L'antimoine, un polluant émergent dans les sols et rivières urbaines : les bassins de rétention autoroutiers comme modèles de milieux récepteurs réactifs

Maëva Philippe[1,2], Pierre Le Pape[2], Louise Bordier[1], Gautier Landrot[3], Ludovic Delbes[2], Sophie Ayrault[1,*]

[1] 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)
[2] 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
[3] Synchrotron SOLEIL, L'Orme Merisiers, F-91190 St Aubin (France)

* sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

Résumé

Cette action vise à étudier le cycle environnemental de l'antimoine (Sb), un contaminant urbain émergent. La première année a été principalement consacrée à la caractérisation des sources urbaines de Sb et des lieux où il se concentre : les bassins de rétention autoroutiers. Les résultats d'analyse élémentaire des solides par ICP-MS des sédiments et des eaux confirment que ces bassins sont des sites accumulant fortement l'antimoine, avec des facteurs d'enrichissement de 5 à 200 par rapport au fond géochimique, après normalisation à l'aluminium. Pour déterminer les sources et les formes chimiques de l'antimoine dans ces échantillons, une première étude de faisabilité des mesures de spéciation sur les phases solides et liquides a été conduite. Après analyse minéralogique des solides prélevés par diffraction des rayons X, des mesures de spéciation de Sb en phase solide ont été effectuées par absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron (XANES). Les analyses minéralogiques des échantillons des bassins et de bord de route ont révélé la présence d'amiante dans les solides, possiblement liée à son ancienne utilisation dans les patins de frein de véhicules avant son remplacement par des composés contenant de l'antimoine, et/ou liée aux routes. L'étude préliminaire de la spéciation solide de Sb révèle différents degrés d'oxydation et ligands pour Sb dans des solides prélevés en descente tuilée (Sb(V)-O) et dans un sédiment de fond de bassin routier (mélange Sb(V)-O et Sb(III)-S). Cette dernière information pointe la forte influence des conditions redox du milieu sur la spéciation de Sb.

Points clefs

- ✓ *Les bassins de rétention des eaux routières sont des sites pertinents pour l'étude du cycle de l'antimoine en milieu urbain.*
- ✓ *Les facteurs d'enrichissement enregistrés sont très élevés pour l'antimoine, comme pour le cuivre, le cadmium et le zinc, identifiés comme des polluants routiers.*
- ✓ *Différentes formes chimiques sont impliquées dans le cycle biogéochimique de l'antimoine lors de son parcours depuis les bords de route jusqu'aux bassins récepteurs.*

Abstract

This action aims to study the environmental cycle of antimony (Sb), an emerging urban contaminant. The first year was mainly devoted to the characterization of urban sources of Sb and the motorway retention basins where it is concentrated. The results of elemental analysis of solids by ICP-MS of sediments and waters confirm that high antimony accumulation is observed in these ponds. Enrichment factors (i.e., concentrations compared to the geochemical background) up to 200 are calculated. To determine the sources and chemical species of antimony in these samples, a first study of speciation measurements on the solid and liquid phases was conducted. After the mineralogical analysis by X-ray diffraction of solid samples, solid phase Sb speciation measurements were performed by X-ray absorption on synchrotron radiation (XANES). Mineralogical analyses of pond and roadside samples revealed the presence of asbestos in the solids, possibly related to its use in vehicle brake pads prior to its replacement by antimony-containing compounds, and/or originated form the road. The preliminary XANES study of the solid speciation of antimony reveals different degrees of oxidation and ligands for Sb in roadside gutter dust (Sb(V)-O) and in road basin bottom sediment (Sb(V)-O and Sb(III)-S mixture). This last information, points to the strong influence of the environmental redox conditions on Sb speciation.

Key points

- ✓ *Road water retention ponds are relevant sites for the study of the antimony cycle in urban areas.*
- ✓ *The recorded enrichment factors are very high for antimony, as for copper, cadmium and zinc, identified as road pollutants.*
- ✓ *Different chemical forms are involved in the biogeochemical cycling of antimony as it travels from roadsides to catchment areas.*

Introduction

Cette action vise à retracer la trajectoire historique de l'antimoine, un contaminant urbain émergent, qui a déjà un lourd passé de contamination, mais dont la géochimie est globalement peu connue dans ce contexte (Filella et al. 2009). L'antimoine est utilisé pour ses propriétés ignifuges dans la fabrication de matières plastiques, les peintures, les systèmes de freinage automobile et les produits électroniques (Turner and Filella 2020; Österle et al. 2001; Dupont et al. 2016; Multani et al. 2016; Turner and Filella 2017)). Il est principalement rejeté dans l'environnement urbain *via* l'incinération des déchets (Tian et al. 2014) et le trafic routier (Hjortenkrans et al. 2006). Du fait de sa faible concentration naturelle (Reimann et al. 2010), l'augmentation soudaine de sa concentration observée dès 2002 dans l'air (Ayrault et al. 2010) et l'eau (Tessier and Bonté 2002) fait 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 du bassin versant de la Seine, et jusqu'à la fin des années 90, l'histoire de l'antimoine est étroitement associée à celle du plomb du fait de l'existence de sources communes (par exemple, l'antimoine est souvent présent dans les alliages à base de plomb). 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 montrée sans ambiguïté (Froger et al. 2018). Toutefois, bien que certaines de ces sources soient localement identifiées, il est pour le moment impossible de quantifier la part de ces sources dans le schéma de contamination global.

Dans ce cadre, le projet s'intéresse aux sources anciennes et actuelles d'antimoine en milieu urbain, ainsi qu'à son transfert dans les hydrosystèmes sous forte pression anthropique. L'augmentation des enrichissements en Sb liés à l'urbanisation lors des dernières décennies dans le bassin versant de la Seine justifie la réalisation d'un suivi des caractéristiques de cette contamination en milieu urbain. Les présentes recherches ont pour but d'identifier les étapes clés qui contrôlent le cycle biogéochimique de ce contaminant en milieu urbanisé, milieu peu étudié dans la littérature qui se concentre sur les milieux miniers (*e.g.* (Arsic et

al. 2018; Okkenhaug et al. 2011)), ou encore les stands de tir en milieux forestiers, le plomb de chasse étant durci par ajout d'antimoine (*e.g.*, (Hjortenkrans et al. 2007)). En milieu urbain sont publiés des travaux concernant la spéciation de l'antimoine dans les poussières atmosphériques (Varrica et al. 2013; Canepari et al. 2010) et une étude présentant la forme chimique de Sb en phase liquide (Sb(III)/Sb(V) après extraction à partir de de sols urbains (Amereih et al. 2005).

La première année du projet (2020) a été principalement consacrée à la caractérisation des sources urbaines d'antimoine et des lieux où il se concentre : les bords de route et les bassins de rétention des eaux de ruissellement des routes. L'objet du présent rapport est de présenter :

- l'approche méthodologique mise en œuvre,
- les sites de prélèvement sélectionnés,
- les premiers résultats de chimie élémentaire, de minéralogie et de spéciation solide obtenus en 2020.

1. Approche méthodologique

Trois volets complémentaires sont mis en œuvre pour mieux comprendre le cycle biogéochimique de ce contaminant émergent en milieu urbain : sources, mobilité, écotoxicité. Pour replacer l'antimoine dans son contexte et mieux identifier ses sources, les concentrations d'une large gamme d'éléments sont également examinées, soit parce que ce sont également des polluants identifiés comme routiers (*e.g.* Cu, Zn, Pb (Sternbeck J. 2002)) soit parce que ce sont des éléments, majeurs ou traces, qui peuvent renseigner sur l'origine des sédiments et/ou leur principales composantes minéralogiques (*e.g.* Al, Ti). Le couplage d'outils isotopiques et radio-isotopiques sera utilisé pour discriminer les sources (anciennes et récentes) et évaluer les temps de transfert de la contamination, dans l'objectif de guider des pratiques de gestion durable des flux urbains. Pour ce faire, nous proposons d'utiliser la signature isotopique de l'antimoine, δ^{123}Sb comme traceur discriminant des différentes sources dans les matrices liquides et solides contaminées. L'utilisation conjointe de la spectroscopie d'absorption des rayons X permettra de déterminer la spéciation de l'antimoine en phase solide et ainsi d'émettre des hypothèses sur ses mécanismes de mobilité à l'échelle moléculaire (par exemple entre compartiments sol-sédiment-eau, et entre milieu et biote). En effet, la connaissance détaillée de l'état chimique de Sb (degré d'oxydation et phases porteuses) est essentielle pour comprendre les propriétés de transfert de cet élément toxique dans l'environnement et pour quantifier sa toxicité pour les écosystèmes.

Malgré l'augmentation significative de la concentration en Sb dans différents compartiments des milieux urbains tels que les sols, les sédiments de rivières, ou encore les poussières de routes (Le Pape et al. 2012; Froger et al. 2018), peu d'études se sont focalisées sur les formes chimiques de Sb dans ces compartiments. A notre connaissance, une seule étude a mesuré la spéciation de Sb dans des particules atmosphériques de manière directe sans faire intervenir d'étapes d'extraction chimique (Varrica et al. 2013), indiquant la coexistence de formes Sb(III) et Sb(V). Par ailleurs, quelques études ont documenté les formes chimiques de Sb dans des solides prélevés en milieu urbain en utilisant une approche indirecte, après minéralisation des solides et séparation des formes impliquées par chromatographie, introduisant potentiellement un biais analytique. Ainsi, des poussières prélevées dans un tunnel (Quiroz et al. 2013), des particules atmosphériques urbaines (Canepari et al. 2010), et des sols de bord de routes (Amereih et al. 2005) ont été analysés, concluant également à la coexistence des formes Sb(III) et Sb(V). Malgré ces quelques résultats, il est actuellement difficile de déterminer les mécanismes à l'échelle moléculaire régissant la dynamique de Sb dans les hydrosystèmes en milieu urbain. De plus, les propriétés de mobilité des différentes formes chimiques de Sb impliquées restent à l'heure actuelle inconnues. Pour répondre à ces questions, il est nécessaire de mettre en place un schéma spatial et temporel de prélèvement, permettant de replacer ces différentes formes chimiques de Sb dans une continuité de transfert des eaux et particules entre les sources et les différents réservoirs des hydrosystèmes.

Enfin, le dernier volet du projet propose d'examiner l'écotoxicité de l'antimoine pour des écosystèmes représentatifs des milieux aquatiques. Ceci a pour objectif de qualifier l'impact réel de cette contamination sur le milieu soumis à des pressions urbaines.

La stratégie pluridisciplinaire choisie a pour but d'identifier les sources d'émission d'antimoine, les processus subis par cet élément au cours du cheminement dans l'environnement et, *in fine*, d'obtenir des informations sur sa toxicité potentielle. Il s'agit donc de centraliser les recherches sur des échantillons clés, prélevés en conditions non-perturbées, depuis la collecte jusqu'à l'analyse. Ainsi, les échantillons en profondeur (sous eau ou sous sédiments) seront prélevés et conservés en anoxie afin de ne pas provoquer de

changements redox, affectant potentiellement les phases porteuses de Sb. Cela nécessite un travail coordonné et un certain nombre de mises au point techniques afin de régler les conditions de collecte/conservation/transport, les quantités à collecter et les protocoles d'analyse. Ces aspects doivent être considérés en tenant compte des contraintes liées aux sites d'échantillonnage, comme la quantité de sédiments disponibles par exemple.

2. Les sites et les échantillons

Au cours de l'année 2020, des échantillons représentatifs de la source routière ont été prélevés dans des bassins de rétention autoroutiers, concentrateurs de cette contamination. Ces bassins ont été repérés lors de précédents travaux menés au LSCE, notamment pour le bassin d'Orsay, ou ont été sélectionnés en fonction de leur localisation, du type et de l'emprise de la surface de ruissèlement drainée. Les bassins de Marcoussis nous ont été proposés par le responsable des bassins d'Orsay (DIRIF, CEI ORSAY). Ils sont tous situés dans le bassin versant de l'Orge, dont le fort gradient d'urbanisation amont-aval et la réactivité aux phénomènes météorologiques sont des atouts pour étudier les processus modulant le cycle biogéochimique de Sb. Grâce à nos études précédentes sur la dynamique des contaminants dans le bassin de l'Orge (Le Pape et al. 2012; Froger et al. 2018), nous connaissons bien les paramètres généraux (occupation des sols, géologie, topologie, etc.), la dynamique spatiale et temporelle de la contamination anthropique, et les acteurs locaux. Les trois sites de bassins de rétention ont été sélectionnés sur la base de différences de nature et d'emprise des zones sur lesquelles les eaux de ruissellement sont drainées (urbaine + routière pour Orsay géré par la DIRIF, majoritairement routière pour Marcoussis également géré par la DIRIF et 100 % routière pour Bréthencourt sous la concession Cofiroute). Les sites diffèrent également par leur conception (bassin de décantation, bassin de filtration, bassin en toile PVC, etc.). Tous se trouvent sur des tronçons routiers à forte densité journalière de véhicules : 40000 à 60000 véhicules/jour.

2.1. Géologie des sites

La géologie du bassin versant de l'Orge est principalement composée de limons des plateaux, de sables de Fontainebleau, d'argiles à Meulières et de calcaire de Brie et de Sannois. Dans les plaines alluviales, on identifie principalement des colluvions de versant et de fond de vallon, des alluvions, et des affleurements de sables de Lozère colluvionnés. Au niveau minéralogique, cela implique donc une composante importante de quartz, de calcite et de minéraux argileux.

Le système de bassins d'Orsay est situé sur une formation calcaire d'Etampes mais peut également drainer les formations des argiles à meulières, limons des plateaux et sables de Lozère. Sous ces formations géologiques à l'affleurement se trouve la nappe de l'Oligocène. Les limons des plateaux (loess) sont composés de quartz et feldspaths et les argiles à meulière de silice et de Quartz microcristallin. Les sites de Marcoussis sont proches des sables de Fontainebleau et du calcaire de Brie. L'environnement géologique des bassins de Bréthencourt est composé de Limons des plateaux, de sables de Fontainebleau et de Lozère, d'argiles à meulières et de calcaires d'Etampes.

2.2. Site d'Orsay

La série de bassins du site d'Orsay est dimensionnée pour limiter l'inondation des zones urbaines de la ville d'Orsay se trouvant en aval du plateau de Saclay. Il est composé de 3 bassins en cascade, le bassin 1 étant celui le plus en amont et le bassin 3 l'exutoire du système. On note la présence d'une mare cachée par la végétation au nord-est du bassin 3, et alimentée par une source provenant du plateau en contre-haut, et ne faisant pas partie des aménagements de l'ouvrage (Fig. 1). Les bassins sont bâchés sur les flancs de déversement des buses. Le bassin 1 est alimenté par un tuyau captant les eaux de la N118. Le bassin 2 est planté de roseaux, notamment au niveau de son exutoire vers le bassin 3. La mare est connectée hydrologiquement au bassin 3. Le troisième bassin est donc alimenté par les eaux du bassin 2, et par les eaux de la mare. La lame d'eau fait environ 50 cm à la sortie du bassin 3 (contre environ 30 cm à son entrée), et un sondage rapide a indiqué que le sédiment de fond ne dépasse pas 20 cm d'épaisseur. Des roseaux sont présents dans le bassin, principalement sur les berges et en sortie.

Figure 1. Vue aérienne du site d'Orsay

La figure 2 présente un schéma des points de prélèvements choisis sur ce site d'Orsay lors de la campagne de prélèvement du 23 janvier 2020.

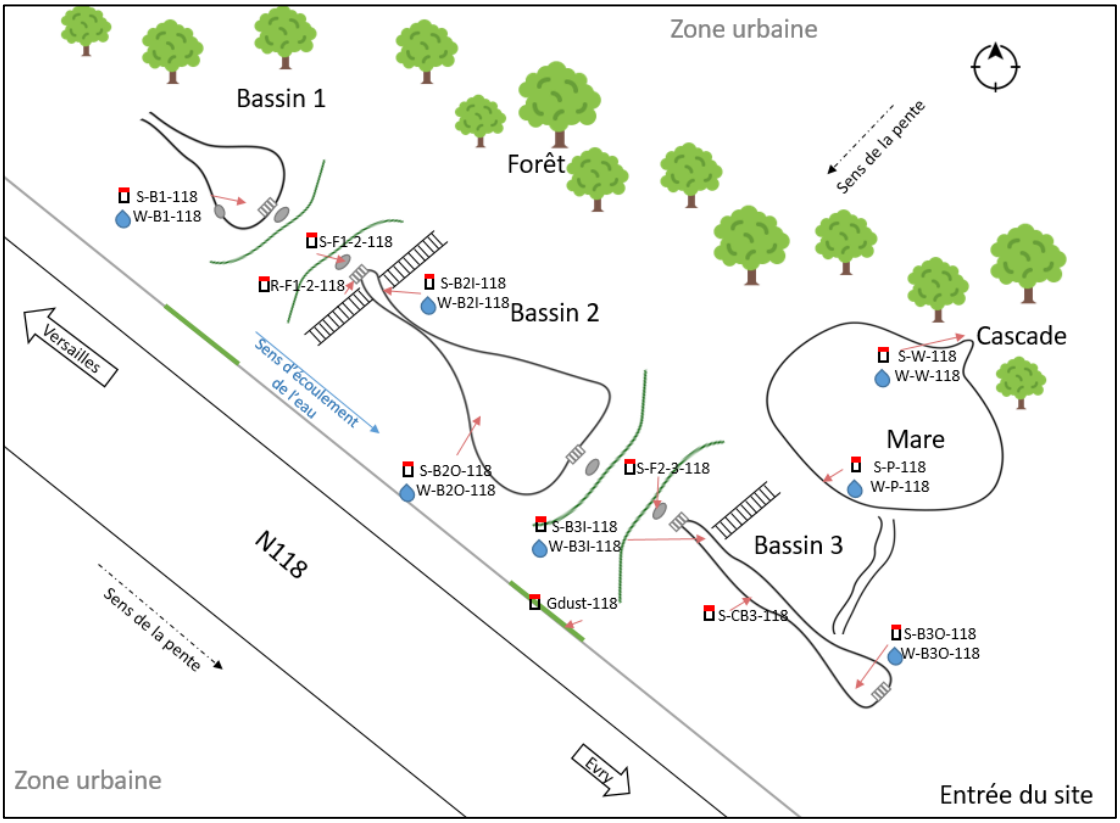

Figure 2. Echantillons prélevés sur le site d'Orsay, le 23 janvier 2020.

2.3. Sites de Marcoussis

Les deux bassins de rétention des eaux routières sont situés au bord de la N104 à proximité de Marcoussis mais n'étaient pas connectés hydrologiquement jusqu'à très récemment (Fig. 3). Ces bassins ont été mis en place lors de la réfection de la N104 en 2 fois deux voies en décembre 1987. Ils drainent principalement les eaux de la nationale qui se trouve en contre haut. L'eau est dirigée jusqu'aux bassins par canalisation dans des fossés en terre ou bétonnés localisés en contrebas et connectés à la route par des descentes tuilées.

Figure 3. A gauche : carte de situation des sites de Marcoussis. A droite : vue aérienne des sites de Marcoussis : bassin A (cercle à l'ouest) et bassin B (cercle à l'est)

Le site de Marcoussis A a été curé dans les semaines précédant le prélèvement. Un échantillon de sédiment a été prélevé 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. Des poussières de routes ont été prélevées en bord de chaussée ainsi qu'une « croûte » grattée sur la descente tuilée. Les lieux de prélèvements sont représentés sur la Figure 4.

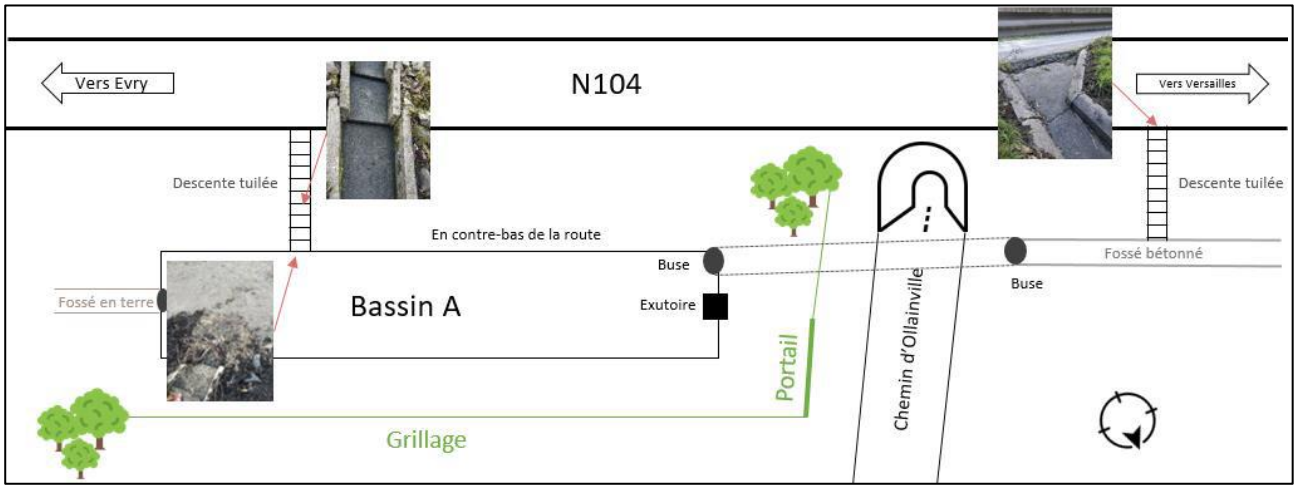

Figure 4. Echantillons prélevés sur le site Marcoussis A, le 13 février 2020

Sur le site de Marcoussis B, notre stratégie était de prélever des échantillons nous permettant de suivre l'antimoine depuis la route jusqu'au bassin (Fig. 5) : croûte de la descente tuilée, sédiment de route, boue fossé, sédiment de berge et sédiment du bassin B.

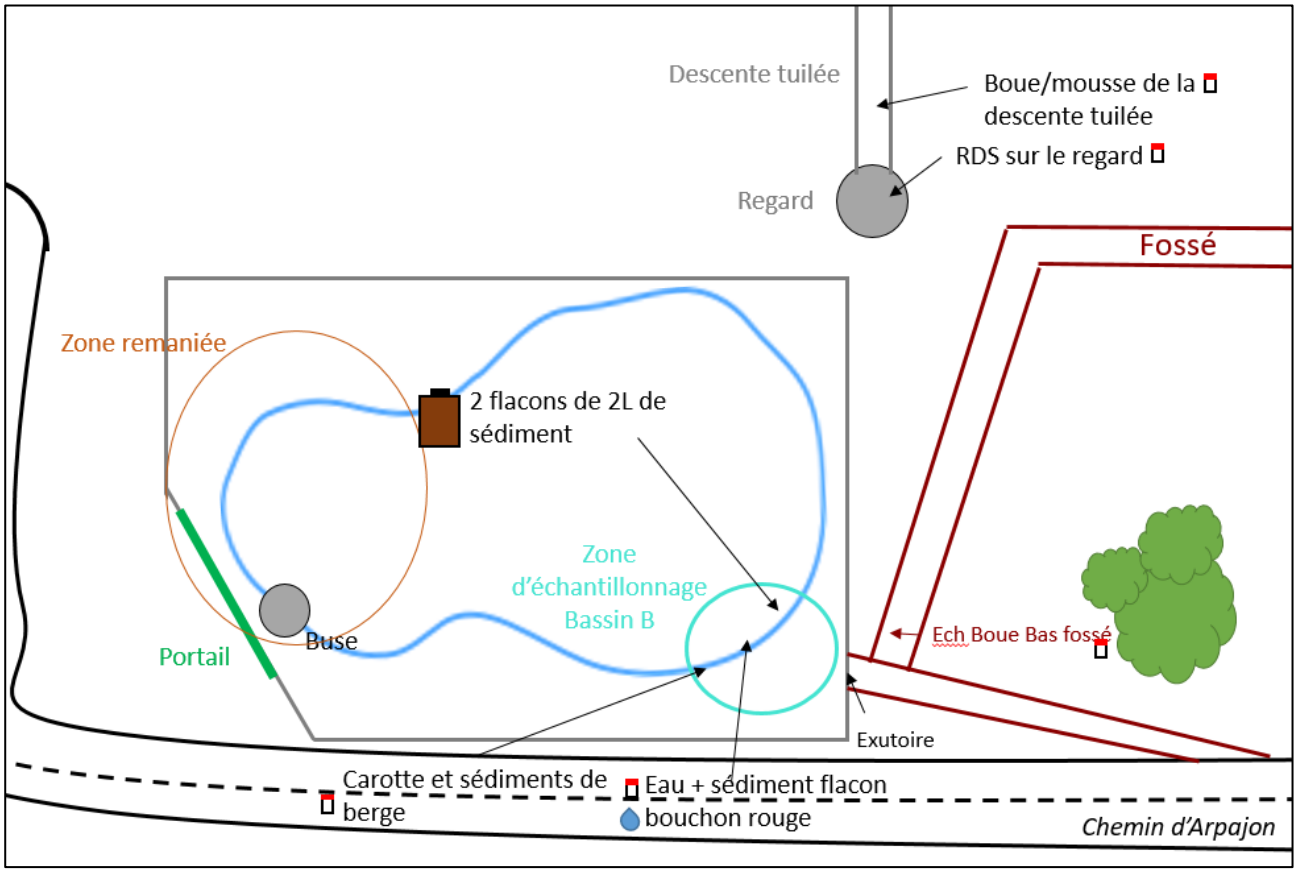

Figure 5. Echantillons prélevés sur le site Marcoussis B, le 13 février 2020.

2.4. Sites de Bréthencourt

Figure 6. Vue aérienne des systèmes de bassins de rétention situés sur la commune de Saint-Martin-de-Bréthencourt.

Le site de Saint-Martin-de-Bréthencourt au bord de l'A10 sous la concession Cofiroute est constitué de bassins dans les deux sens de circulation. Nous appellerons « sens 1 » le sens Paris-Orléans et « sens 2 » le

sens Orléans-Paris (Figure 6). Les bassins en eau sont bâchés en leur fond et sur les berges et équipés d'un système d'isolement en cas de déversement de solutions aqueuses polluantes sur les chaussées. Ils ont été entièrement refaits en 2012.

Le système du sens 1 est composé d'un couple de bassins : un bassin planté de roseaux, en eau pour la décantation (noté DB), et un second bassin drainant pour la filtration (noté FB). Les eaux sont rejetées dans le milieu naturel après être passées par les deux bassins (hors conditions de déversement accidentel sur la chaussée).

Dans le sens 2, il y a 2 couples de bassins symétriques par rapport au ruisseau du Patineau. Le système de bassins situé à l'ouest sur la Figure 6 a été nommé « Orléans » et le second système de bassins « Paris ». Le bassin de décantation dans lequel arrivent les eaux doit toujours être préservé sous une lame d'eau de minimum 30 cm afin qu'il puisse toujours assurer son rôle de décantation dès l'arrivée des eaux de ruissellement après un épisode de pluie. Les bassins de filtration sont composés de graviers et restent secs.

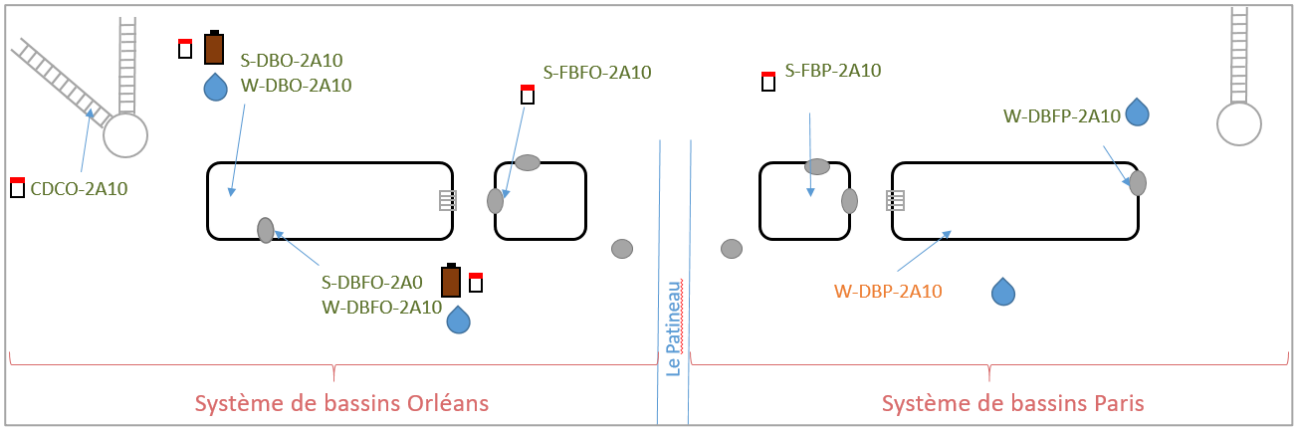

Figure 7. Echantillons prélevés sur le site de Bréthencourt (sens 2), le 12 mars 2020.

Les bassins situés dans le sens 2 ont été échantillonnés en mars 2020 quelques jours avant le confinement. Nous avons prélevé des sédiments, des matières en suspension (MES), et des eaux aux points DBO et DBFO, des sédiments aux points FBFO et FBP et des eaux (plus MES) aux points DBP et DBFP. La localisation des échantillons prélevés est reportée dans la Figure 7. Les bassins du sens 1 ont également été échantillonnés en septembre 2020 (sédiments, MES, eaux).

2.5. Conditionnement et traitement des échantillons

Le but étant de suivre les voies de transfert de l'antimoine et les changements éventuels de ses formes chimiques associées le long du continuum route-bassin, la stratégie de prélèvement implique le prélèvement d'échantillons au plus proche de la source routière jusqu'à la sortie des bassins. La nature des prélèvements est détaillée ci-dessous :

- Des échantillons d'eau (2 litres) notés « W » sont sous-échantillonnés en :
    - une aliquote de 50 mL filtrée (0.22 µm, filtre à seringue Minisart High-Flow en PES polyéthersulfone, Sartorius) et acidifiée (HNO_3) sur site pour analyse des éléments dissous
    - le volume restant est conservé (~1.9 L) pour filtration (filtres Pallflex, Tissuquartz™: Quartz pur, sans liant. Rétention des aérosols : 99,9%, 47mm) au laboratoire et analyse des matières en suspension (MES) ; le filtre et le volume filtré sont pesés pour calculer la concentration en MES. Le filtre après filtration est séché à l'étuve (40°C) puis stocké en dessiccateur.
- Des échantillons de sédiments, notés « S », prélevés dans les bassins (à sec ou sous eau).
- Des échantillons de sédiments de bord de route déposés sur les surfaces (poussières émises par le trafic) notés RDS (pour « *road deposited sediments* »).
- Des échantillons de solides à sec prélevés dans les descentes tuilées connectant la route (notés CDC) ou sur une grille de portail près de la route à Orsay (Gdust).

La température et le pH des eaux ont été systématiquement mesurés sur les échantillons d'eau sur site. Dans la mesure du possible, pour chaque échantillon de sédiments se trouvant en conditions suboxiques ou anoxiques car submergé, une aliquote est conservée sous eau, transférée, et séchée en boîte-à-gants afin de limiter les risques d'oxydation par l'air des formes réduites de l'antimoine ou de ses phases porteuses. Pour les prochaines campagnes de prélèvements, il est prévu de prélever et conditionner les échantillons en anoxie sur site dès le prélèvement avant le transport pour s'assurer de l'absence d'artéfacts liés à l'oxydation.

2.6. Liste et caractéristiques des échantillons collectés

Le tableau 1 présente la liste des échantillons collectés dans le cadre de ce projet pendant le premier semestre 2020. Il détaille les conditions de stockage dont on a vu l'impact potentiel dans la partie « méthodologie ».

Tableau 1. Liste des échantillons prélevés dans le cadre de ce projet Antimoine, au 1er juin 2020.

Echantillon nom terrain	Code échantillon	Matrice	Site	Route	Date de prélèvement	Condition stockage
Sédiment Bassin 1	S-B1-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Sédiment Bassin 2 entrée	S-B2I-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Sédiment Bassin 2 sortie	S-B2O-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Sédiment Bassin 3 entrée	S-B3I-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Sédiment Bassin 3 sortie	S-B3O-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Sédiment Buse 1-2	S-F1-2-118	Sédiment sec	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Sédiment Buse 2-3	S-F2-3-118	Sédiment sec	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Floculant radier 1-2	S-R1-2-118	Sédiment sec	Orsay	N118	23/01/2020	
Poussière portail	Gdust-118	Poussière	Orsay	N118	23/01/2020	
Sédiment Mare	S-P-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Sédiment Cascade	S-W-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Carotte Bassin 3	S-CB3-118	Sédiment sous eau	Orsay	N118	23/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Eau Bassin 1	W-B1-118	Eau	Orsay	N118	23/01/2020	
Eau Bassin 2 Input	W-B2I-118	Eau	Orsay	N118	23/01/2020	
Eau Bassin 2 output	W-B2O-118	Eau	Orsay	N118	23/01/2020	
Eau Bassin 3 Input	W-B3I-118	Eau	Orsay	N118	23/01/2020	
Eau Bassin 3 output	W-B3O-118	Eau	Orsay	N118	23/01/2020	
Eau Marre	W-P-118	Eau	Orsay	N118	23/01/2020	
Eau Cascade	W-W-118	Eau	Orsay	N118	23/01/2020	
Sédiment Bassin A	S-CDA-104	Sédiment à l'air	Marcoussis Bassin A	N104	28/01/2020	Boîte à gant (Anoxie)
Croute descente tuilée Bassin A	CDCA-104	Croûte	Marcoussis Bassin A	N104	28/01/2020	
RDS Bassin A	RDSA-104	RDS	Marcoussis Bassin A	N104	28/01/2020	
Eau bassin B	W-MB-104	Eau	Marcoussis Bassin B	N104	13/02/2020	
Sédiment bassin B	S-B-104	Sédiment sous eau	Marcoussis Bassin B	N104	13/02/2020	Boîte à gant (Anoxie)

Sédiment de berge Bassin B	S-RB-104	Sédiment à l'air	Marcoussis Bassin B	N104	13/02/2020	
Boue Bas fossé	M-LDB-104	Boue à l'air	Marcoussis Bassin B	N104	13/02/2020	
RDS rBassin B	RDSB-104	RDS	Marcoussis Bassin B	N104	13/02/2020	
Croute descente tuilée Bassin B	CDCB-104	Croûte	Marcoussis Bassin B	N104	13/02/2020	
Eau Bassin décantation Orléans	W-DBO-2A10	Eau	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Eau Buse Bassin décantation Orléans	W-DBFO-2A10	Eau	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Eau Buse Bassin décantation Paris	W-DBFP-2A10	Eau	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Eau Bassin décantation Paris	W-DBP-2A10	Eau	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Sédiment Bassin décantation Orléans	S-DBO-2A10	Sédiment sous eau	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Sédiment Buse Bassin décantation Orléans	S-DBFO-2A10	Sédiment sous eau	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Sédiment Bassin Filtration Paris	S-FBP-2A10	Sédiment à l'air	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Sédiment Buse Bassin Filtration Orléans	S-FBFO-2A10	Sédiment à l'air	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	
Descente tuilée Orléans	CDCO-2A10	Croûte	Bréthencourt sens 2	A10	12/03/2020	

3. Les concentrations élémentaires.

3.1. Méthode de quantification de l'antimoine dans les différentes fractions

Les échantillons solides (matières en suspension (MES) déposées sur filtre, sédiments, dépôts de route et poussières) sont minéralisés avant analyse. La totalité du filtre et ~100mg de solides broyés sont pesés avant d'être introduits dans des bombes en Teflon. L'étape de digestion vise une mise en solution complète. Le protocole varie suivant la matrice, utilisant parfois un micro-ondes sous pression pour atteindre des températures plus élevées. Les acides utilisés, HF (30 %), $HClO_4$ (67 %), HCl (30 %) et HNO_3 (67 %), sont tous de qualité ultra-pure. Trois reprises nitriques avec 1 mL d'HNO_3 (67 %) chauffées 1 h à 110°C terminent le processus de minéralisation. Les solutions sont transférées dans des tubes en polyéthylène de 50 mL ajustées avec du HNO3 0,5N. Les minéralisations ont toutes été effectuées avec un matériau de référence de matrice correspondant aux échantillons : le SL1 AIEA (Lake Sediment) pour les sédiments, accompagné d'un filtre pour les MES, et le BCR-723 (poussières de route) pour les RDS. Un blanc, accompagné d'un filtre pour les MES, est systématiquement réalisé.

Les concentrations des éléments traces des solutions issues des digestions et des échantillons d'eau acidifiés ont été mesurées par ICP-MS triple-quadrupolaire (TQ-ICP-MS, Thermoelectron, France). Le matériau de référence NIST-1640a, une eau de rivière, est systématiquement analysé pour qualifier la qualité des mesures dans les solutions et les filtrats. La technique analytique ICP-MS, qui est basée sur le couplage d'un spectromètre de masse avec une torche à plasma induit, permet d'ioniser les éléments contenus dans l'échantillon pour les séparer en masse grâce à un champ électromagnétique. La technique TQ-ICP-MS utilisée pour ce projet se distingue de la technique ICP-QMS, plus ancienne et plus répandue, technique utilisée pour nos travaux antérieurs, par une plus grande sensibilité (des concentrations plus faibles peuvent être mesurées) et un meilleur pouvoir de séparation des masses permettant de s'affranchir de certaines interférences isobariques.

3.2. Description de la gamme de variation de Sb dans les différentes fractions

Nous avons choisi de décrire les concentrations élémentaires mesurées dans les échantillons en utilisant le facteur d'enrichissement (FE). Outil fréquemment utilisé afin de pouvoir mieux déterminer le niveau de pollution sur les différents échantillons de solides, le FE permet de s'affranchir d'une part des

différences de granulométrie grâce à la normalisation à l'aluminium, essentiellement porté par les particules fines (e.g. argiles). En effet, dans les échantillons de RDS, la présence importante de quartz (sable) peut diluer la concentration en polluants, conduisant à des concentrations faibles non représentatives de la contamination réelle. Le FE se calcul comme suit :

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

avec X_{ech} et X_{FG} concentration de l'élément considéré dans l'échantillon et dans le fond géochimique local (FG) respectivement, Al_{ech} et Al_{FG} la concentration en aluminium dans l'échantillon et dans le bruit de fond. Selon les conventions internationales, un FE <2 n'est pas indicatif de contamination, un FE de 2 à 5 indique en enrichissement modéré, un FE de 5 à 20 correspond à un enrichissement significatif, un FE de 20 à 40 correspond à un enrichissement très fort et un FE >40 indique une contamination extrêmement élevée (Szuszkiewicz et al. 2016). Les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces dans le fond géochimique ont été déterminées par l'analyse de sols (horizon C) prélevés dans des fosses pédologiques situées dans le bassin de l'Orge (Froger et al. 2018).

La Figure 8 présente les FE pour 5 éléments connus pour être des polluants d'origine routière (Hjortenkrans et al. 2006) : cadmium (Cd), cuivre (Cu), plomb (Pb), zinc (Zn) et antimoine (Sb) pour les 4 sites étudiés. On observe que le site d'Orsay présente les FE les plus élevés, suivi par Marcoussis B, Marcoussis A et Bréthencourt. Si le plomb n'est significativement enrichi que sur le site de Marcoussis B, les enrichissements en Cd, Cu, Zn et Sb sont systématiquement marqués. La valeur de 50, la plus haute catégorie de FE, est souvent atteinte. Deux des FE du Cd et Sb atteignent des valeurs de 200 ou plus, rarement rencontrées hors d'un contexte minier. Les échantillons prélevés en bord de route (les RDS ou les croûtes descente tuilée CD) présentent des FE entre 17 et 100 pour ces éléments (sauf Pb), ce qui appuie l'hypothèse d'une origine routière. De plus, les échantillons d'Orsay « Mare » et « Cascade » qui ne sont pas alimentés par une source routière présentent des FE inférieurs à 4 en Cu, Zn et Sb.

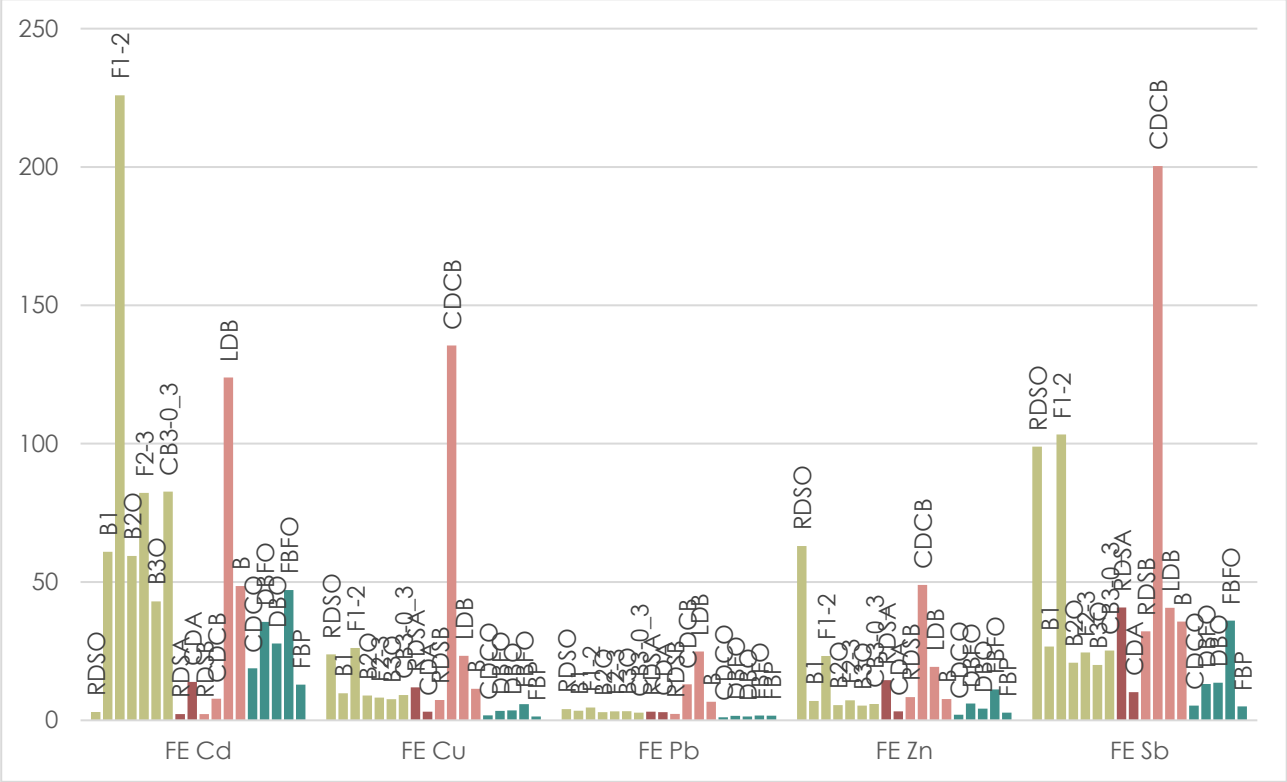

Figure 8. Facteurs d'enrichissement en cadmium (Cd), cuivre (Cu), plomb (Pb), zinc (Zn) et antimoine (Sb) pour les 4 sites étudiés : Orsay en vert, Marcoussis A en brun, Marcoussis B en brun clair, Bréthencourt en vert foncé.

4. Minéralogie des solides et formes chimiques de Sb

Dans le but de déterminer les formes chimiques et les phases porteuses de l'antimoine dans ces échantillons, une étude de faisabilité des mesures de spéciation solide a été conduite, incluant l'étude de l'impact de différents modes d'échantillonnage et de conservation. L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X (DRX) est un préalable important, permettant de définir quelles sont les phases minérales majeures qui sont présentes dans les échantillons du continuum route-bassins. La détermination de l'identité de ces phases minérales permet de faire des hypothèses sur la géochimie du milieu, et éventuellement d'identifier des minéraux marqueurs de sources ou de conditions physico-chimiques particulières. L'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron est utilisée pour déterminer l'environnement moléculaire spécifique de Sb dans les échantillons solides. L'analyse de spectres XANES (*X-Ray Absorption Near-Edge Structure*) permet de déterminer, moyennant un traitement de données, le degré d'oxydation de Sb (Sb(V)/Sb(III)), ainsi que l'identité de ses plus proches ligands (oxygène, soufre). Lorsque les concentrations en Sb sont suffisantes, des spectres EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) peuvent être obtenus, permettant de remonter à l'environnement moléculaire à plus longue distance, et donc à l'identité des phases porteuses d'antimoine dans les échantillons. Dans le cadre de ce projet, une expérience préliminaire a pu être conduite en juin 2020, en collaboration avec la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette).

Pour valider cette dernière approche, des tests étaient nécessaires car bien que des enrichissements importants en Sb soient relevés en milieu urbain, les concentrations restent faibles d'un point de vue expérimental (10-100 µg/g). En complément de ces analyses, apportant des données de spéciation moyennées sur les échantillons, les échantillons seront analysés en microscopie électronique associée à la microanalyse afin d'examiner les phases secondaires en présence, qui pourraient être porteuses de Sb dilué non visible par spectrométrie des rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) (e.g. oxydes de fer/sulfures/OM), permettant d'émettre des hypothèses sur la structure des phases porteuses de Sb. Cela permettra aussi d'étudier la morphologie des agrégats de particules fines dans ce type d'échantillons, et éventuellement les porteurs potentiels d'autres éléments associés à cette pollution routière (Cu/Zn/Pb …). Enfin, l'analyse par EDXS couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB-EDXS) permettra potentiellement de détecter si Sb est concentré sur certaines particules. L'ensemble de ces analyses sera réalisé en préservant l'état rédox des échantillons représentatifs du milieu naturel.

4.1. Analyse de la minéralogie par diffraction des rayons X

Tous les échantillons solides ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) afin d'identifier les phases minérales majeures.

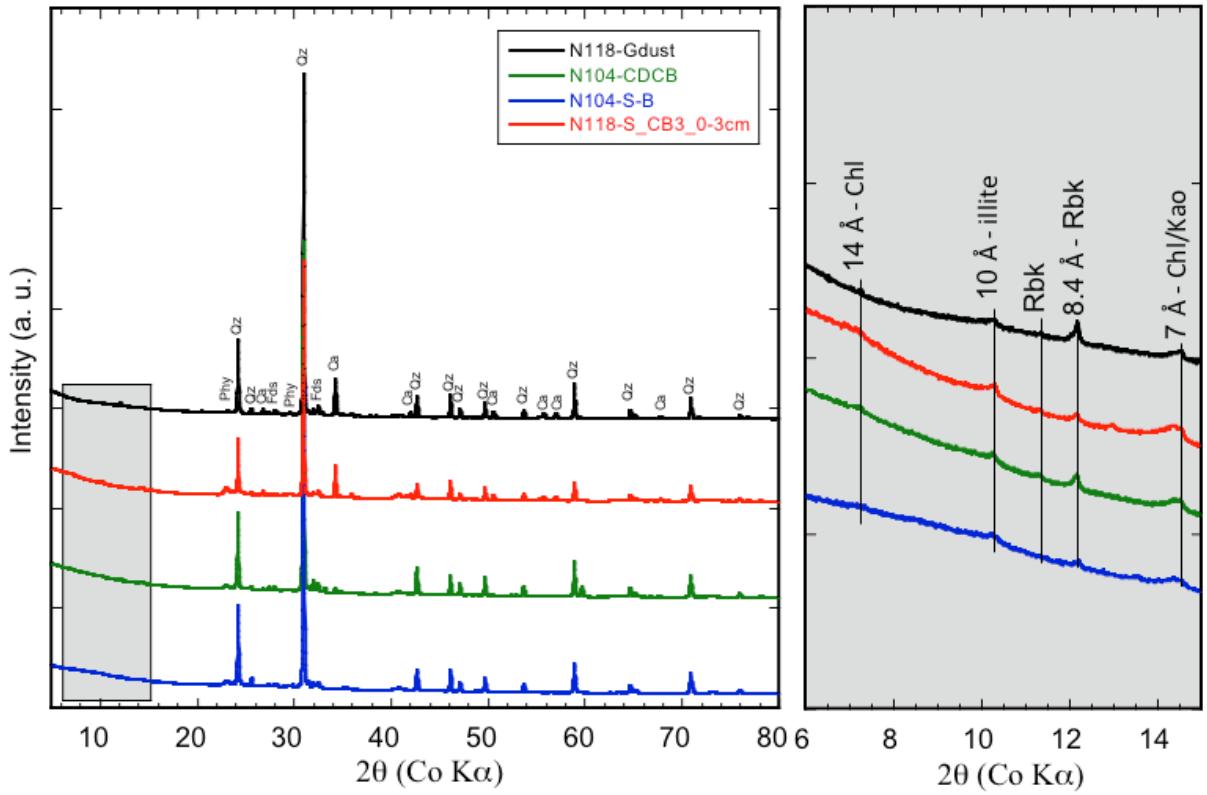

Figure 9. Diffractogrammes poudres de quatre échantillons représentatifs du continuum route-bassin autoroutier. Gdust désigne des poussières de routes (N118 Orsay), CDCA une croûte de descente tuilée au bassin 1 de Marcoussis (N104), et S-B et CB3_0-3cm des sédiments sous eaux dans les bassins de Marcoussis (N104) et Orsay (N118), respectivement. Le premier graphe présente la minéralogie générale des échantillons et le second un zoom sur les bas angles montrant notamment la présence d'un type d'amiante (Rbk - Riebeckite) dans les échantillons. Qz – quartz ; Ca – Calcite ; Phy – phyllosilicates (chl – chlorite ; illite ; kao – kaolinite) – Fds – Feldspaths (majoritairement albite et microcline)

La figure 9 présente des diffractogrammes représentatifs de la minéralogie pour nos différents types d'échantillons, les poussières de routes (N118-Gdust), les solides prélevés sur les descentes tuilées reliant la route et le bassin (N104-CDCB), et les sédiments sous eau en bassin (N104-S-B, et N118_S-CB3_0-3 cm). L'ensemble des diffractogrammes indiquent une composition minéralogique en accord avec la géologie locale du bassin parisien, avec la présence de quartz, de calcite, de feldspaths (principalement albite et microcline), et de phyllosilicates (minéraux argileux). Les sites d'Orsay et de Marcoussis présentent une différence, avec une abondance plus importante de calcite aux abords de la N118. Les échantillons de sédiments prélevés sous eau en bassin (N104-S-B, et N118_S-CB3_0-3cm) présentent possiblement une faible quantité de pyrite (38.5°2θ), minéral marqueur de conditions réductrices lorsqu'il est authigène. Par ailleurs, une réflexion autour de 38°2θ pourrait témoigner de la présence d'oxydes de fer (*e.g.* hématite), ce qui serait en accord avec les fortes teneurs en fer mesurées dans les solides par ICP-MS. La nature exacte de ces dernières phases mineures sera examinée par la suite grâce à des observations en microscopie électronique associée à la microanalyse. Aux bas angles, on identifie la signature de différents types de minéraux argileux, classiquement observés dans les environnements sédimentaires de surface, la chlorite (14 Å), l'illite (10 Å), et la kaolinite (7 Å). La présence de smectites et de minéraux interstratifiés est probable, mais n'a pas été investiguée à ce stade. Enfin, dans tous les échantillons est identifiée une réflexion de Bragg à 8.4 Å, interprétée comme appartenant à la riebeckite, qui est un type d'amiante anciennement utilisée dans les plaquettes de freins et possiblement en tant que liant fibreux dans les enrobés bitumineux. La présence de ce dernier minéral est clairement une signature minéralogique caractéristique de la source routière dans nos échantillons.

4.2. Analyse directe de la spéciation de Sb par spectroscopie d'absorption des rayons X

Une sélection d'échantillons solides a été analysée par spectroscopie XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) sur rayonnement synchrotron, permettant d'obtenir des informations sur la chimie de l'antimoine, avec un premier focus sur sa distribution dans différents états d'oxydations et son association avec différents ligands (oxygène ou soufre). Dans l'environnement, l'antimoine se présente majoritairement sous deux états d'oxydations, Sb(III) et Sb(V), la forme Sb(V) étant généralement considérée comme étant la plus soluble, et également la plus mobile. Dans nos échantillons, la teneur en antimoine est de l'ordre de 10-100 mg/kg, ce qui rend l'analyse ardue en spectroscopie d'absorption des rayons X.

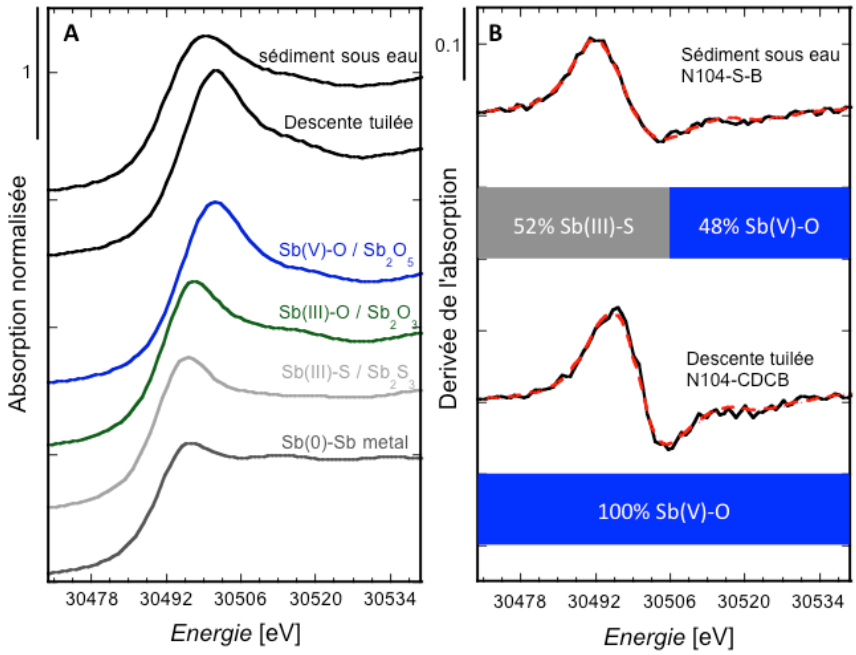

Figure 10. Résultats préliminaires de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de l'antimoine sur la ligne de lumière SAMBA (synchrotron SOLEIL). Le graphe (A) représente des spectres (1) de composés de références dans lesquels le degré d'oxydation et les ligands de Sb sont connus, et (2) de deux échantillons prélevés sur le terrain dont la signature spectrale est différente (N104-CDCB, N104_S-B). Sur le graphe (B) sont présentés des résultats d'ajustements aux moindres carrés de combinaisons linéaires des espèces de références Sb_2O_5 (Sb(V), ligand oxygène) et Sb_2S_3 (Sb(III), ligand soufre) menées sur la dérivée du signal XANES, et utilisées pour reconstruire la signature spectrale des échantillons prélevés sur le terrain. Le spectre expérimental est représenté en noir, le spectre modélisé est représenté en pointillés rouges, et les histogrammes représentent les contributions des différentes espèces utilisées pour modéliser la spéciation de l'antimoine dans les échantillons.

Comme expliqué précédemment, la mobilité de l'antimoine et ses transferts dans l'environnement sont fortement reliés à sa spéciation, c'est à dire à sa forme chimique. Dans les échantillons solides, les formes chimiques de l'antimoine peuvent être analysées par comparaison à des espèces de référence (Figure 10). La figure 10 présente des spectres XANES obtenus pour différents composés et pour deux échantillons prélevés aux abords de la N104 à Marcoussis. Par comparaison avec des espèces de références, une analyse par combinaison linéaire des spectres de références ajustée aux moindres carrés permet de déterminer quels sont les degrés d'oxydation et les ligands de l'antimoine dans les échantillons prélevés. Ces données préliminaires indiquent que dans les solides prélevés sur les descente tuilées, l'antimoine est uniquement sous la forme Sb(V) avec des ligands oxygènes, alors que l'échantillon prélevé sous eau présente également une proportion non négligeable d'antimoine sous forme Sb(III) associé au ligand soufre. Ces données démontrent de manière directe que différentes formes chimiques sont impliquées dans le cycle biogéochimique de l'antimoine en milieu urbain, et que cet élément serait particulièrement sensible aux conditions rédox du milieu. Des analyses sont actuellement en cours pour mettre en évidence les mécanismes moléculaires à l'origine de ces

changements de spéciation, et leurs conséquences sur la mobilité de cet élément dans les environnements urbains.

Conclusion

Cette étude des bassins routiers et de leur environnement vise à établir une vision globale du cycle de l'antimoine depuis son émission par le trafic routier jusqu'au milieu récepteur. En effet, la géochimie de l'antimoine en milieu urbain a été très peu étudiée. Pourtant, l'obtention de données sur la concentration, la mobilité et la toxicité environnementale de l'antimoine est cruciale pour comprendre l'impact de cette contamination émergente.

Nos premiers travaux confirment que les bassins de rétention des eaux routières sont des sites pertinents pour cette étude. En effet, les concentrations en antimoine au niveau de ces sites atteignent des valeurs très élevées, eu égard à sa concentration naturellement très faible. Les facteurs d'enrichissement enregistrés sont également très élevés pour l'antimoine, comme pour le cuivre, le cadmium et le zinc, également identifiés comme des contaminants routiers. La situation du plomb, un autre métal réputé être également un polluant routier, est plus ambiguë. Les analyses minéralogiques des échantillons des bassins et de bord de route, ont révélé la présence d'amiante, ce qui serait cohérent avec son utilisation dans les patins de frein de véhicules dans le passé, avant son remplacement par des composés contenant de l'antimoine. Il est à noter que de l'amiante peut également être introduit dans la composition des chaussées (asphalte et/ou matériaux de remblai). L'étude de la spéciation solide de l'antimoine dans nos échantillons des bassins routiers et de bord de route révèlent que différentes formes chimiques sont impliquées dans le cycle biogéochimique de l'antimoine lors de son parcours depuis les bords de route jusqu'aux bassins récepteurs, témoignant de la forte influence des conditions rédox du milieu, et donc potentiellement de la microbiologie, sur la spéciation de cet élément.

Les perspectives à court terme de ces travaux sont de compléter nos observations sur les concentrations et la minéralogie des bassins routiers, afin de faire émerger une typologie systématique des polluants métalliques routiers. Pour compléter cette typologie, la recherche des phases porteuses de Sb par microscopie électronique associée à la microanalyse (MEB-EDXS) sera effectuée. En parallèle, en vue d'aller plus loin dans les analyses de la spéciation solide par spectrométrie d'absorption X (XAS), nous travaillerons sur l'élaboration de matériaux de référence très spécifiques des environnements routiers. De premiers résultats d'isotopie permettront possiblement de spécifier les sources et/ou les mécanismes à l'échelle moléculaire affectant Sb dans ce système anthropisé.

Bibliographie

Amereih S, Meisel T, Scholger R, Wegscheider W (2005) Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS. J Environ Monit 7 (12):1200-1206

Arsic M, Teasdale PR, Welsh DT, Johnston SG, Burton ED, Hockmann K, Bennett WW (2018) Diffusive gradients in thin films reveals differences in antimony and arsenic mobility in a contaminated wetland sediment during an oxic-anoxic transition. Environ Sci Technol 52 (3):1118-1127

Ayrault S, Priadi CR, Le Pape P, Bonté P (2013) Occurrence, Sources and Pathways of Antimony and Silver in an Urban Catchment. In: Urban Environment. Springer, pp 425-435

Ayrault S, Senhou A, Moskura M, Gaudry A (2010) Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. Atmos Environ 44 (30):3700-3700-3707. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.06.035

Canepari S, Marconi E, Astolfi ML, Perrino C (2010) Relevance of Sb (III), Sb (V), and Sb-containing nano-particles in urban atmospheric particulate matter. Anal Bioanal Chem 397 (6):2533-2542

Dupont D, Arnout S, Jones PT, Binnemans K (2016) Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review. Journal of Sustainable Metallurgy 2 (1):79-103

Filella M, Williams PA, Belzile N (2009) Antimony in the environment: knowns and unknowns. Environmental Chemistry 6 (2):95-105

Froger C, Ayrault S, Evrard O, Monvoisin G, Bordier L, Lefèvre 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. Environmental Science Pollution Research 25 (28):28667-28681

Hjortenkrans D, Bergbäck B, Häggerud A (2006) New metal emission patterns in road traffic environments. Environ Monit Assess 117 (1-3):85-98

Hjortenkrans DS, Bergbäck BG, Häggerud AV (2007) Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. Environ Sci Technol 41 (15):5224-5230

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

Multani RS, Feldmann T, Demopoulos GP (2016) Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. Hydrometallurgy 164:141-153

Okkenhaug G, Zhu Y-G, Luo L, Lei M, Li X, Mulder J (2011) Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area. Environ Pollut 159 (10):2427-2434

Österle W, Griepentrog M, Gross T, Urban I (2001) Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. Wear 251 (1-12):1469-1476

Quiroz W, Cortés M, Astudillo F, Bravo M, Cereceda F, Vidal V, Lobos MG (2013) Antimony speciation in road dust and urban particulate matter in Valparaiso, Chile: Analytical and environmental considerations. Microchem J 110:266-272

Reimann C, Matschullat J, Birke M, Salminen R (2010) Antimony in the environment: lessons from geochemical mapping. Appl Geochem 25 (2):175-198

Sternbeck J. SA, Andreasson K. (2002) Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. Atmos Environ 36:4735-4744

Szuszkiewicz M, Łukasik A, Magiera T, Mendakiewicz M (2016) Combination of geo-pedo-and technogenic magnetic and geochemical signals in soil profiles–diversification and its interpretation: a new approach. Environ Pollut 214:464-477

Tessier L, Bonté P (2002) Suspended sediment transfer in Seine river watershed, France: a strategy using fingerprinting from trace elements. Science for Water Policy:79-99

Tian H, Zhou J, Zhu C, Zhao D, Gao J, Hao J, He M, Liu K, Wang K, Hua S (2014) A comprehensive global inventory of atmospheric antimony emissions from anthropogenic activities, 1995–2010. Environ Sci Technol 48 (17):10235-10241

Turner A, Filella M (2017) Field-portable-XRF reveals the ubiquity of antimony in plastic consumer products. Sci Total Environ 584:982-989

Turner A, Filella M (2020) Antimony in paints and enamels of everyday items. Sci Total Environ 713:136588

Varrica D, Bardelli F, Dongarra G, Tamburo E (2013) Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. Atmos Environ 64:18-24