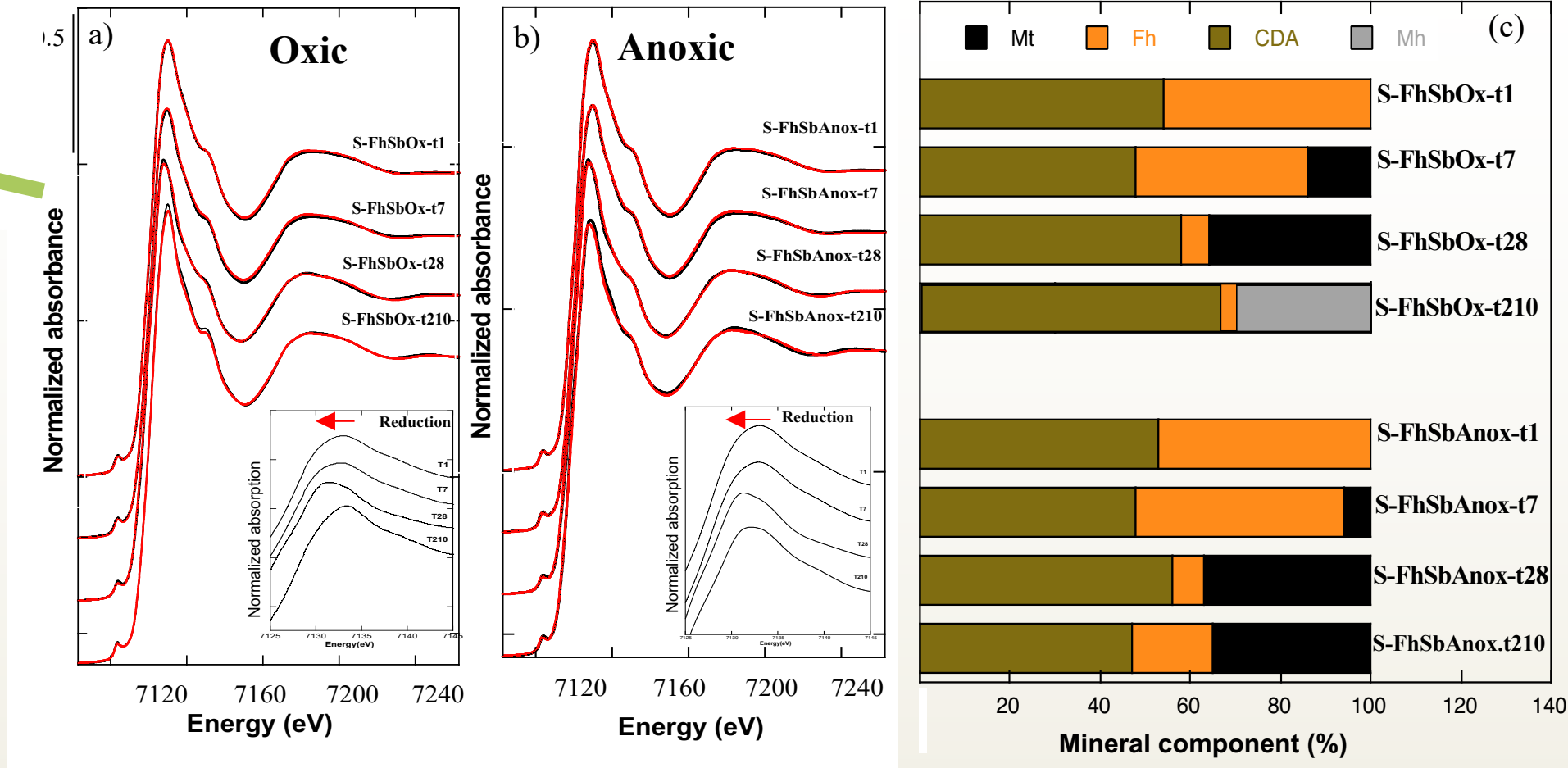
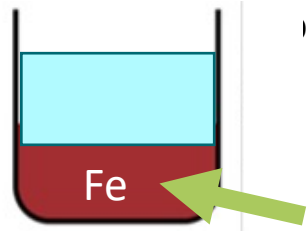
- Quelque soit le pas de temps étudié au cours de l'incubation, la libération de Sb et Fe en solution reste inférieure à 1% du stock initial introduit dans le sédiment.

Evolution de la minéralogie des sédiments incubés



- La transformation des particules de Fh est observée par MEB, avec des microfissures, en zonation autour des agrégats de Fh à t28 et t210.
- Une phase de type biofilm a été observée au bords d'agrégats massifs de particules de Fh à t28 dans des conditions anoxiques.

Evolution de la minéralogie et de la spéciation du fer



Les données XANES au seuil K du Fe montrent la transformation de la ferrihydrite (Fh) en magnétite (Mt) dans les deux conditions du fait de processus microbiologiques.

Réoxydation de (Mt) en Maghemite (Mh) en série oxicque (basin sec).

Spéciation de l'antimoine (Sb) par méthode EXAFS

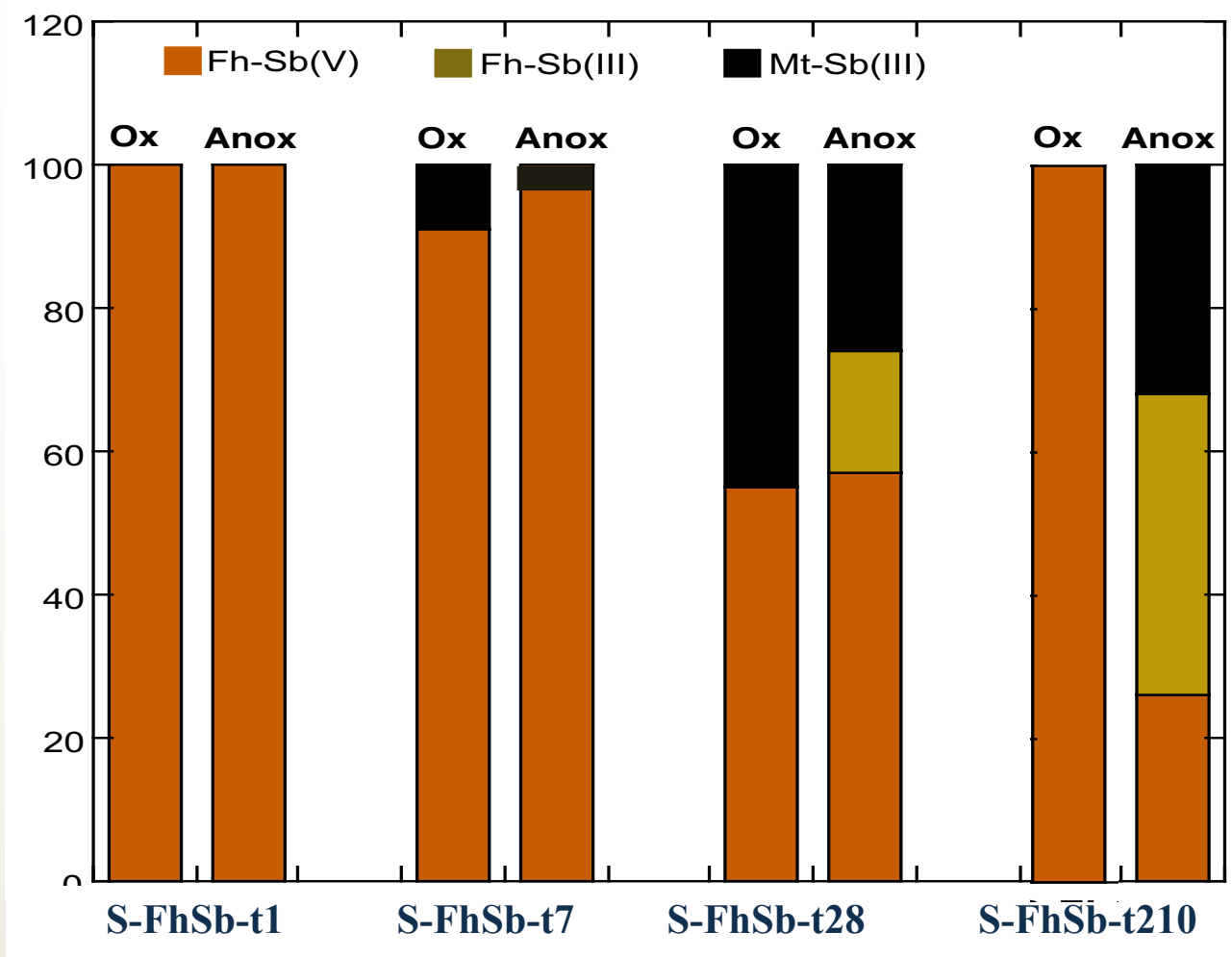
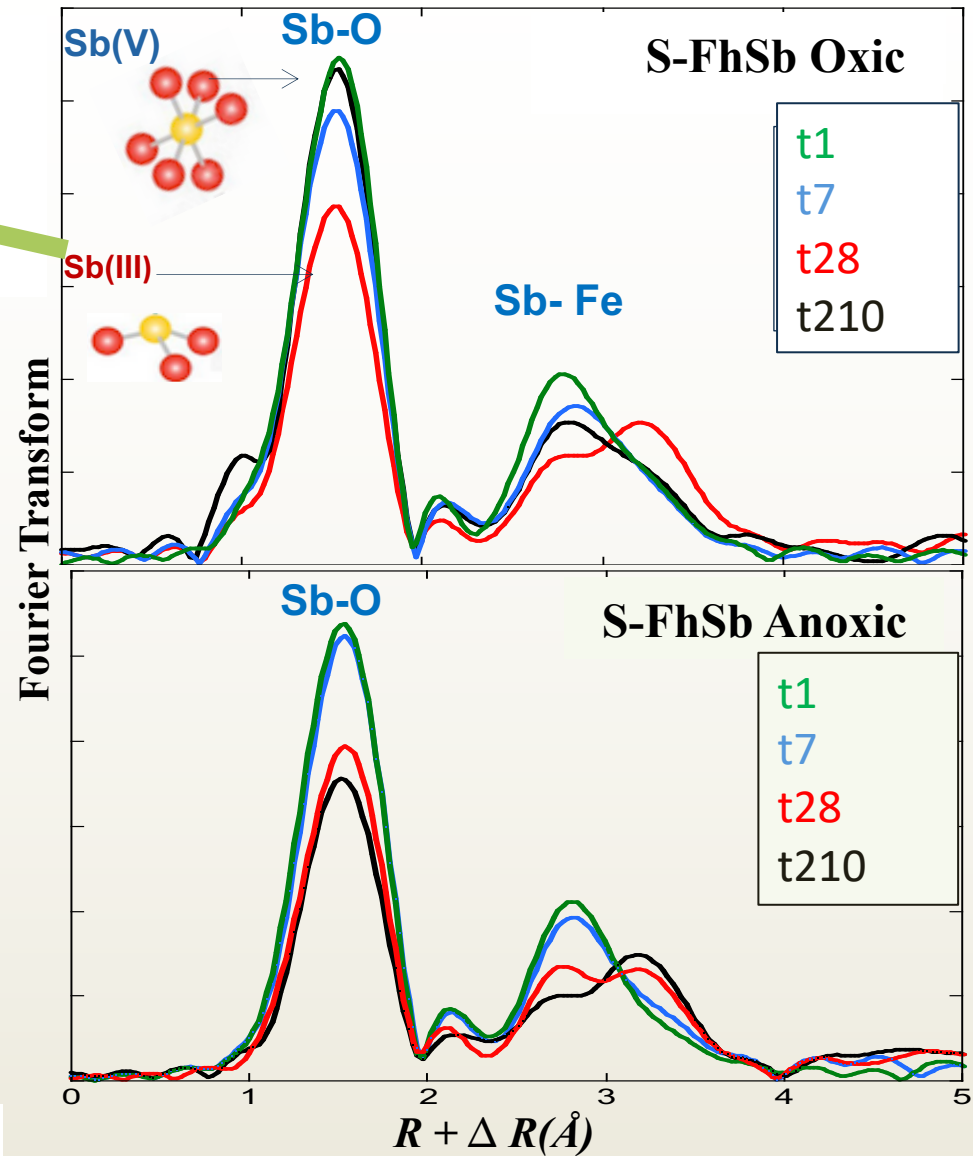
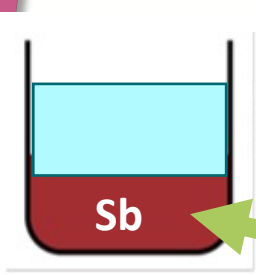
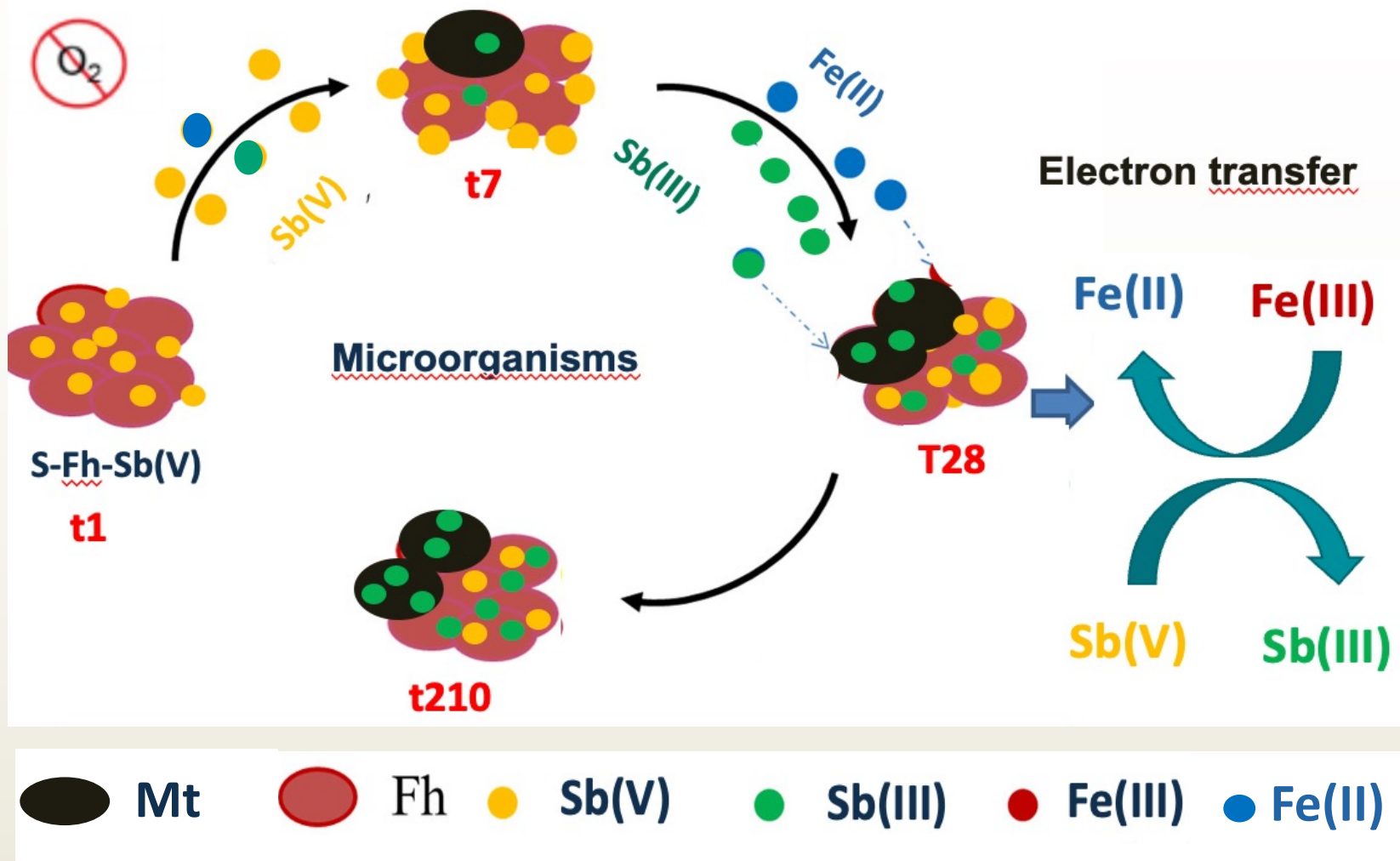


Schéma interprétatif des processus de bioréduction de la ferrihydrite Sb(V) lors de son incubation en anoxie dans des sédiments de bassin



Conclusions

Formation de **magnétite biogénique** à partir de la ferrihydrite par le consortium bactérien 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. **Cela est observé pour la première fois en conditions biogéniques.**

Dans l'expérience oxique modélisant le bassin à sec, la réoxydation de la magnétite portant Sb(III) en phases à Sb(V) est très rapide, confirmant **la forte réactivité géochimique du Sb lorsqu'il est soumis à des fluctuations redox.**

Dans ces conditions avec beaucoup de fer disponible pour la bioréduction microbienne, pas de sulfuration de l'antimoine contrairement à ce qui était observée dans le bassin.

Implications

Le relargage de Sb vers la colonne d'eau est très faible (inférieure à 1 %) du stock initial introduit dans le sédiment en conditions statiques, Quel que soit le pas de temps étudié au long de l'incubation.

les connaissances fondamentales que nous apportons ici pourraient contribuer à définir les conditions favorable à la rétention du Sb en phase solide, pour la gestion des sols et sédiments contaminés et améliorer la représentativité environnementale des essais standardisés.

➡ *Merci pour votre attention*



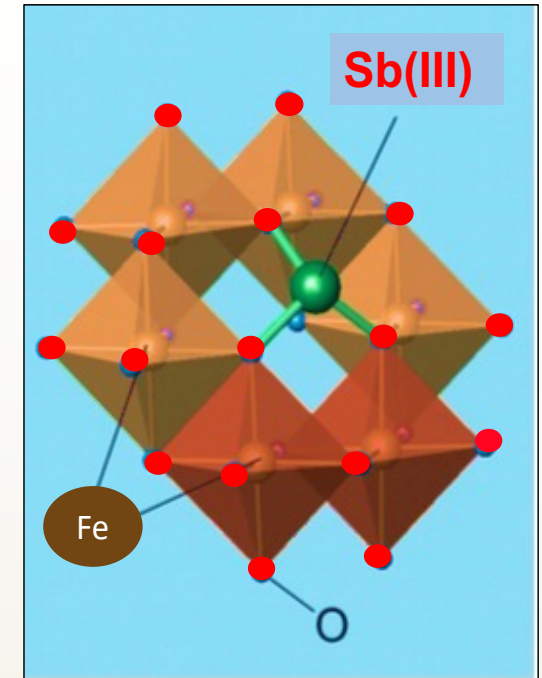
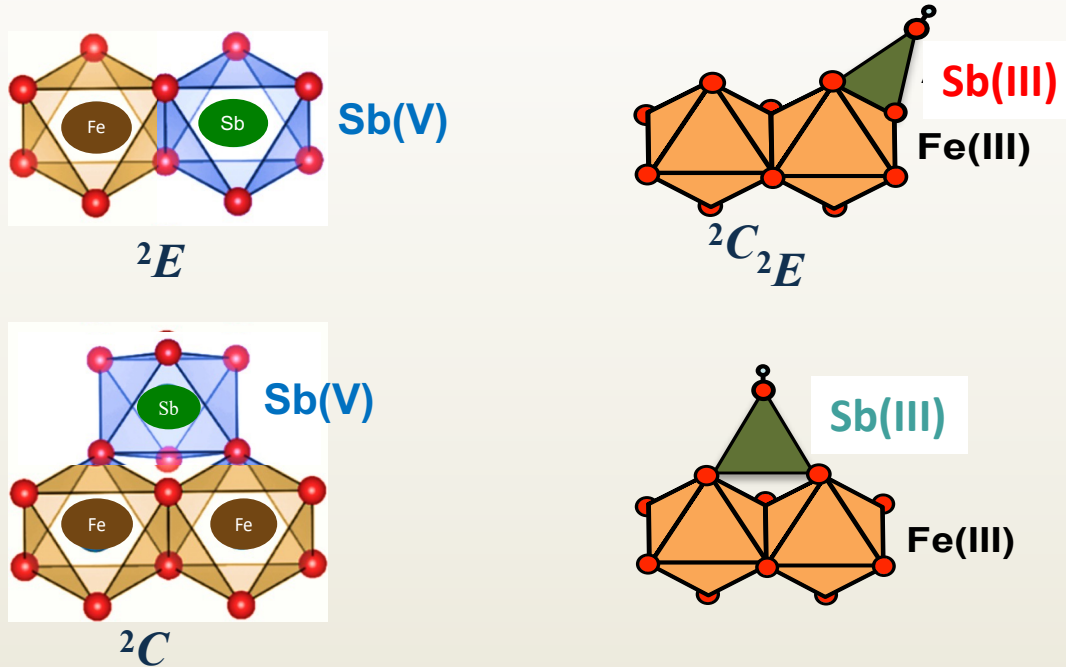
Références

- Filella M , Nelson Belzile, Yu-Wei Chen. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence, *Earth-Science Reviews*, Volume 57, Issues 1–2, 2002.
- Filella M, May P.M (2003). 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.
- Froger, C., Ayrault, S., Evrard, O., Monvoisin, G., Bordier, L., Lefevre, I., 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.
- Philippe, M., Le Pape, P., Resongles, E., Landrot, G., Freydier, R., Bordier, L., Baptiste, B., Delbes, L., Baya, C., Casiot, C., and Ayrault, S. (2023) Fate of antimony contamination generated by road traffic – A focus on Sb geochemistry and speciation in stormwater ponds. *Chemosphere*, 2023, 313, pp.137368.
- Kirsch, R., Scheinost, A.C., Rossberg, A., Banerjee, D., Charlet, L. Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite. *Mineral. Mag.* **2008**, 72, 185–189.
- Le Pape P, Ayrault S and Quantin C, 2012, Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology* 472–473: 99–110, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.09.042.
- Mitsunobu, S., Muramatsu, C., Watanabe, K., Sakata, M. (2013) Behavior of antimony(V) during the transformation of ferrihydrite and its environmental implications. *Environ Sci Technol.* 2013 Sep,47(17):9660-9667. doi: 10.1021/es4010398. PMID: 23909642.
- Cerema, Rapport d'étude juillet 2021. Réalisation d'un schéma directeur de gestion des sédiments de bassins routiers.
- Tian et al 2014. A Comprehensive Global Inventory of Atmospheric Antimony Emissions from Anthropogenic Activities, 1995–2010. *Environmental Science & Technology*, Vol 48/Issue 17.



Antimony Speciation: Sb K-edge EXAFS spectra

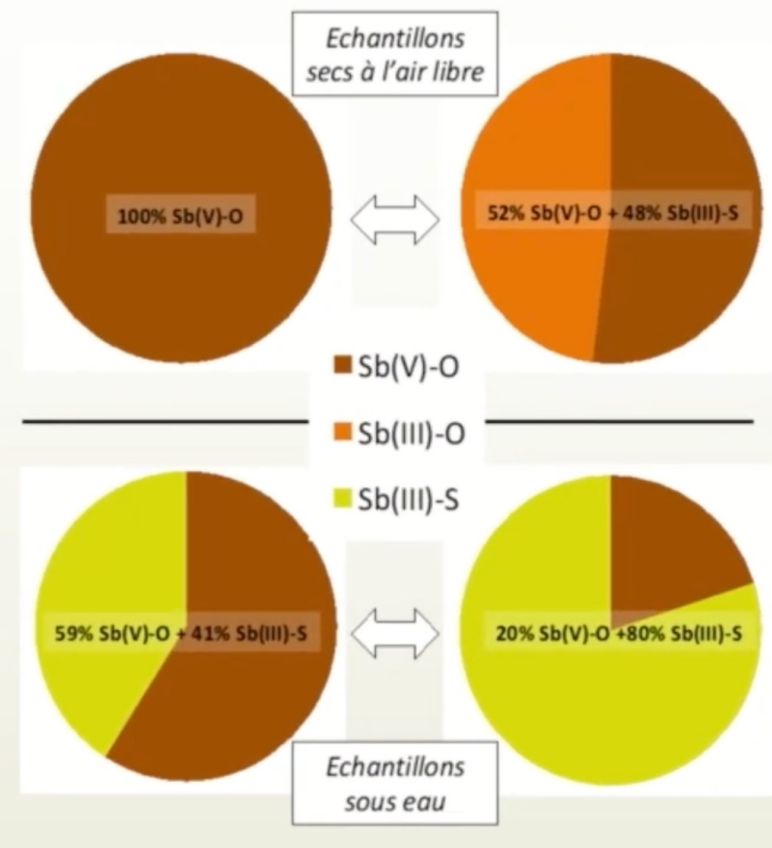
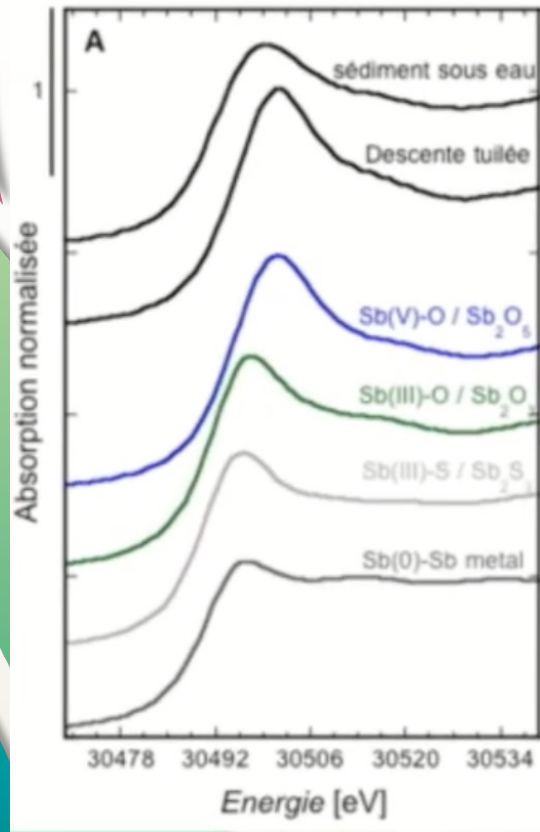
- Shell fitting of EXAFS data show an octahedral Sb–O linkage, along with Sb–Fe shells at distances of 3.06–3.10 and 3.57–3.6 Å, these Sb–Fe distances correspond to edge-sharing 2E and double-corner-sharing 2C linkages, respectively, between Sb(V)–O and Fe(III)–O octahedra in Ferrhydrite.



- The trigonal pyramid $\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}_3$ units occupy usual positions of Fe(III) tetrahedra in magnetite, which is coordinated to 6 FeO₆ octahedra via corner-sharing at a distance of 3.6 Å.

La chimie de l'antimoine dans les bassins autoroutiers

XANES au Sb-K edge



- **Mesures XAS au Synchrotron (XANES Sb-K-edge)**

montrent l'implication de nombreuses formes de Sb :

Sb(V)-O, Sb(III)-O, Sb(III)-S

en fonction des conditions physico-chimie, témoignant de processus biogéochimiques.

Ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

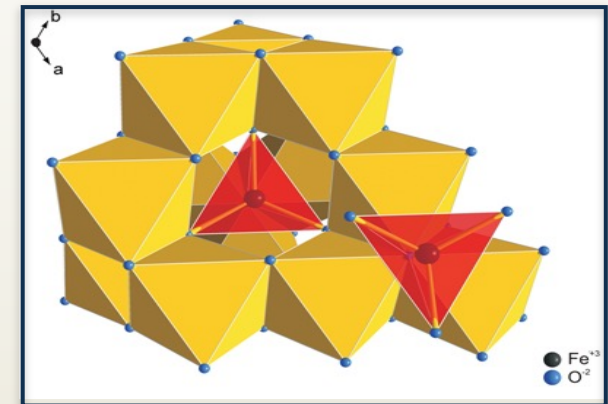
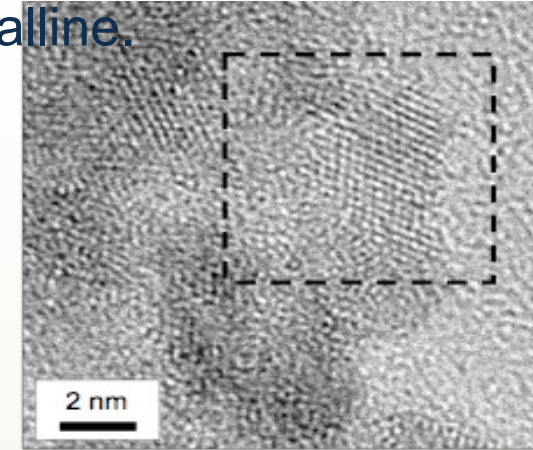
- Fe(III) oxyhydroxide ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nanosized (2-6 nm), poorly crystalline.
- Surface area 200-700 m^2/g .

- Structural model

- Single phase (δ -Keggin cluster).
- 20% of Fe(III) has tetrahedral coordination. (*Maillot et al 2011*).

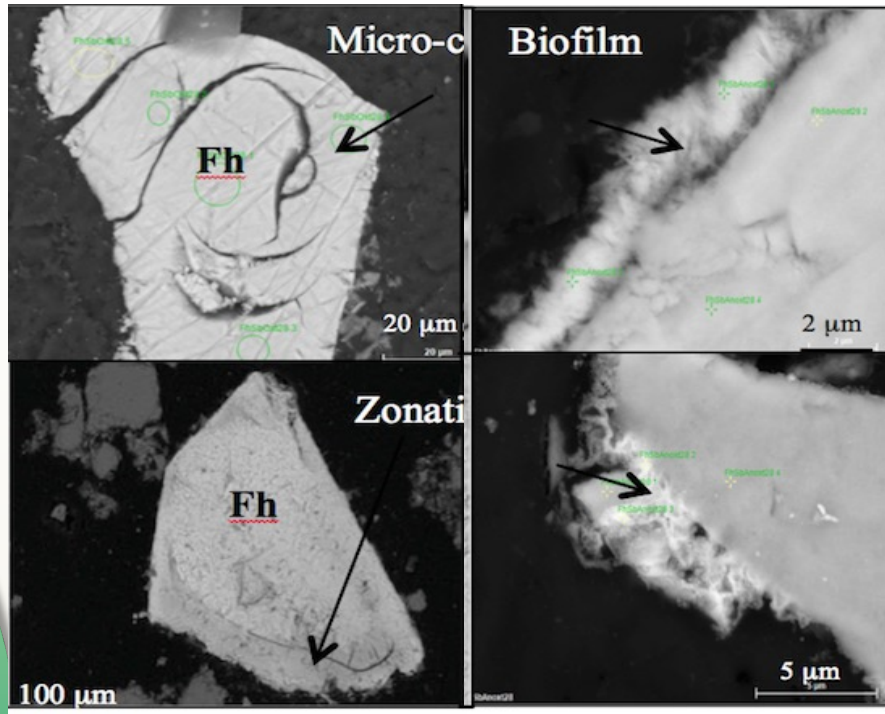
- Several applications

- Pollutants scavenging .
- Biological storage of iron in cells
- Precursor for most environmental iron oxides in soils.

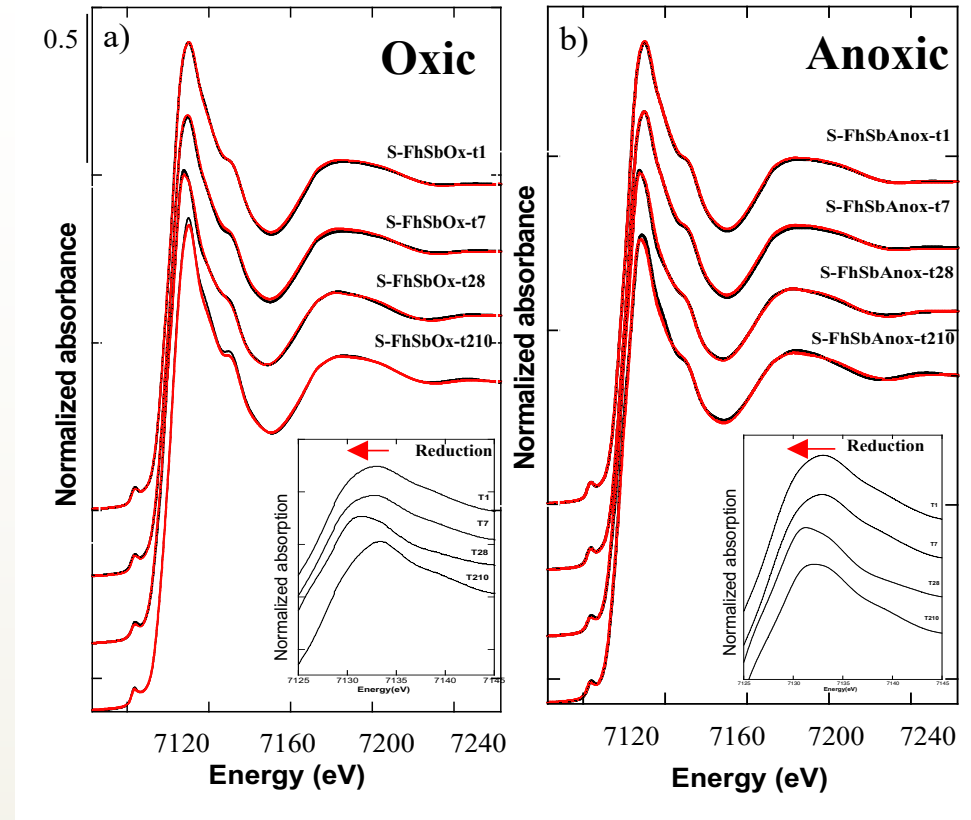


δ -Keggin cluster of Fh, *Michel et al. (2007)*

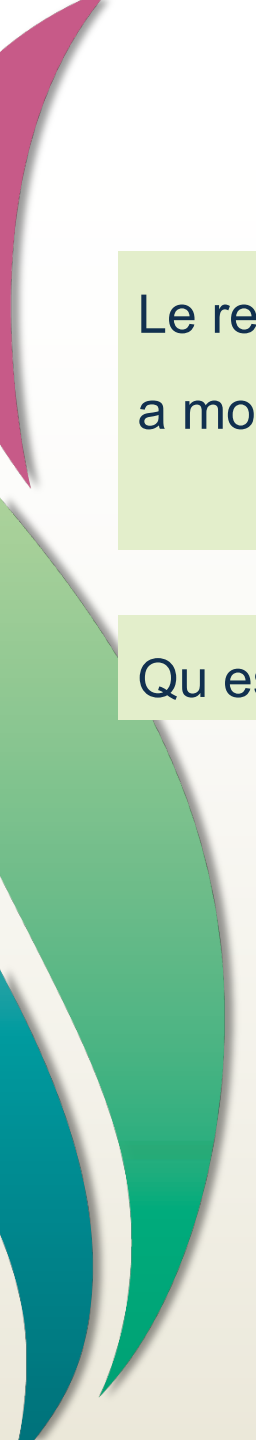
Evolution de la minéralogie (MEB)



- La Transformation des particules de Fh est observée par MEB, avec des microfissures, zonation et biofilm autour des agrégats de Fh à t28 et t210.



- Les données XANES au seuil K du Fe montrent la transformation de la ferrihydrite (Fh) initialement introduite en magnétite (Mt) dans les deux conditions du fait de processus microbiologiques.



Le relargage de Sb vers la colonne d'eau est très faible ($\ll 1\%$) mais le système ouvert comme il y a moins de fer disponible.

Qu'est-ce que ça implique sur la gestion de Sb en milieu urbain

