L'antimoine, un polluant ré-émergent dans les sols et rivières urbaines :

premières études sur la biogéochimie de l'antimoine urbain

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

* sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr*

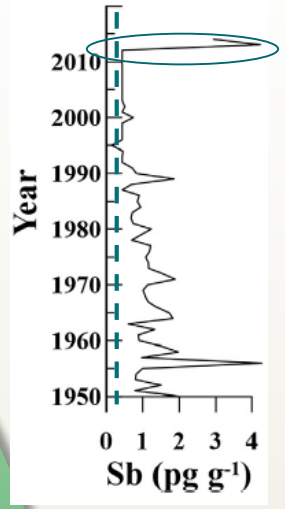
Focus : L'antimoine, un contaminant ré-émergent au niveau global

L'antimoine (Sb) : un élément à la chimie très complexe et potentiellement toxique pour l'Homme et l'environnement

La mobilité et la toxicité de Sb dépendent de la forme chimique (spéciation) de Sb modifiée par des processus biotiques et abiotiques

Antarctique

Concentration dans la glace

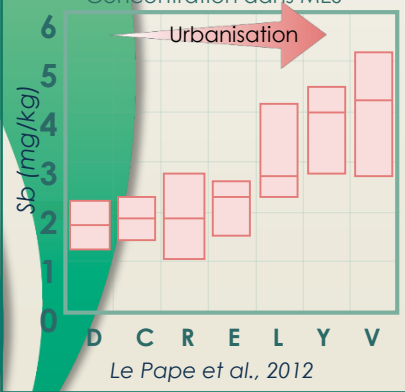


Conc naturelle

Krachler et al., 2005

Orge

Concentration dans MES



Le Pape et al., 2012

Les sources principales de Sb en milieu urbain :

- Passées : co-contaminant du plomb (tout objet contenant du plomb), pigment des peintures
- Présentes : plaquettes de frein, retardateurs de flamme, peintures, plastiques

Les hypothèses :

- Les plaquettes de frein sont la source principale de contamination urbaine
- Les bassins de ruissellement routiers concentrent cette pollution
- Rétroactions entre les communautés microbiennes et Sb

Les outils :

- Isotopie de Sb : tracer les différentes sources et les processus affectant les transferts de Sb entre les compartiments de l'environnement
- Spéciation de Sb par rayonnement synchrotron : évolution des formes chimiques de Sb au cours du transfert route-milieu
- Diversité des communautés microbiennes (dont métaboliquement actives)
- Détection et quantification de gènes impliqués dans le changement de spéciation de l'Sb (oxydation / réduction) et dans les mécanismes de détoxification cellulaire (pompes à efflux).

Financement ANR 2023-2026 :

***Cycle biogéochimique de Sb en milieu urbain** => connaissances pour s'adapter à cette contamination*

Et au-delà : applications potentielles en bioremédiation

2020-2021 : premiers résultats

- Signature urbaine visible dans les bassins routiers => valide l'approche « bassins routiers »
- Isotopie du plomb => « dater » les dépôts dans les bassins
- Isotopie de Sb met en évidence la source routière => distinction de la signature « routière » en zone urbaine
- Evolution forte de la spéciation de Sb dans le continuum route-bassin et dans le bassin
- Présence de gènes et taxons bactériens potentiellement impliqués dans l'oxydation et la réduction de l'antimoine => mobilisation / immobilisation de Sb
- Présence potentielle de microorganismes résistants à Sb et As (arsenic)

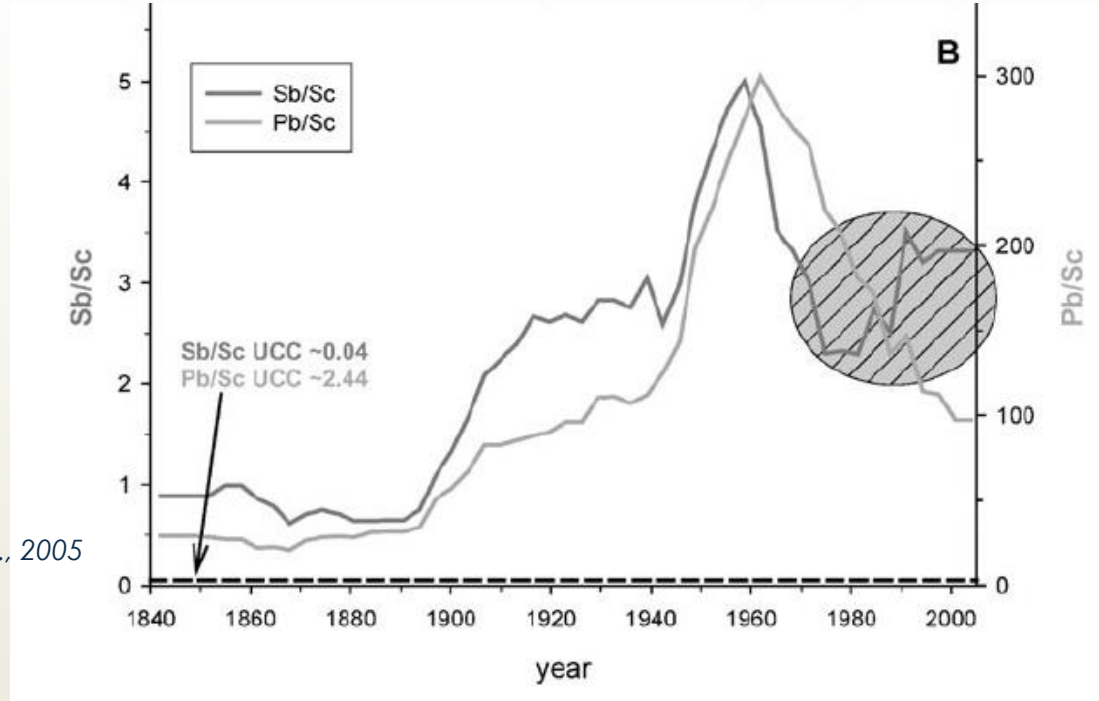
2022-2023 : perspectives

- Développement de l'isotopie de l'antimoine comme un outil pour sonder les processus locaux ((bio)réduction, échanges de ligands)
- Recherche de gènes impliqués dans la spéciation et la détoxification par une approche de métagénomique non ciblée.
- Expériences de vieillissement de sédiments dopés en Sb en microcosmes : mise en évidence (1) des paramètres contrôlant la réactivité chimique de Sb dans les milieux accumulateurs en fonction de la forme d'apport (dissoute, particulaire) et (2) du rôle des microorganismes dans les changements de spéciation de l'antimoine
- Soutenances des thèses de Maëva Philippe (2022) et Claire Da Costa (2023)

I – Contexte une contamination globale et urbaine

Arctic Canada

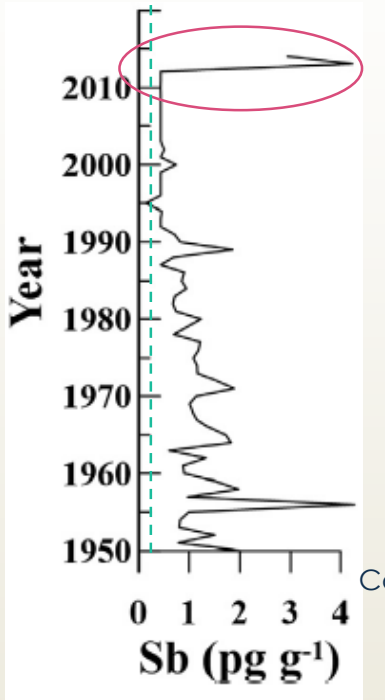
Medians of Sb/Sc and Pb/Sc ratios on snow surface



Krachler et al., 2005

Antarctica

Annual concentration of trace elements in a snow pit



Liu et al., 2021

Concentration dans la croûte terrestre

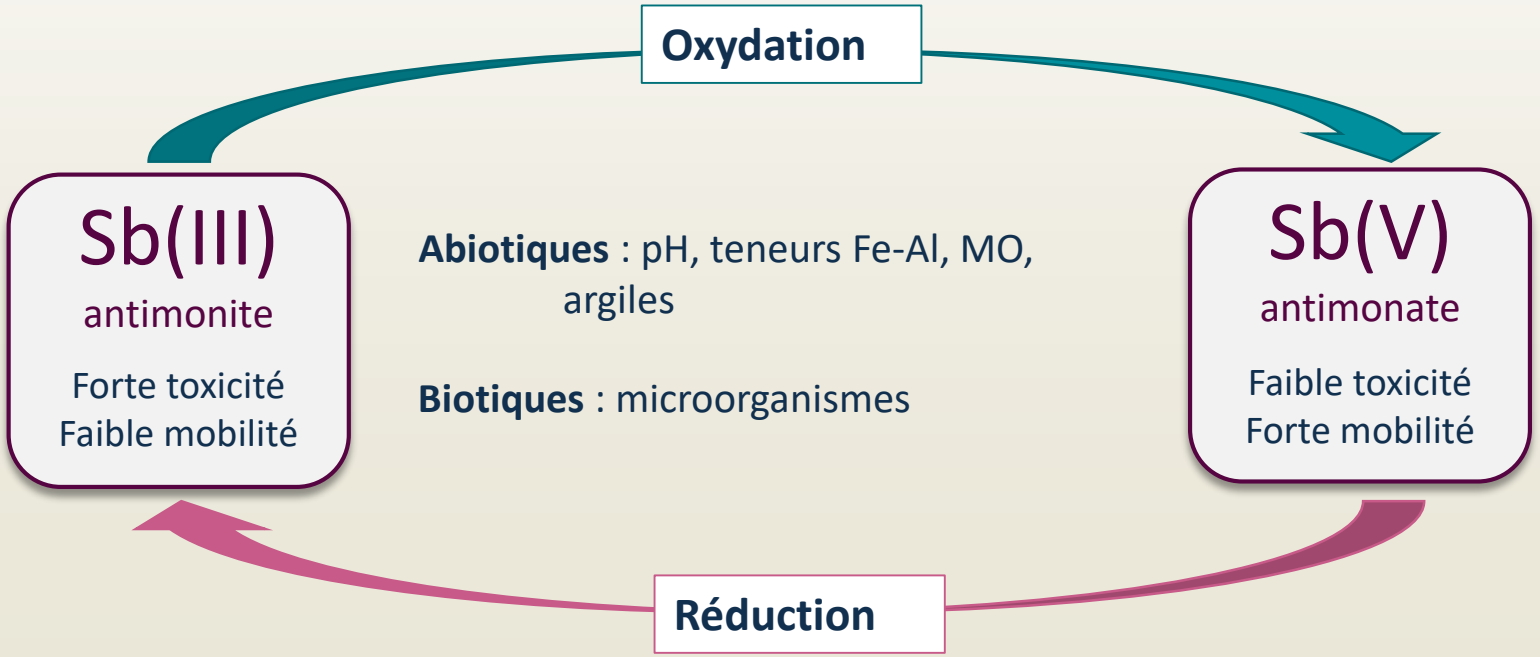
- Contamination globale
- Changement des sources d'émissions en Sb
- Pic d'émission dans les années 2010

I. Emergence d'une contamination par l'antimoine

Antimoine (Sb) :

- Contaminant toxique émergent en milieu urbain.
- Principales sources de contamination :
  - Incinération des déchets *(Tian et al 2014)*
  - Trafic routier (freins de voiture) *(Le Pape et al 2012, Ayrault et al 2013, Froger et al 2018, Hjortenkrans et al 2007)*

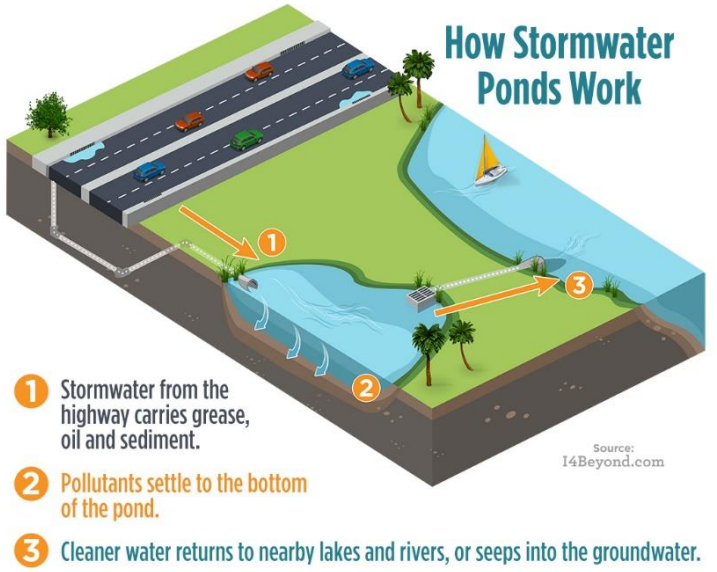
- **Sb(III)** et **Sb(V)** : formes majoritaires dans les **système aqueux** et les **sols** *(Filella et al 2002, Herath et al 2017)*



I - Contexte : Les bassins de rétention, modèles de milieux récepteurs

Rôle des bassins de rétention des eaux de ruissellement routières

- Evacuation des eaux : sécurité des utilisateurs
- Limiter le ruissellement : durabilité des routes
- Rétention des eaux : réduire les inondations
- Réduire les rejets directs d'eau et de matières en suspension (MES) associées dans les rivières : protection environnementale



++

Concentrateurs de contaminations

Barbier, 2019 ; Wałęga et al., 2018

Peut être utilisé comme modèle de milieu environnemental avec une biogéochimie des contaminants comparable au milieu naturel (étang/rivière/sédiments/sols)

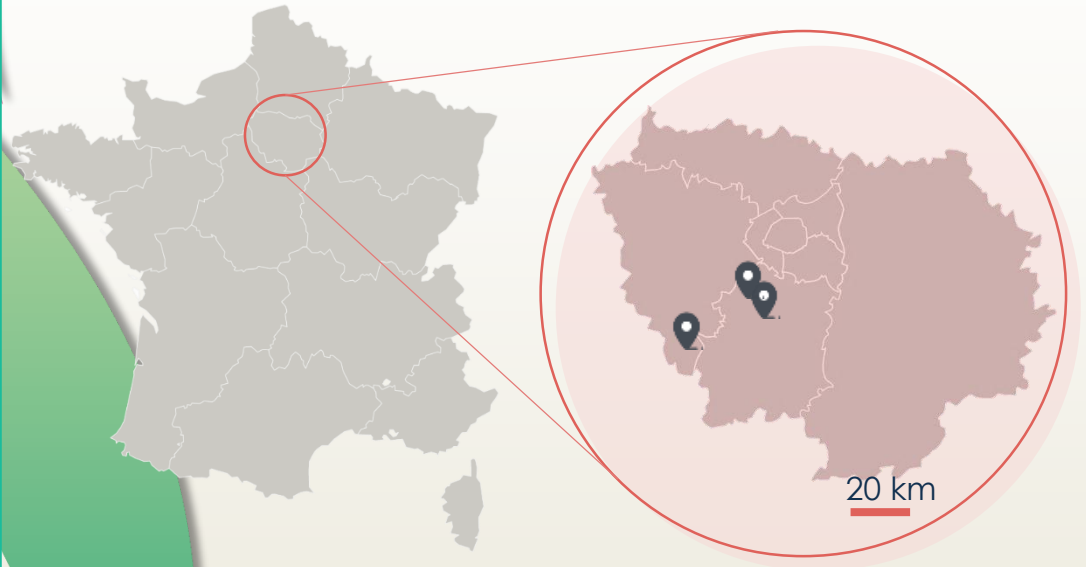
I. Les hypothèses

- Les plaquettes de frein sont la source principale de contamination urbaine
- Les bassins de ruissellement routiers concentrent cette pollution
- Rétroactions entre les communautés microbiennes et Sb

II – Sites d'études, les échantillons et les outils

II.1. - Les sites d'étude

Geographic location



Stormwater ponds

1

Echantillons collectés :
43 sediments : 33 humides/sous eau placés en conditions anoxiques
3 sediments de route (RDS)
13 fractions dissoutes et particulaires
8 végétaux

2

3

	Types de bassins	Ages (an)	Sources	Véhicules/j (2017)	Radar/sortie à proximité ?
1	**SUR**	~20	Routière + urbaine	54 187	Oui
2	**SUO**	~30	Routière	56 595	Oui
3	**RR**	~12	Routière	42 225	Non

II. 2. Les types d'échantillons

Nombre de points	Solide	Eau	Végétaux
42	40	15	7

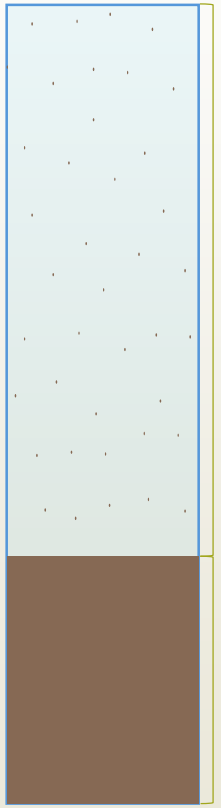
Croûte descente tuilée

Poussières de bord de route

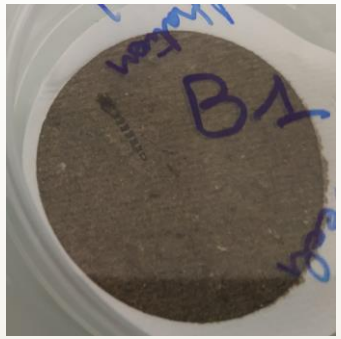
Sédiments

Végétaux

Boue fossé



Colonne d'eau



Fraction particulaire
= matières en suspension (MES)

Fraction dissoute <0,22µm

II.3 Les outils

- Géochimie élémentaire (Antimoine et tous les autres : Pb, Zn, Cu, ….)
- Isotopie de Sb : tracer les différentes sources et les processus affectant les transferts de Sb entre les compartiments de l'environnement
- Spéciation de Sb par rayonnement synchrotron : évolution des formes chimiques de Sb au cours du transfert route-milieu
- Diversité des communautés microbiennes (dont métaboliquement actives)
- Détection et quantification de gènes impliqués dans le changement de spéciation de l'Sb (oxydation / réduction) et dans les mécanismes de détoxification cellulaire (pompes à efflux).

III. Résultats et discussions

Trois parties : 2 sur les échantillons de terrain et 1 sur les incubations en conditions contrôlées

III. Résultats et discussions

III. 1. Biogéochimie de l'antimoine dans les bassins routiers

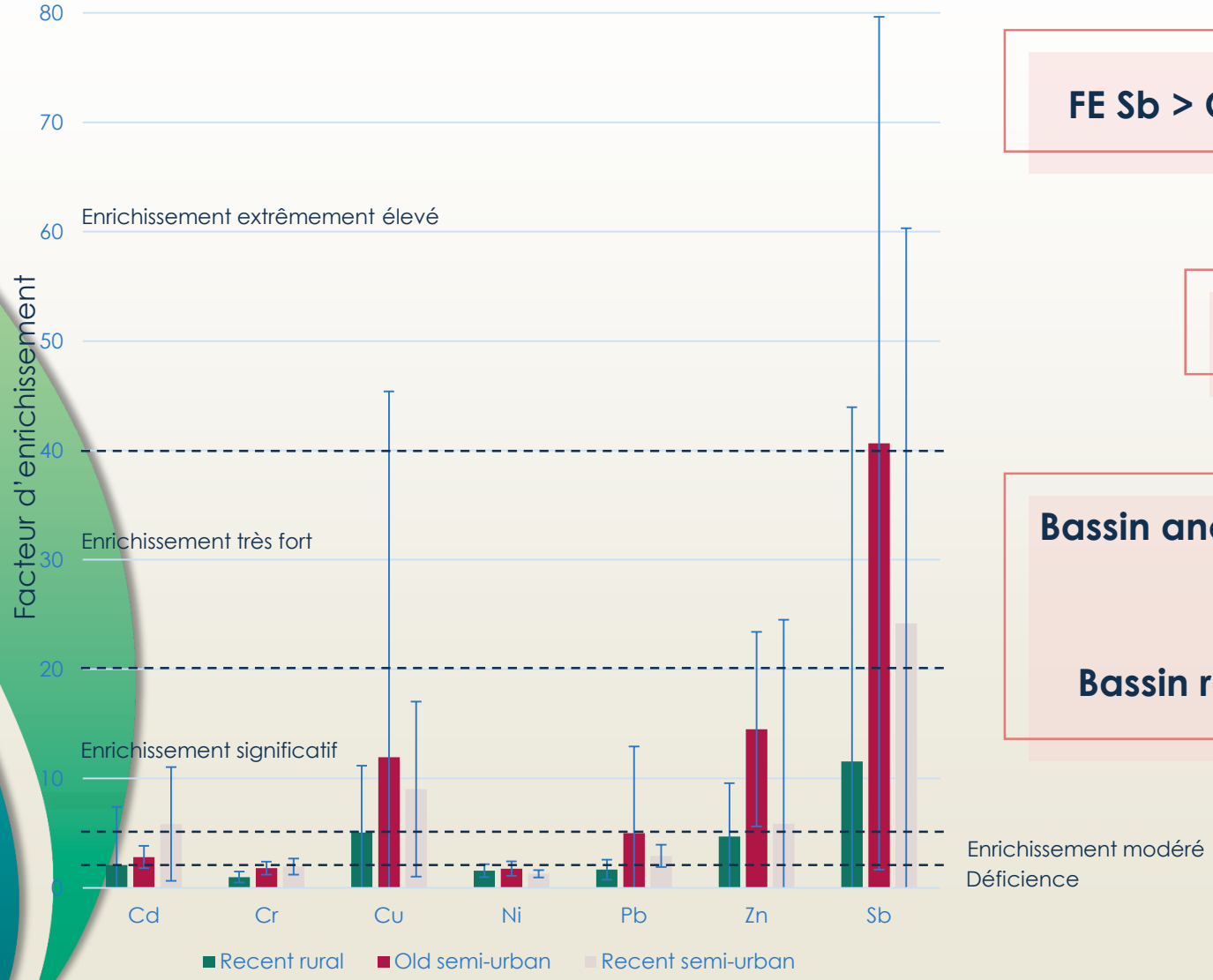
Philippe et al., CHEMOSPHERE, en revue

Philippe et al., Rapport PIREN-Seine 2021

Maëva Siracusa-Philippe

LSCE –et IMPMC, université Paris Saclay, France

III.1. - Chimie élémentaire : Facteurs d'enrichissement



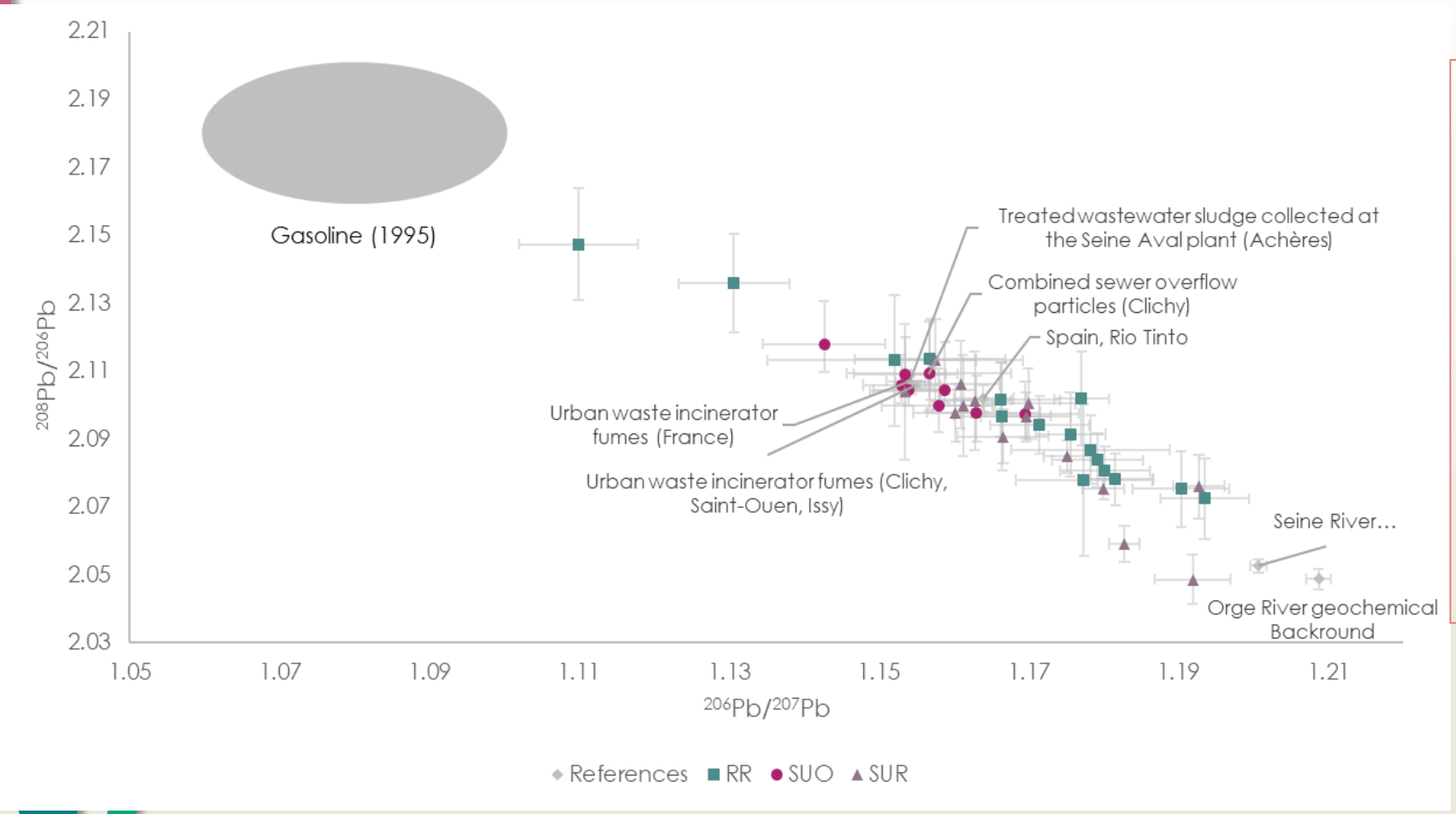
FE Sb > Cu, Zn, Pb, Cd, Cr et Ni

Forte variabilité des FE dans un même site

Bassin ancien semi-urbain le plus contaminé en Sb, Zn, Pb, Ni et Cu

Bassin récent semi-urbain le plus contaminé en Cd, Cr

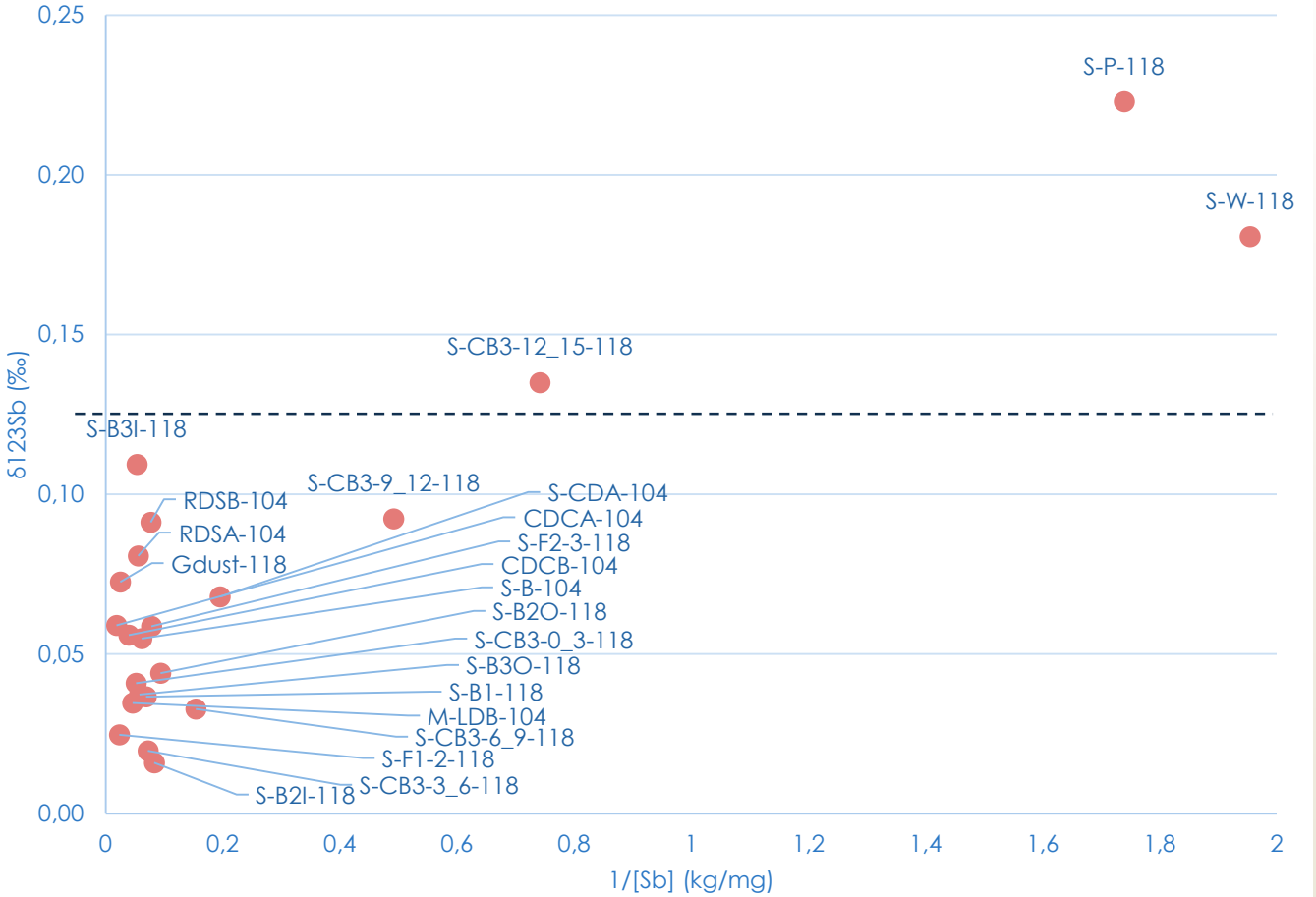
III.1 - Isotopie du plomb



Les signatures isotopiques du plomb nous informent que :

- Il existe des differences entre les bassins, liées à leur âge et leur environnement
- Plomb : témoin de l'accumulation de contaminations sur le long terme et de la gestion des déchets (incinération, épandage) plus qu'un témoin de contamination actuelle par le trafic routier

III.1. Isotopie de l'antimoine $\delta^{123}Sb$



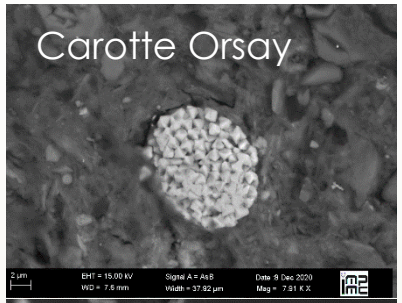
$$\delta^{123}Sb = \left(\frac{\left(^{123}Sb/^{121}Sb\right)_{Sample}}{\left(^{123}Sb/^{121}Sb\right)_{standard\ average}} - 1 \right) \times 1000$$

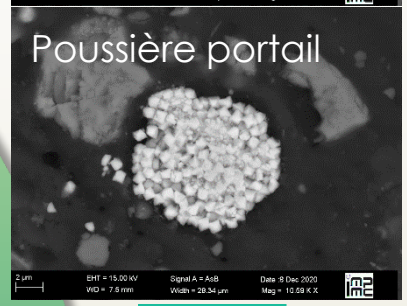
S-P-118, S-W-118 et S-CB3-12_15-118 : échantillons à priori plus naturels

Echantillons naturels plus enrichis en ^{123}Sb qu'échantillons routiers ?

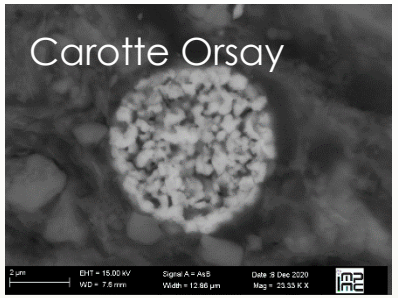
- **Etudier la conservativité de Sb face aux processus biogéochimiques.**

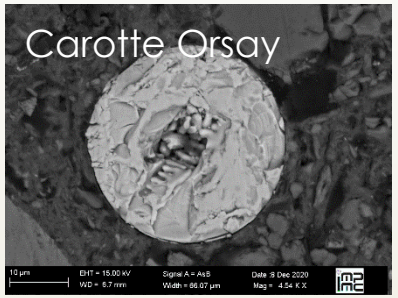
III.1. – Minéralogie : MEB-EDX



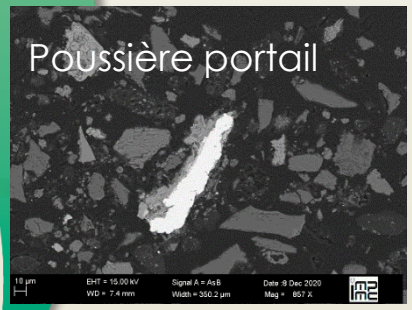


Pyrite

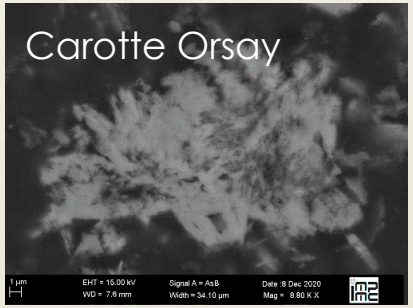




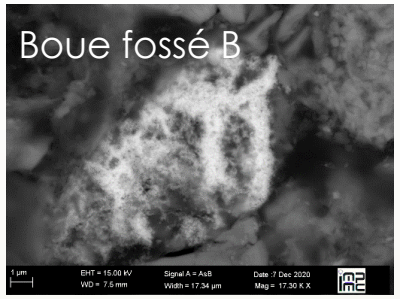
Fer



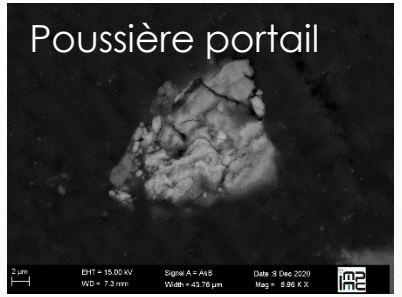
Morceau de fer



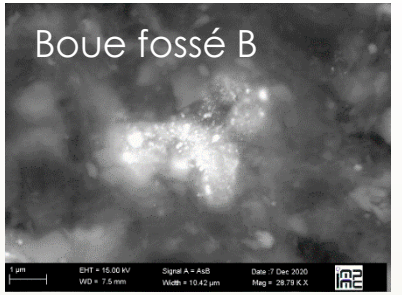
Phosphate de fer



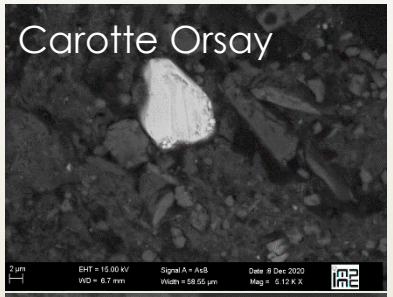
Oxyde de Mn porteur de Zn

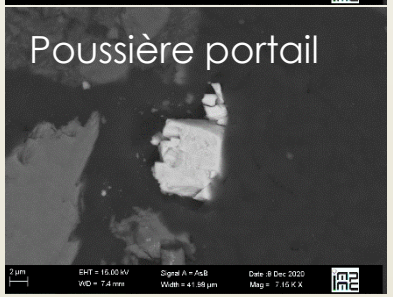


Zinc pur

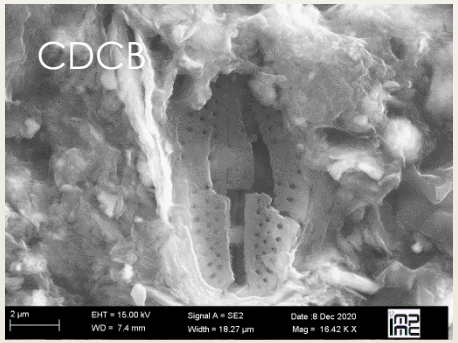


Plomb



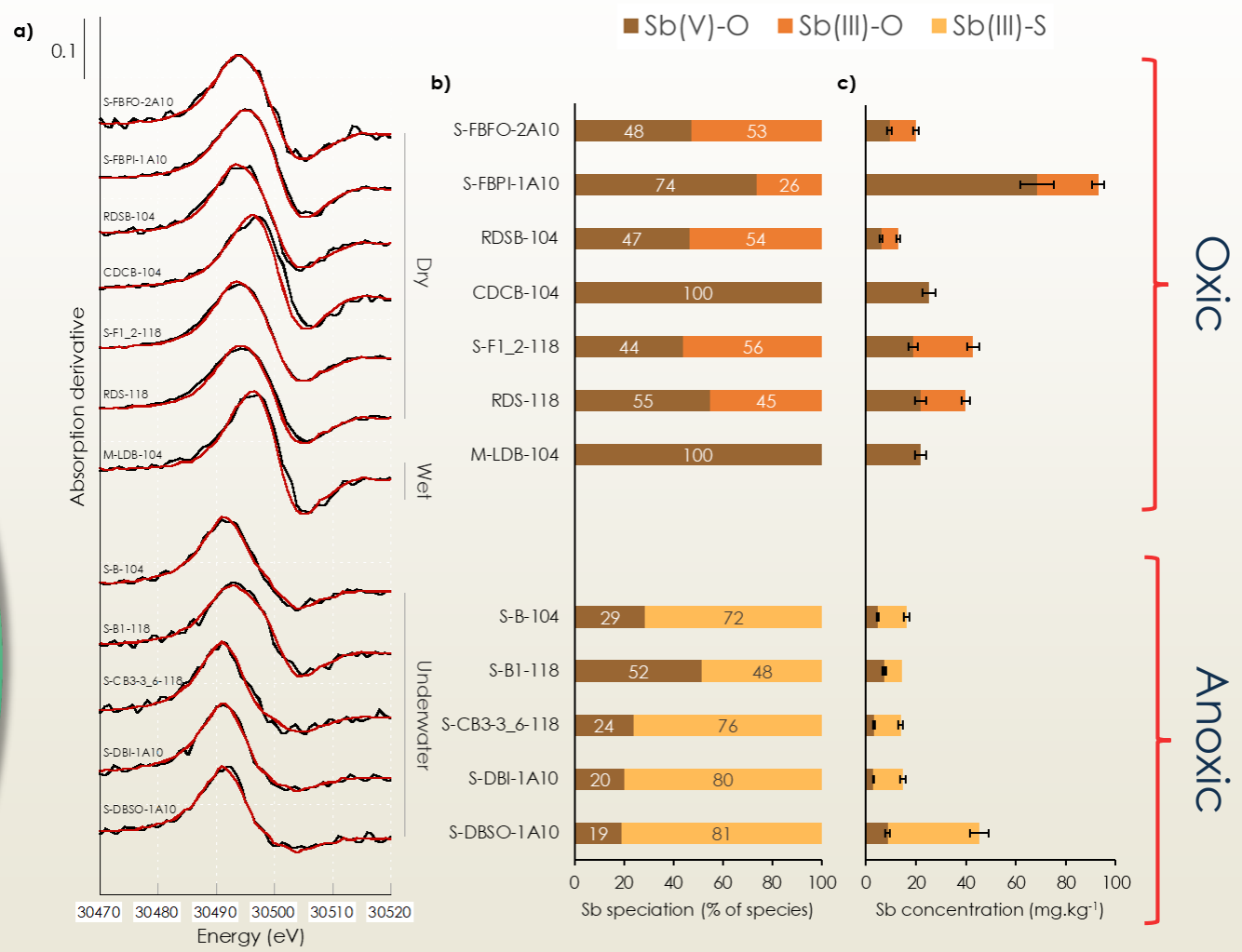


Phosphate de terres rares



Diatomée

III.1. Spéciation solide



High proportion of Sb(III)-S species in suboxic samples:

Imported directly form the road?

Induced by underwater biogeochemical processes?

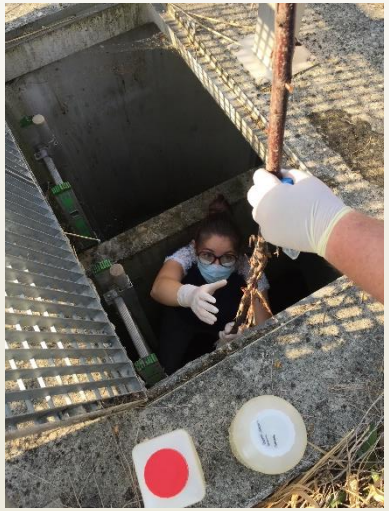
III.1. Conclusions

- Signature urbaine visible dans les bassins routiers => valide l'approche « bassins routiers »
- Isotopie du plomb => « dater » les dépôts dans les bassins
- Isotopie de Sb met en évidence la source routière => distinction de la signature « routière » en zone urbaine
- Evolution forte de la spéciation de Sb dans le continuum route-bassin et dans le bassin

III. Résultats et discussion

III.2. Importance des communautés microbiennes dans le devenir de l'antimoine dans les sédiments d'un bassin routier

Da Costa et al., Rapport PIREN-Seine 2022



Claire Da Costa

UMR CNRS, M2C, Normandie Université, 76821 Rouen, France

III.2. Problématiques et site d'étude

1 : Quelle est l'occurrence des gènes microbiens codant des enzymes impliquées dans la spéciation de l'Sb ?

2 : Ces gènes sont-ils corrélés à la présence de certains taxons bactériens ?

Bassin autoroutier de rétention des eaux pluviales (Bréthencourt, autoroute A10)

bassin de filtration

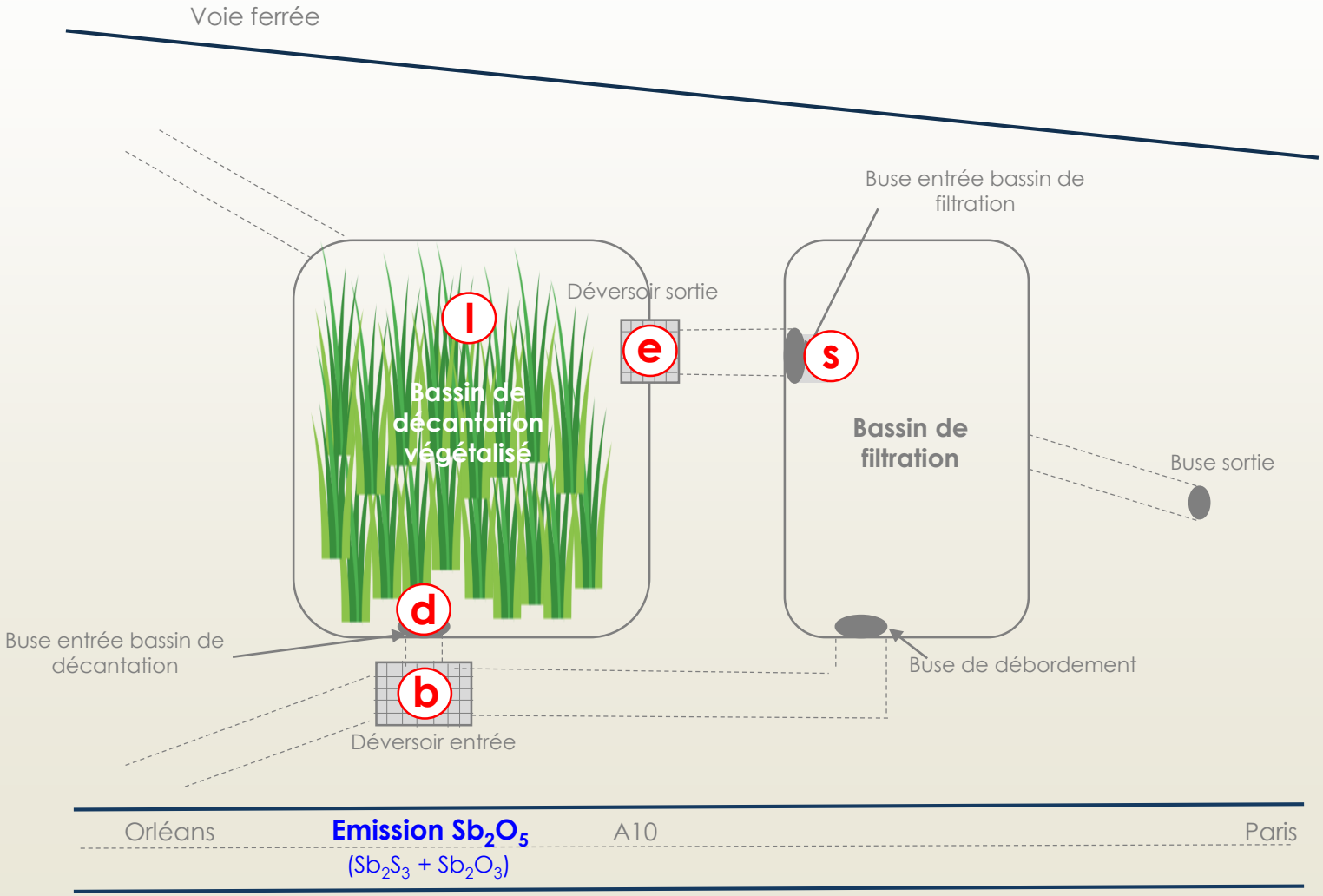
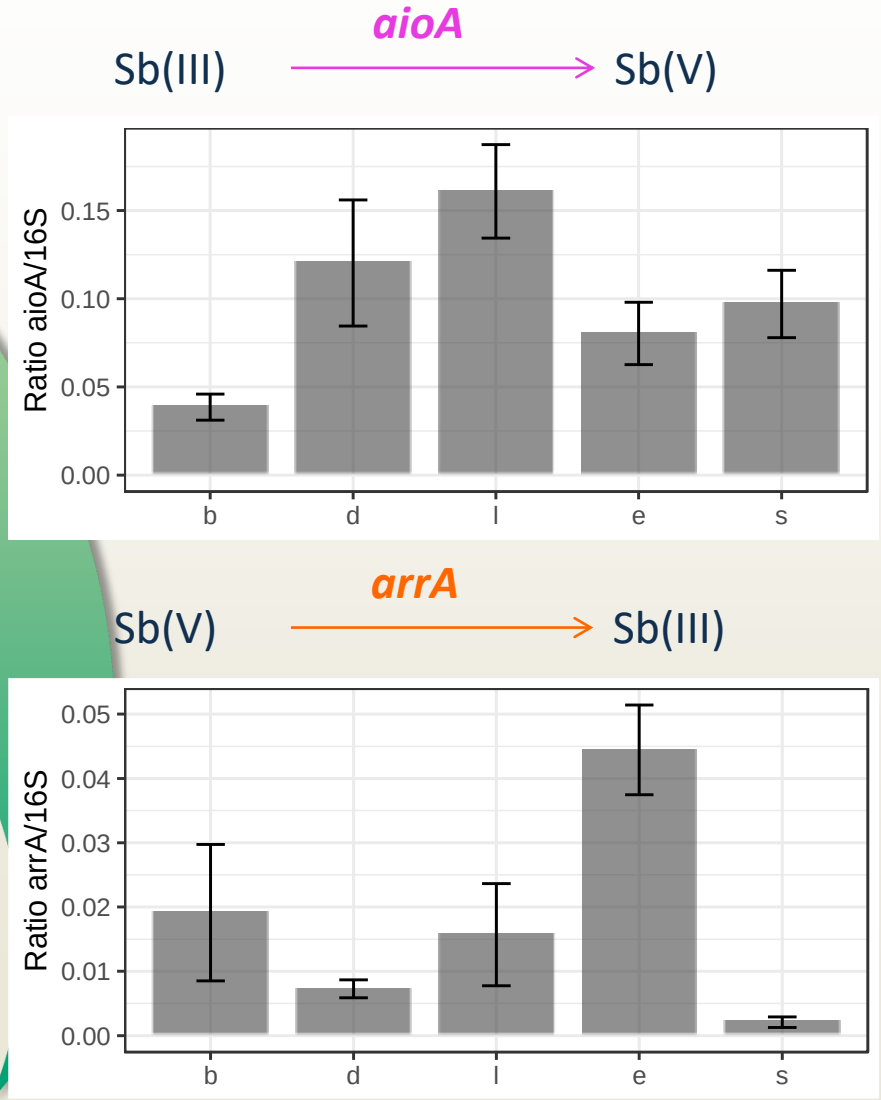
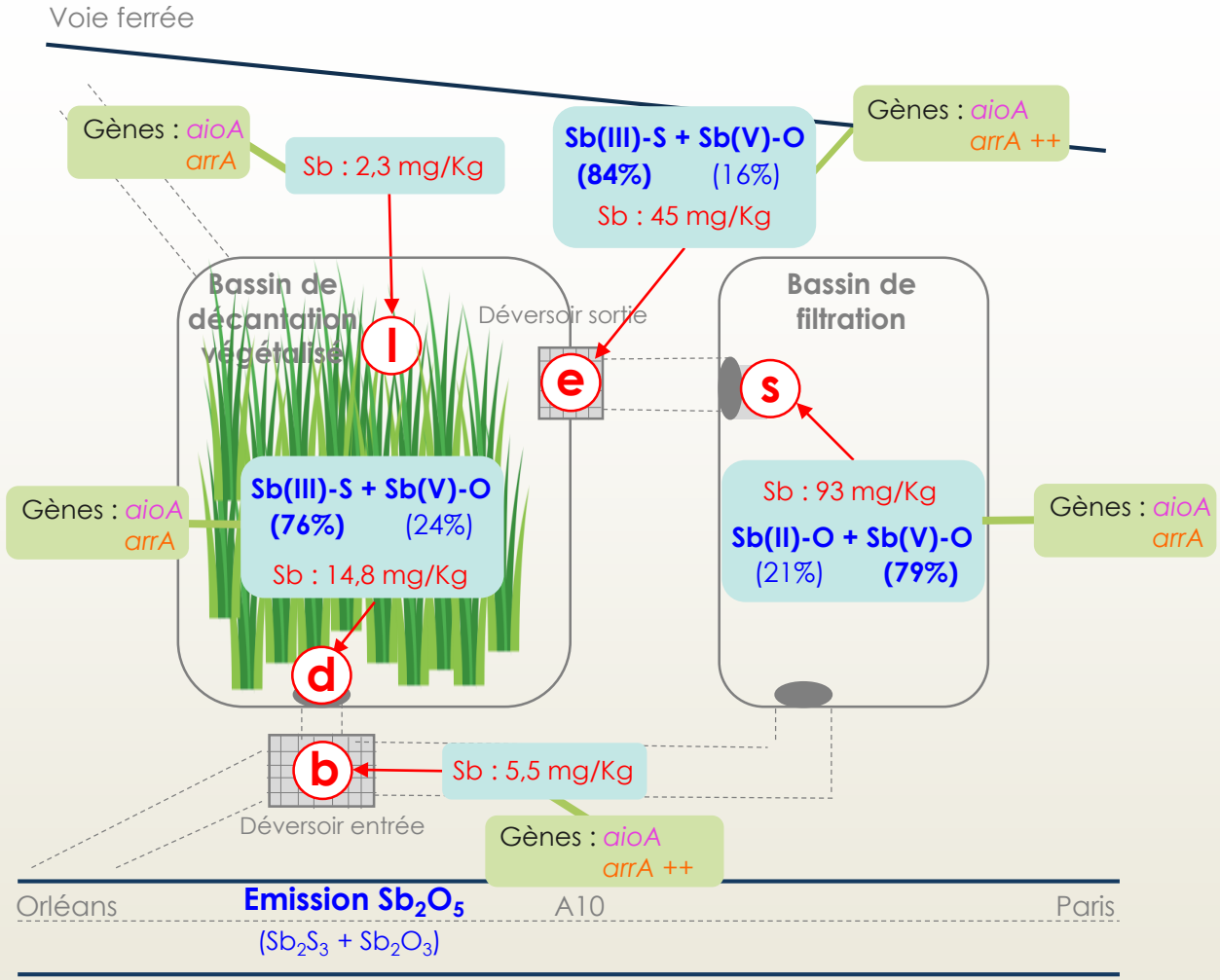


Schéma adapté de Philippe et al 2022

III.2. Quantification des gènes impliqués dans la spéciation de l'Sb

Abondance relative des gènes *aioA* et *arrA*:





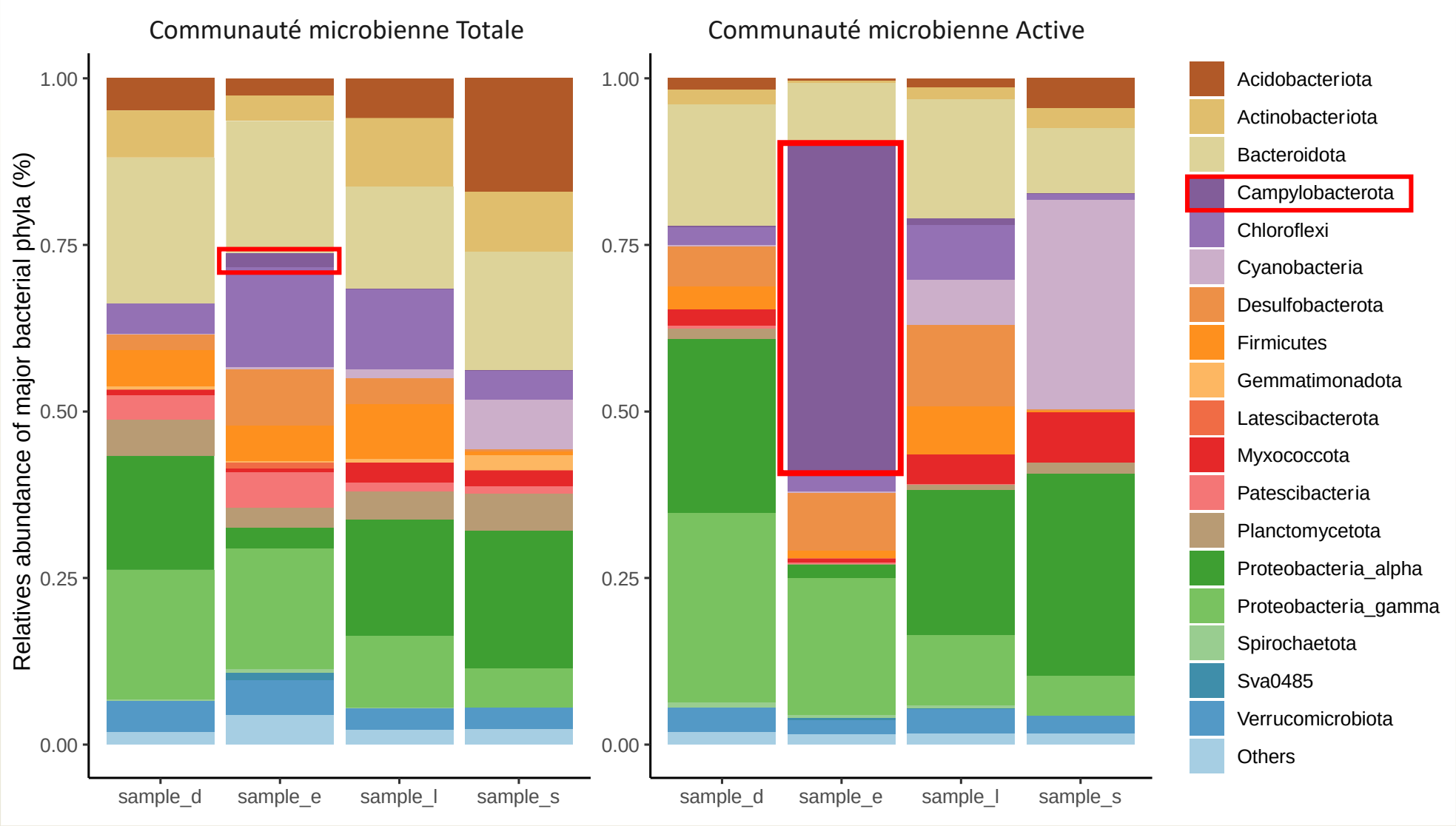
→ ***aioA* abondance relative 10 fois supérieure** à celle du **gène *arrA***

→ **Potentiel d'oxydation plus prépondérant** que la réduction

→ **Processus de réduction favorisé** en conditions réductrices

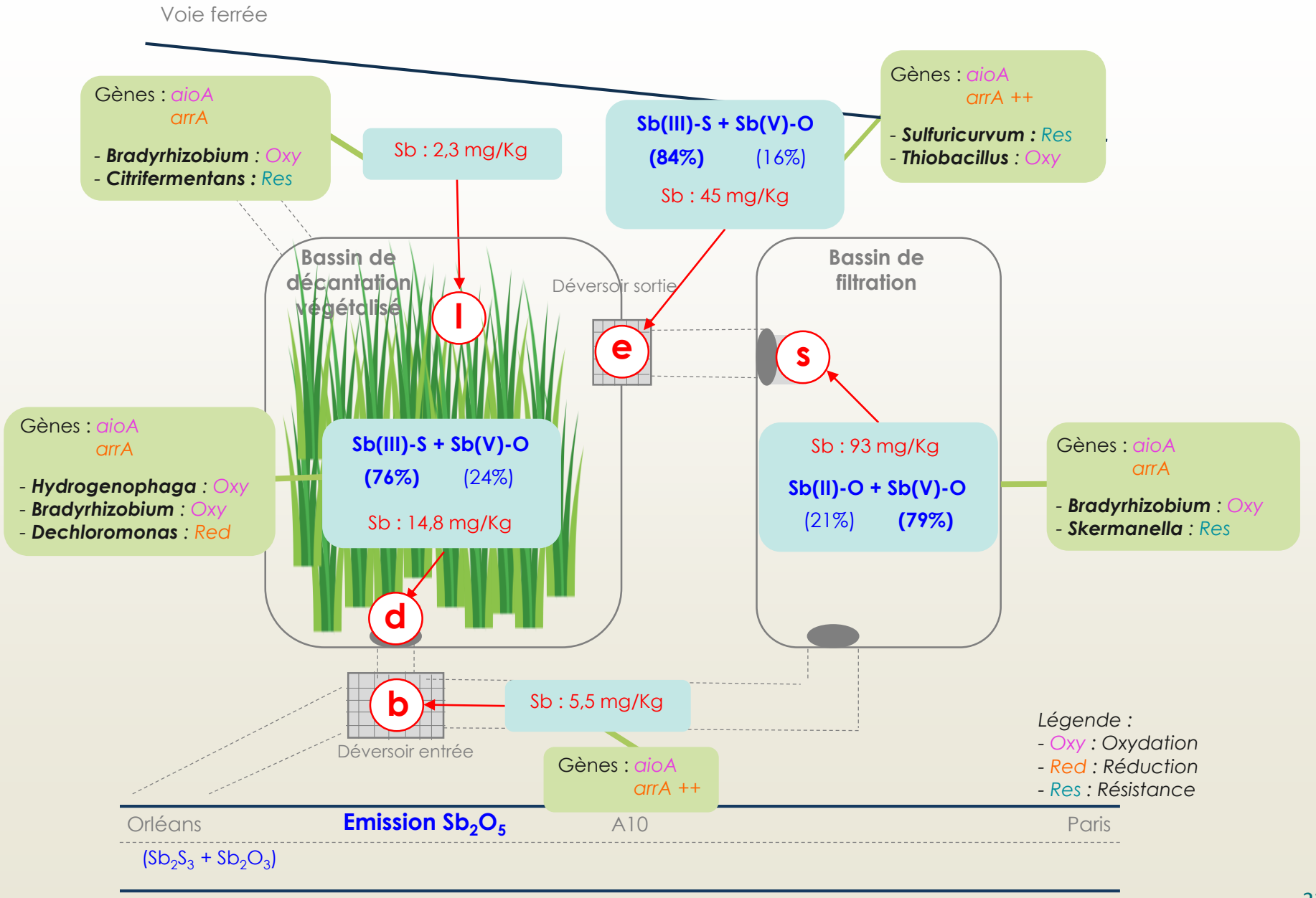
III.2. Composition des communautés microbiennes Totales et Actives

Fortes variations de la composition des communautés microbiennes totales et actives

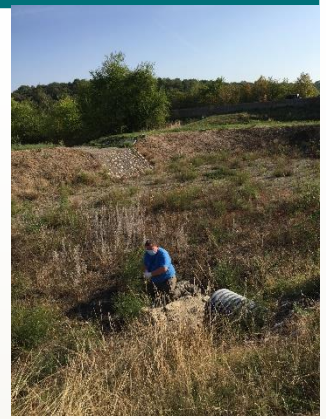


III.2. Identification des genres bactériens actifs

Identification de taxons bactériens métaboliquement actifs potentiellement impliqués dans le changement de spéciation ou la résistance à l'Sb le long du continuum étudié. Leur présence est comparée à l'occurrence de gènes bactériens impliqués dans l'oxydation et réduction de l'antimoine ou son efflux (conférant ainsi la résistance à ce métalloïde), ainsi que la spéciation (et phases porteuses) et les concentrations totales en Sb.



III.2. Conclusion



Bassin de rétention de Bréthencourt :

→ **Potentiel d'oxydation** (*aioA*) et **de réduction** (*arrA*) de l'antimoine **sur l'ensemble du bassin.**

→ Potentiel de réduction semble favoriser en conditions réductrices (déversoirs).

→ Identification de **genres bactériens actifs** spécifiquement impliqués dans les changements de spéciation de l'Sb *(Sulfuricurvum, Thiobacillus, Dechloromonas*….) donc dans sa mobilité / toxicité

Perspectives :

→ Approche ciblée : recherche et quantification d'autres gènes bactériens impliqués dans l'oxydation et la réduction de l'Sb (*anrA*, *anoA*).

→ Approche non ciblée : métagénomique shotgun.

→ Expériences en conditions contrôlées (batchs) : Accroitre notre connaissance sur la spéciation de l'Sb et la dynamique des microorganismes au sein des sédiments.

III. Résultats et discussion

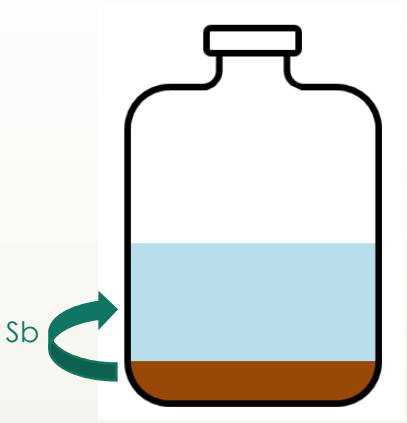
III.3. Incubation des sédiments de bassins en conditions contrôlées pour discerner les processus biogéochimiques

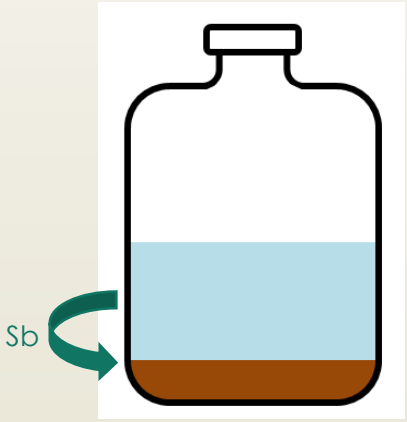
★ Travaux en cours !!!

Maëva Siracusa-Philippe

LSCE –et IMPMC, université Paris Saclay, France

III.3. – Incubations de sédiment de bassin : Prélèvements

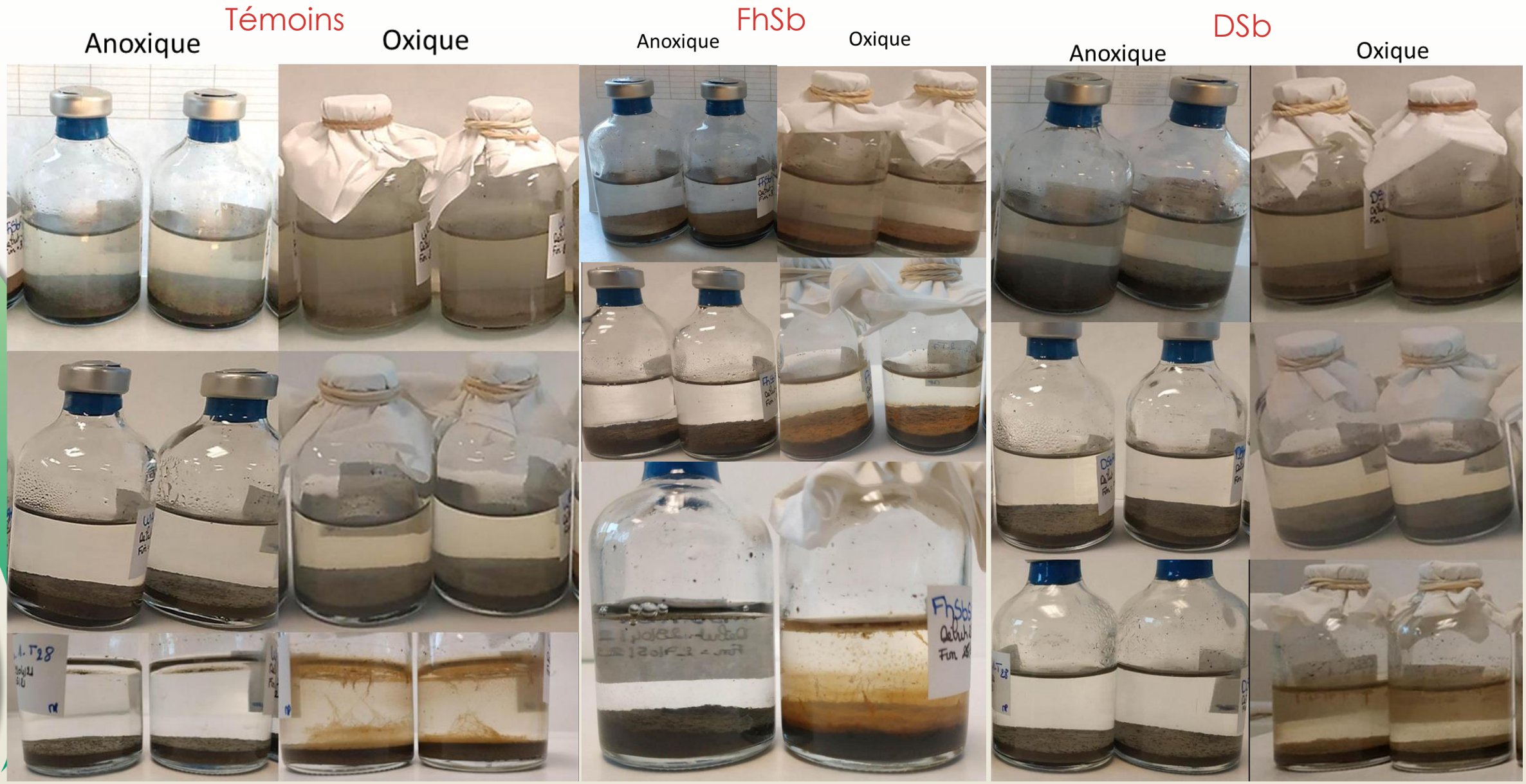




Prélèvement à t1, t7 et t28 et t210 jours effectués en boite à gant :

- Phase dissoute
- Eau interstitielle
- Sédiment

III.3. – Incubations de sédiment de bassin



IV. Perspectives

2022-2023

- Développement de l'isotopie de l'antimoine comme un outil pour sonder les processus locaux ((bio)réduction, échanges de ligands)
- Recherche de gènes impliqués dans la spéciation et la détoxification par une approche de métagénomique non ciblée.
- Expériences de vieillissement de sédiments dopés en Sb en microcosmes : mise en évidence (1) des paramètres contrôlant la réactivité chimique de Sb dans les milieux accumulateurs en fonction de la forme d'apport (dissoute, particulaire) et (2) du rôle des microorganismes dans les changements de spéciation de l'antimoine
- Soutenances des thèses de Maëva Philippe (2022) et Claire Da Costa (2023)

2023-2026 : Financement ANR

Cycle biogéochimique de Sb en milieu urbain à court, moyen et long terme, et le temps de pluie

=> connaissances pour s'adapter à cette contamination

Et au-delà : applications potentielles en bioremédiation, gestion de bassins / boues de curage

Merci de votre attention

Merci à nos partenaires DIRIF et COFIROUTE