

# Antimoine 125

## et environnement

### FICHE RADIONUCLÉIDE

**Cette fiche résume le comportement de l'élément chimique dans les principaux compartiments des écosystèmes terrestres et aquatiques, sous les deux hypothèses suivantes.**

- La discrimination isotopique est négligeable, ce qui est vérifié pour la plupart des éléments traités.
- Lorsque l'élément possède des isotopes stables, l'analogie de comportement entre ses isotopes stables et radioactifs est admise implicitement, sachant toutefois que pour les éléments existant à l'état naturel, la forme chimique et le milieu d'émission des rejets anthropiques sont susceptibles d'impliquer des voies et processus de transfert autres que ceux identifiés pour l'élément stable naturel.

Le ou les isotopes radioactifs désignés dans l'intitulé de la fiche correspondent aux radionucléides d'importance radioécologique majeure, au sens des quantités et de la rémanence dans l'environnement, d'autres isotopes, radioactifs ou stables, pouvant être cités à titre complémentaire. Les informations, volontairement simplifiées, sont destinées à refléter l'état des connaissances sur le sujet à la date de mise à jour et à proposer des valeurs pour les principaux paramètres radioécologiques usuels permettant une estimation des transferts dans l'environnement et plus particulièrement au sein de la chaîne alimentaire.

125  
51 **Sb**

**RÉDACTION :**  
**K. Beaugelin-Seiller,**  
**J. Garnier-Laplace**

**VÉRIFICATION :**  
**M. Filella** (Département  
de chimie minérale,  
analytique et appliquée,  
Université de Genève)

**DATE DE RÉDACTION :**  
**20/12/02**

**RÉVISION :**  
**K. Beaugelin-Seiller,**  
**O. Connan,**  
**P. Germain,**  
**S. Roussel-Debet**

**VÉRIFICATION :**  
**C. Colle**

**DATE DE RÉVISION :**  
**15/11/04**

## CARACTÉRISTIQUES

### CHIMIQUES

L'antimoine est un métalloïde argenté, dur et cassant. Il n'est pas attaqué par les acides et les bases dilués, ne réagit pas avec l'air sec mais se combine directement avec l'oxygène et les halogènes. Il possède deux isotopes stables, de nombre de masse 121 et 123 et d'abondance moyenne respective 57,4 % et 42,6 %. Les légères variations de l'abondance de ces isotopes concomitantes à la réduction de Sb(V) en Sb(III), maintenant mesurables, en font un nouveau traceur (paléo)géochimique à l'échelle globale (Rouxel *et al.*, 2003).

L'antimoine possède quatre degrés d'oxydation : - III, 0, + III et +V. Son caractère intermédiaire se traduit par une faible tendance à donner des composés de degré d'oxydation -III, représentés essentiellement par des dérivés organiques, tandis que les composés + III, très stables, sont les plus nombreux. La stabilité du degré + V est plus faible que chez l'arsenic, de propriétés globalement très proches.

### NUCLÉAIRES

Parmi les 42 isotopes radioactifs de l'antimoine, les principaux sont  $^{124}\text{Sb}$  (60 j),  $^{126}\text{Sb}$  (12,4 j) et surtout  $^{125}\text{Sb}$  (2,73 ans) qui présente la période la plus longue.

#### $^{125}\text{Sb}$

Période radioactive	2,73 ans
Activité massique	$3,88 \times 10^{13} \text{ Bq.g}^{-1}$
Émission(s) principale(s) par désintégration (rendement d'émission %)	$\beta^-$ 767 keV (77 %) ; 622 keV (23 %) $\gamma$ 35,5 keV (88,5 %) et 109,3 keV (23,1 %)

(Nuclides 2000, 1999)

## ORIGINES

### NATURELLE

L'antimoine est le 65<sup>ème</sup> élément constitutif de l'écorce terrestre, à raison de 0,2 ppm en moyenne (Hamilton, 2000). Il se trouve à l'état natif pur ou mêlé à des cristaux mixtes avec l'arsenic, ou encore sous forme d'oxydes ou de sulfures. Les minéraux principaux sont la stibine ou antimonite,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , et la valentinite,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Les applications principales sont l'utilisation de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  comme ignifuge et la production d'alliages, notamment avec le plomb qu'il durcit. Les réserves mondiales sont estimées à 2 millions de tonnes avec une production annuelle de 140 000 tonnes principalement assurée par la Chine (Carlin, 2000).

Les sources d'antimoine stable sont liées aux activités minières et industrielles et au trafic automobile, avec des rejets mondiaux estimés à environ 38 tonnes par an. Sa redistribution dans la biosphère est gouvernée par l'érosion éolienne, les éruptions volcaniques, les embruns, les feux de forêt... impliquant des voies de transfert atmosphérique. Sous l'influence de rejets, le bruit de fond géochimique peut être accru de plus de deux ordres de grandeur. Les concentrations typiques des aérosols des zones non influencées par des rejets d'origine anthropique sont inférieures à  $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$  et peuvent atteindre plusieurs  $\text{ng.m}^{-3}$  sous l'influence de rejets, dans des zones industrialisées (Filella *et al.*, 2002-a).

L'antimoine et ses composés sont classés dans la liste des polluants prioritaires en Europe et aux États-Unis (EC, 1976 ; USEPA, 1998). La concentration maximale admissible dans les eaux de boisson a été fixée respectivement à 5 et à 6  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  par la Commission européenne (EC, 1998) et l'USEPA (1999). Toxique par inhalation et ingestion à forte dose (syndrome cholériforme), l'antimoine n'a pas de rôle biologique connu ; il entre toutefois dans le traitement de certaines dermatoses.

Le  $^{125}\text{Sb}$  n'existe pas à l'état naturel.

### ARTIFICIELLE

Le  $^{125}\text{Sb}$  est un produit de fission issu principalement :

- des retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires (524 PBq, MacKenzie, 2000) ;
- des effluents liquides des usines de retraitement dans lesquels il est présent, éventuellement avec l'isotope 124. À l'usine de retraitement des combustibles usés de Cogema La Hague, le  $^{124}\text{Sb}$  est détecté à raison de moins de 1 GBq par an, contre de l'ordre de 1 000 à 20 000 GBq par an pour le  $^{125}\text{Sb}$  (GRNC, 1999-a). Seul le dernier isotope est recensé à Sellafield, dans des ordres de grandeur similaires (Willemenot *et al.*, 1999).

Le  $^{125}\text{Sb}$  est absent des effluents liquides du parc électronucléaire EDF, contrairement à l'isotope 124 (0,5 à 5 % de l'activité gamma totale hors tritium rejetée annuellement sous forme liquide). L'isotope 125 est par contre rejeté par d'autres centrales européennes, pour lesquelles il constituait en 1993 jusqu'à 30 % de l'activité gamma totale hors tritium (Willemenot *et al.*, 1999).

## CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT ET MÉTROLOGIE

Occasionnellement mesurés à l'état de traces dans les milieux aquatiques marin et continental dans les années 90 du fait de leur présence dans les effluents liquides radioactifs des installations nucléaires, les isotopes 124 et 125 de cet élément ne sont pratiquement plus détectés dans l'environnement (IPSN, 2001), quel que soit le milieu échantillonné.

Le  $^{125}\text{Sb}$  se mesure classiquement par spectrométrie gamma, après concentration sur un bioxyde de manganèse pour les échantillons liquides (Gandon et Guéguéniat, 1992).

La mesure de l'antimoine stable dans des échantillons de l'environnement peut être réalisée après une préparation adéquate, par activation neutronique ou par spectrométrie de plasma à couplage inductif. La spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures permet de mesurer un seul état d'oxydation (+III), l'état de valence (+V) étant déduit par différence entre les concentrations totales de l'élément et celles de Sb(III). Des méthodes de spéciation de l'antimoine sont développées, cependant, la détermination de la spéciation de l'antimoine stable dans les matrices naturelles reste encore sporadique (Fuentes *et al.*, 2003 ; Nash *et al.*, 2000 ; Ulrich, 1998 ; Zheng *et al.*, 2000).

# MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU TERRESTRE

## SOLS

La concentration de l'antimoine stable dans les sols est en moyenne de l'ordre du ppm. Elle varie naturellement entre 0,2 et 10 ppm (Li et Thornton, 1993), et peut aller jusqu'à 700 ppm au voisinage de sites miniers (Flynn *et al.*, 2003). Un sol est considéré comme contaminé à partir d'une concentration supérieure à 30 ppm, la valeur supérieure usuelle pour une pollution « forte » étant de l'ordre de 500 ppm. L'accumulation près de la surface, accompagnée d'une diminution avec la profondeur, indique une source majoritairement atmosphérique (Filella *et al.*, 2002-a).

Le comportement de l'antimoine dans les sols est encore mal connu. Il est susceptible d'être présent sous forme de sulfures très peu solubles ainsi que sous forme d'anions inorganiques, antimonite  $\text{Sb(III)O}_2^-$  et antimoniates  $\text{Sb(V)O}_3^-$ , et sous diverses formes organiques méthylées (Hammel *et al.*, 2000). L'antimoine s'associe aux oxyhydroxydes de manganèse, fer et aluminium (Belzile *et al.*, 2001). Les substances organiques, notamment les acides humiques, interviennent également dans la sorption. L'influence des micro-organismes sur la mobilité de l'antimoine dans les sols est peu documentée, sauf pour ce qui concerne la biométhylation par laquelle les micro-organismes pourraient agir en formant des espèces volatiles (Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

Comme la plupart des éléments anioniques, l'antimoine est relativement mobile et sa mobilité varie selon la nature des sols (Askbrant *et al.*, 1996 ; Hammel *et al.*, 2000). La sorption décroît graduellement avec le pH pour des pH supérieurs à 6. Les valeurs de  $K_d$  par défaut vont de 45 à 500  $\text{l.kg}^{-1}$ , pour une gamme de valeurs mesurées allant de 2,2 à 6 000  $\text{l.kg}^{-1}$  (Erdal *et al.*, 1977 ; Hoeffner, 1985 ; King, 1988 ; Van der Sloot *et al.*, 1991).

## VÉGÉTAUX

Les teneurs moyennes dans les plantes sont inférieures à 1 ppm ; elles peuvent atteindre plusieurs centaines de ppm, notamment dans les zones polluées par l'industrie métallurgique (Ainsworth, 1990 ; Ragaini *et al.*, 1977).

Peu de données concernent la phytodisponibilité de l'antimoine ; celles dérivées de zones contaminées par des industries minières sont délicates à interpréter du fait d'un probable dépôt sur les végétaux par remise en suspension de poussières. De façon générale, le prélèvement total à partir du sol ne dépasserait probablement pas 0,02 % de la concentration du sol (Coughtrey *et al.*, 1983). Toutefois, lorsque seule la fraction mobile est considérée, les facteurs de transfert sont de l'ordre de 2 à 30, selon le niveau de contamination du sol, les espèces et les organes considérés (Baroni *et al.*, 2000 ; Hammel *et al.*, 2000). Les monocotylédones sembleraient moins accumuler l'antimoine que les dicotylédones (Cottenie *et al.*, 1980).

Les résultats d'Ainsworth (1990) montrent que le transfert foliaire est davantage lié à une captation surfacique, difficilement réversible, qu'à l'incorporation tissulaire. Par ailleurs, des expériences de contamination parallèles en pot et *in situ* montrent que cette voie est prépondérante vis à vis de la voie racinaire. Des facteurs de transfert global (concentrations dans la plante rapportées au dépôt) exprimés en  $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$  sont de l'ordre de 1,5 pour des lichens, quelle que soit l'espèce (Cercasov *et al.*, 2002).

Quelques données de translocation sont recensées, le coefficient correspondant variant de 0,2 à 5 environ selon les espèces et les organes (Baroni *et al.*, 2000). Les feuilles paraissent généralement plus contaminées que les autres organes, graines ou fruits (Jung *et al.*, 2002). Cependant, la répartition de l'élément stable dans la plante est fonction de l'espèce, certaines comme *Achillea ageratum* ayant une translocation forte de l'antimoine des racines aux organes annuels, qui constituent un lieu de stockage dont la perte en fin de cycle végétatif permet une détoxification de la plante (Baroni *et al.*, 2000). En effet, cet élément, non indispensable aux plantes, est phytotoxique à une concentration de 150 ppm Baroni *et al.*, 2000).

## ANIMAUX

Pour les animaux, peu de données sont disponibles sur le transfert trophique de l'antimoine, mais elles n'indiquent généralement ni bio-accumulation ni biomagnification (Ainsworth *et al.*, 1990 ; ATSDR, 1992). Les rares informations relatives à la distribution de l'antimoine dans l'animal (lait, muscle...) révèlent un très faible passage de cet élément dans ces produits animaux. Quelques études de toxicité sont disponibles, portant principalement sur quatre espèces, dont trois rongeurs. Des concentrations de l'ordre de  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  ont des effets avérés sur la croissance et la vasomotricité du rat (Rossi *et al.*, 1987), alors qu'une dose de  $1 \text{ g.kg}^{-1}$  se révèle mortelle pour des souris (Gurnani *et al.*, 1993).

## PRODUITS TRANSFORMÉS

Aucune donnée n'est relative au transfert de l'antimoine lors de la transformation des aliments d'origine terrestre.

# MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU AQUATIQUE CONTINENTAL

## EAUX

Dans les conditions de pH et d'oxydo-réduction des eaux douces naturelles et en l'absence de sulfures, l'antimoine, quel que soit son état de valence, est quasiment exclusivement présent dans la fraction dissoute, *i.e.* filtrée à  $0,45 \mu\text{m}$ . Dans les systèmes aquatiques continentaux, les concentrations en antimoine dissous varient de quelques  $\text{ng.l}^{-1}$  à quelques  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Filella *et al.*, 2002-a).

Dans les eaux de surface naturelles, l'antimoine existe aux états de valence (+III), théoriquement seul en milieu anoxique, et (+V), très largement dominant en environnement oxydant. D'autres formes ont cependant été rapportées dans la littérature (Filella *et al.*, 2002-a), ainsi que la présence de Sb(III) dans des eaux souterraines ou les eaux de pluie (Cutter *et al.*, 1991). Ces anomalies pourraient résulter d'une activité biologique (Takayanagi et Cossa, 1997 ; Maeda et Ohki, 1998) ou encore de la réduction photochimique de Sb(V) (Cutter *et al.*, 2001). L'oxydation de Sb(III), totale après 3 à 5 jours en présence d'oxyhydroxydes de fer amorphe ou de manganèse (Belzile *et al.*, 2001), serait limitée par la présence de ligands organiques tels l'acide tartrique (Sun *et al.*, 1982). L'existence de composés organiques est avérée dans des plantes aquatiques (Dodd *et al.*, 1996) ainsi que dans des sédiments (formes méthylées, Krupp *et al.*, 1996). La biométhylation de l'antimoine serait stimulée par la présence d'arsenic, dont, à l'inverse, la biométhylation est inhibée en présence d'antimoine (Andrewes *et al.*, 2000).

## SÉDIMENTS

La concentration en antimoine des sédiments est de l'ordre de quelques  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Filella *et al.*, 2002-a). Essentiellement associé à la fraction relativement immobile constituée des composés de fer, d'aluminium et de manganèse (Brannon et Patrick, 1985 ; Lintschinger *et al.*, 1998 ; Leleyter et Probst, 1999), l'antimoine présente donc une mobilité conditionnée par les concentrations en oxydes métalliques (Mok et Wai, 1990) et le pH. L'adsorption de l'antimoine sur les particules en suspension serait faible du fait de la similarité de charge entre ses espèces chimiques et la surface des phases solides en eaux naturelles (Turner *et al.*, 1981). Toutefois, la présence de particules d'oxydes de fer et de manganèse pourrait contribuer à l'appauvrissement de la concentration en antimoine aux interfaces oxe - anoxie (Cutter *et al.*, 1991). Par ailleurs, en présence de sulfures

dans un système anoxique, l'antimoine peut, selon le pH, former un précipité  $Sb_2S_3$  (Takayanagi et Cossa, 1997) ou demeurer sous forme soluble  $SbS^{2-}$ .

Peu étudié, le rôle de la matière organique naturelle semble mineur dans le comportement de l'antimoine au sein des systèmes aquatiques. Filella *et al.* (2002-b) démontrent l'absence de corrélation entre les concentrations en Sb et en carbone organique dans la phase dissoute pour des rivières à faible teneur en carbone organique dissous. La seule étude publiée sur les interactions entre Sb et acide humique (Pilarski *et al.*, 1995) montre que l'adsorption de  $Sb(OH)_3$  sur l'acide humique à pH 4 suit une isotherme de Langmuir. Les formes anioniques telles celles formées par Sb(V) ne s'adsorbent pas sur les composés organiques naturels car, aux pH des eaux naturelles, ces derniers sont, en général et de manière prédominante, chargés négativement. Par contre, Bowen (1979) a démontré la formation d'un complexe Sb(V)-humates, stable entre pH 7 et pH 11.

Les valeurs de  $K_d$  rapportées dans la littérature varient très largement, de quelques litres par kilogramme sec à  $4 \times 10^4$  l.kg<sup>-1</sup> (Fournier-Bidoz et Garnier-Laplace, 1994). Les plus forts  $K_d$  correspondraient aux systèmes anoxiques contenant des sulfures, les plus faibles aux conditions oxiques, pour lesquelles l'IAEA (2001) propose d'ailleurs une valeur de 50 l.kg<sup>-1</sup> (sec).

## VÉGÉTAUX

Parmi les organismes végétaux, le phytoplancton présente un taux d'accumulation très faible (Coughtrey *et al.*, 1983 ; Mann et Fyne, 1988 ; Mann *et al.*, 1988). Filella *et al.* (2002-a) rapportent une concentration de l'ordre de 0,1 - 0,2 µg.g<sup>-1</sup> sec en moyenne, variant entre 0,02 et 1 µg.g<sup>-1</sup> sec. L'antimoine serait essentiellement absorbé, la fraction adsorbée demeurant très faible (Bonotto *et al.*, 1983 pour une algue marine). Un mécanisme de détoxification semblable à celui de l'arsenic jouerait pour l'antimoine : l'algue unicellulaire *Chlorella vulgaris*, isolée à partir d'un site pollué à l'arsenic et exposée à Sb(III), peut excréter l'antimoine à raison de 40 % de Sb(V) et 60 % de Sb(III) (Maeda et Ohki, 1998). Sb(V) réagirait en effet avec le glutathion dans une réaction conduisant à sa réduction en Sb(III) qui, conjugué au glutathion, serait excrété. Les résultats obtenus lors de cette étude permettent de calculer un facteur de concentration de 240 l.kg<sup>-1</sup> sec pour cette espèce et Sb(III). L'antimoine intracellulaire reste combiné à des protéines présentant un taux de cystéine très important. D'une manière générale, la toxicité de l'antimoine est attribuée à son affinité irréversible pour les groupements thiols, présents dans certaines enzymes.

Pour les végétaux aquatiques supérieurs, la concentration moyenne de l'antimoine est de l'ordre de 0,2 µg.g<sup>-1</sup> (poids sec) avec un facteur de concentration de l'ordre de 30 à  $2 \times 10^3$  (poids frais) (Coughtrey *et al.*, 1983 ; Kimura *et al.*, 1994). L'accumulation de cet élément a été très peu étudiée chez les macrophytes. Les mousses aquatiques ont fait l'objet de quelques études plus poussées, en raison de leur utilisation comme bio-indicateurs de contamination. Parmi les radionucléides rejetés dans les effluents liquides lors du fonctionnement normal des centrales nucléaires, les études de bio-accumulation pour les radio-isotopes de l'antimoine sont rares en raison de la mise en évidence de sa très faible accumulation par les organismes d'eau douce. Baudin *et al.* (1991) ont déterminé chez l'espèce *Platyhypnidium sp.* un facteur de concentration de l'ordre de 30 (poids frais) contre par exemple  $4 \times 10^4$  pour l'<sup>110m</sup>Ag (Beaugelin-Seiller, 1994).

## ANIMAUX

Les quelques données disponibles sur les invertébrés d'eau douce mentionnent des concentrations en antimoine variant de 0,1 à 0,3 µg.g<sup>-1</sup> frais pour des organismes pélagiques et allant jusqu'à 3,3 µg.g<sup>-1</sup> frais chez les crustacés, avec une concentration moyenne de 0,25 µg.g<sup>-1</sup> proposée pour les tissus mous par Coughtrey *et al.* (1983). Les facteurs de concentration répertoriés varient de 2,5 (*Crangon crangon*, Van Weers et Louwrier, 1981) à 10 (invertébrés en général, Kimura *et al.*, 1994).

Chez la daphnie, quelques tests de toxicité aiguë ont été réalisés pour Sb(III). Les concentrations entraînant la mort de 50 % des individus testés varient en fonction de la durée d'exposition et de la forme chimique : de 9 mg.l<sup>-1</sup> — LC<sub>50</sub>48h tartrate (Bringman et Khun, 1959) — à 530 mg.l<sup>-1</sup> — LC<sub>50</sub>48h Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Leblanc, 1980). Pour la

toxicité chronique chez cette même espèce, Hart *et al.* (2002) donnent une  $LC_{50}$  de  $5,4 \text{ mg.l}^{-1}$  (test sur le cycle de vie à 28 jours,  $\text{Sb(III)Cl}_3$ ).

Chez les poissons, la littérature fait état de facteurs de concentration de 0,1 (Baudin *et al.*, 1989) à 100 (Poston et Klopfer, 1985). La toxicité aiguë ( $LC_{50/96h}$ ) varie d'environ  $30 \text{ mg.l}^{-1}$  chez la larve de *Tilapia* (Lin et Hwang, 1998), à 530 et  $833 \text{ mg.l}^{-1}$  respectivement pour la perche soleil et le poisson chat ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Buccafusco *et al.*, 1981 ; Curtis et Ward, 1981). En toxicité chronique, la  $LC_{50}$  à 28 jours pour  $\text{Sb(III)Cl}_3$  chez la truite arc-en-ciel est de  $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$  (Hart *et al.*, 2002).

La consultation de la base de données ECOTOX de l'USEPA permet d'estimer, sur la base des recommandations de la commission européenne (EC, 1996) une concentration prévisible sans effet en eau douce pour  $\text{Sb(III)}$  de  $3,2 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  (trois NOEC pour trois niveaux trophiques différents disponibles -  $32 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  pour algue ;  $4160 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  pour daphnie ;  $4500 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  pour poisson - permettant d'appliquer un facteur de sécurité de 10 à la plus petite valeur). Il n'existe pas de données d'écotoxicité pour  $\text{Sb(V)}$ .

Le transfert trophique n'est pas documenté dans la littérature.

## MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ EN MILIEU MARIN

### EAUX

Dans les eaux naturelles, il a été montré que l'antimoine pouvait exister sous les formes physico-chimiques  $\text{Sb(OH)}_6^-$  et  $\text{HSbO}_2$  et, dans une moindre mesure, sous les formes méthylées  $\text{CH}_3\text{SbO(OH)OH}$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{SbOOH}$  (Andrea *et al.*, 1981 ; Middelburg *et al.*, 1988). En milieu marin, l'antimoine se présente essentiellement sous la forme soluble et anionique  $\text{Sb(OH)}_6^-$  à l'état de valence (+V). Dans des conditions anoxiques, la présence de  $\text{Sb(III)}$  peut être observée mais l'oxydation vers la forme de degré (+V) reste très rapide (Cutter, 1992). Les teneurs de l'antimoine stable dans l'eau de mer se situent environ entre  $0,05$  et  $0,20 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  (Ancellin *et al.*, 1979). Dans l'Atlantique, des teneurs moyennes en antimoine stable de  $0,15 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  ont été reportées, à l'état de valence (+V) quasi-exclusivement (Middelburg *et al.*, 1988). Dans les eaux du bassin Est Méditerranéen, Van der Weijden *et al.* (1990) indiquent des teneurs de  $0,22 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ . Des variations verticales dans la colonne d'eau ont été mises en évidence dans le sud de la Méditerranée et en Atlantique avec des teneurs supérieures en surface, laissant supposer un apport atmosphérique plus important (Cutter et Cutter, 1995 ; Takayanagi *et al.*, 1996). Dans les années 1970-1990, des mesures relativement nombreuses de  $^{125}\text{Sb}$  ont été réalisées en Manche et Mer du Nord afin de suivre la distribution des rejets liquides de l'usine de retraitement des combustibles usés de La Hague. Du fait de ces rejets, un marquage était mis en évidence avec des teneurs variant de 10 à  $100 \text{ mBq.l}^{-1}$ . Le caractère conservatif de  $^{125}\text{Sb}$  a permis de le considérer comme un traceur de premier choix pour étudier les mouvements des masses d'eau (Guéguéniat *et al.*, 1988 ; Guéguéniat *et al.*, 1994 ; Masson *et al.*, 1995 ; Bailly du Bois et Guéguéniat, 1999). À partir des années 1990, les niveaux de  $^{125}\text{Sb}$  ont considérablement diminué et sont généralement inférieurs à  $0,3 \text{ mBq.l}^{-1}$  en Manche, à proximité immédiate du terme source de La Hague. Ailleurs, les teneurs en  $^{125}\text{Sb}$  dans l'eau de mer sont indétectables.

### SÉDIMENTS

Il existe peu de données sur les teneurs en antimoine stable ou radioactif dans les sédiments marins. Son association au sédiment a cependant été rapportée (Brannon et Patrick, 1985 ; Martin *et al.*, 1994 ; Gandon *et al.*, 1998). Des mesures ont été effectuées durant les années 1980-2000 sur des sédiments en Manche dans une zone influencée par les rejets de l'usine de retraitement des combustibles usés de Cogema La Hague. Les teneurs mesurées variaient de 1 à  $60 \text{ Bq.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  avec les valeurs les plus élevées ( $20$  à  $60 \text{ Bq.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  dans les années 1980-

1990) mesurées sur des sédiments fins argileux (Gandon *et al.*, 1998). Depuis les années 1995, les mesures effectuées en Manche dans la zone proche des rejets indiquent des teneurs en  $^{125}\text{Sb}$  généralement inférieures à  $1 \text{ Bq.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  (GRNC, 1999-b).

Les facteurs de transfert eau-sédiments ( $K_d$ ,  $\text{l.kg}^{-1}_{\text{sec}}$ ) proposés par l'IAEA sont de  $2 \times 10^3$  pour les marges océaniques et de  $4 \times 10^3$  pour les fonds océaniques (IAEA, 2004). Les données obtenues par Gandon *et al.* (1998) conduisent à des  $K_d$  variant de 28 à  $1280 \text{ l.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  selon la nature du sédiment. Les travaux de synthèse du GRNC (1999-b, c) recommandent une valeur de  $400 \text{ l.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  pour les sédiments côtiers.

## VÉGÉTAUX

Les études chez les végétaux marins montrent que l'antimoine (+V) prédomine. Chez des espèces comme *Ulva sp.* et *Enteromorpha sp.*, Sb(III) ne représente que 1 % de l'antimoine total alors que chez *Sargassum sp.*, la fraction de Sb(III) peut atteindre 30 % (Kantin, 1983). Les concentrations en antimoine mesurées chez des espèces d'algues brunes marines varient habituellement de 0,05 à  $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{sec}}$  (Kantin, 1983).

Des travaux concernant  $^{125}\text{Sb}$  chez les végétaux marins ont été menés dans une zone influencée par les rejets de l'usine de retraitement des combustibles usés de Cogema La Hague.  $^{125}\text{Sb}$  présente une faible affinité pour les algues brunes *Fucus serratus* (Amiard, 1973 ; Masson *et al.*, 1995). Une tendance à se fixer plus fortement sur l'algue *Pelvetia canaliculata* a été montrée (Germain *et al.*, 1979), tendance non confirmée par Gandon *et al.* (1998). Il est à noter que, chez cette dernière algue, le  $^{125}\text{Sb}$  a présenté un gradient de concentration le long des côtes de la Manche contraire aux lois classiques de la dispersion (plus faibles à proximité de l'émissaire). Ce phénomène est éventuellement attribuable à une lente évolution de l'élément d'une forme non adsorbable vers une forme légèrement adsorbable (Germain *et al.*, 1979). Des concentrations en  $^{125}\text{Sb}$  variant de 1 à  $60 \text{ Bq.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  ont été mesurées en Manche chez *Fucus serratus* de 1980 à 1990, avec des valeurs maximales pour les sites du Nord-Cotentin les plus influencés par les rejets (Germain *et al.*, 1990 ; Masson *et al.*, 1995). Au début des années 2000, les concentrations dans les végétaux sont inférieures aux limites de détection des appareils de spectrométrie gamma.

Les facteurs de concentration (en  $\text{l.kg}^{-1}_{\text{frais}}$ ) recommandés par le GRNC (1999-b, c) et l'IAEA (2004) pour les algues sont de 20. Pour Gandon *et al.* (1998), sur la base des mesures effectuées dans l'environnement, les facteurs de concentration moyens exprimés en  $\text{l.kg}^{-1}_{\text{frais}}$  sont de  $13 \pm 5$ ,  $9 \pm 14$ ,  $23 \pm 9$  et  $19 \pm 20$ , respectivement pour *Fucus serratus*, *Laminaria digitata*, *Chondrus crispus* et *Pelvetia canaliculata*, algues prélevées à cinq kilomètres de l'émissaire de l'usine de retraitement.

## ANIMAUX

Il y a peu d'études sur la teneur en antimoine des animaux marins. Les quelques travaux menés sur les concentrations en  $^{125}\text{Sb}$  indiquent que ce radionucléide présente une faible affinité pour les organismes vivants (Amiard, 1973 ; Germain *et al.*, 1990 ; Gandon *et al.*, 1998). Les concentrations mesurées dans le Nord Ouest Cotentin dans les patelles, au cours des années 1980-1990, variaient de 0,20 à  $2,5 \text{ Bq.kg}^{-1}_{\text{frais}}$  ; chez *Pecten maximus*, les concentrations à la même période ont presque toujours été inférieures à  $0,2 \text{ Bq.kg}^{-1}_{\text{frais}}$  (Gandon *et al.*, 1998) Chez les moules, le  $^{125}\text{Sb}$  a été rarement détecté le long des côtes françaises de la Manche, les niveaux se situant entre 1 et  $5 \text{ Bq.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  pour les mesures significatives (Germain *et al.*, 1990). Actuellement, les teneurs en  $^{125}\text{Sb}$  chez les mollusques, crustacés et poissons sont inférieures aux limites de détection des appareils de spectrométrie gamma.

Les facteurs de concentration reportés par Gandon *et al.* (1998) sont de  $21 \pm 21$ ,  $25 \pm 7$ ,  $17 \pm 6$  et inférieurs à 10, respectivement pour des patelles, des crabes, des coquilles Saint Jacques et des moules. Le GRNC (1999-b, c) propose des facteurs de concentration de 10 pour les crustacés, de 20 pour les mollusques et les poissons. L'IAEA (2004) recommande des valeurs de 600 pour les poissons, de 300 pour les crustacés et mollusques (hors céphalopodes) et de 20 pour les céphalopodes, mais constate que la concentration en antimoine varie considérablement dans les chairs de nombreuses espèces.

## EN RÉSUMÉ...

L'antimoine 125, radionucléide artificiel, sporadiquement présent dans l'environnement, n'est quasiment pas étudié, excepté dans des zones « marquées » par des rejets industriels, contrairement à l'antimoine stable.

L'antimoine existe dans l'environnement principalement sous les valences +III et +V. En milieu oxygène, Sb(V) existe sous la forme  $\text{SbO}_2^+$  à pH très acide et  $\text{Sb(OH)}_6^-$  (ou  $\text{SbO}_3^-$ ) lorsque le pH s'élève. En condition anoxique, Sb(III) est sous la forme de l'espèce neutre  $\text{Sb(OH)}_3$ . Sb(V) est la forme dominante en conditions oxygènes, bien que Sb(III) soit aussi détecté, du fait semble-t-il d'une cinétique lente d'oxydation ou de processus liés à l'activité biologique. De la même manière, la présence de Sb(V) est parfois rapportée dans les environnements anoxiques. Les formes (bio)méthylées sont mentionnées dans la littérature, mais à des concentrations toujours très faibles. L'antimoine peut être sorbé sur les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et de manganèse, et dans une moindre mesure, sur les acides humiques.

La mobilité de l'antimoine dans les sols et son transfert aux plantes sont assez mal connus. Il semble toutefois que cet élément soit peu mobile dans les sols ; son transfert dans les plantes apparaît généralement limité. La voie prépondérante de contamination des végétaux est la voie foliaire (en relation avec un apport atmosphérique), l'élément restant toutefois en surface des feuilles. L'antimoine présente une faible mobilité au sein des chaînes trophiques et ne connaît ni bio-accumulation ni bio-amplification. Les paramètres de transfert sont rares et ne concernent que quelques compartiments de l'écosystème agricole.

Dans les conditions moyennes de pH et de potentiel rédox des eaux douces naturelles et en l'absence de sulfures, l'antimoine, quel que soit son état de valence, est quasiment exclusivement présent dans la fraction dissoute, *i.e.* filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$ . Chez les organismes vivants, la toxicité de l'antimoine est attribuée à son affinité pour les groupements thiols, par liaison irréversible à certaines enzymes. Le mécanisme cellulaire de base pour la détoxification serait identique à celui de l'arsenic. Sb(V) réagirait avec le glutathion dans une réaction conduisant à sa réduction en Sb(III) qui, conjugué au glutathion, serait excrété. Les données d'écotoxicité sont rares et seuls les ordres de grandeur quantifiant les transferts à partir de l'eau sont connus. L'influence de la spéciation dans le milieu, en particulier l'état de valence, sur l'internalisation par les organismes vivants est particulièrement mal connue. Les potentialités de transfert trophique n'ont jamais été étudiées.

Dans le milieu marin, l'antimoine sous sa forme stable est présent essentiellement à l'état de valence +V, avec des teneurs dans les eaux de mer de l'ordre de 0,2  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Le  $^{125}\text{Sb}$  a été surtout étudié dans des zones soumises à des rejets industriels, et utilisé en tant que traceur conservatif pour mieux connaître la dynamique des masses d'eaux. Actuellement, les concentrations en  $^{125}\text{Sb}$  dans les eaux, les sédiments, les algues et les animaux marins sont proches des limites de détection ou inférieures à celles-ci. Les valeurs des facteurs de transfert évaluées *in situ* en Manche sont inférieures à 30  $\text{l.kg}^{-1}_{\text{frais}}$  pour les animaux et les végétaux frais marins, et de l'ordre de 400  $\text{l.kg}^{-1}_{\text{sec}}$  (valeur moyenne) pour les sédiments.

## PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : MILIEU TERRESTRE

*Coefficient de distribution eau-sol  $K_d$  ( $Bq.kg^{-1}$  de sol sec par  $Bq.l^{-1}$  d'eau)*

Sol sableux et/ou acide	45
Sol argileux	150
Sol limoneux ou texture moyenne	250
Sol organique (> 30 % de M.O.)	550

(IAEA, 1994)

*Facteur de transfert foliaire ( $Bq.kg^{-1}$  de végétal sec par  $Bq.m^{-2}$ )*

Céréales	$5 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-2}$
Végétaux en général	$5 \times 10^{-2}$

(Coughtrey *et al.*, 1983 ; IAEA, 1994)

*Facteur de transfert racinaire ( $Bq.kg^{-1}$  de végétal sec par  $Bq.kg^{-1}$  de sol sec)*

Végétation naturelle	$1 \times 10^{-1}$
Pâturages, herbes, légumes feuilles, grains	$5 \times 10^{-2}$
Légumes-fruits et racines, fruits	$5 \times 10^{-3}$

Valeurs calculées à partir de la concentration d'antimoine stable mesurée dans le végétal, et d'une concentration du sol sec évaluée à  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

(Coughtrey *et al.*, 1983 ; IAEA, 1994)

*Facteur de transfert racinaire ( $Bq.kg^{-1}$  de végétal frais par  $Bq.kg^{-1}$  de sol sec)*

Légumes fruits (tomate, concombre, melon, potiron)	$2,0 \times 10^{-3}$
Racines (pomme de terre, radis, igname)	$2,1 \times 10^{-3}$
Légumes feuilles (chou)	$4,5 \times 10^{-4} - 1,6 \times 10^{-3}$
Herbe	$6,6 \times 10^{-2}$

Végétaux (sauf herbe) lavés, pelés. Mesures *in situ* d'antimoine stable.

(Tsukada et Nakamura, 1998).

*Facteur de transfert aux produits d'origine animale ( $j.kg^{-1}$  ou  $j.l^{-1}$ )*

Lait de vache	$2,5 \times 10^{-5}$
Viande de bœuf	$4,0 \times 10^{-5}$

(IAEA, 1994)

*Facteur de transfert par transformation alimentaire*

Aucune valeur

## PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : EAUX DOUCES

*Coefficient de distribution eau-MES Kd (Bq.kg<sup>-1</sup> de solide sec par Bq.l<sup>-1</sup> d'eau)*

Valeur générale, conditions oxydantes	50
Matières en suspension, conditions oxydantes	300
Matières en suspension, anoxie et sulfures	40 000

(IAEA, 2001 ; Fournier-Bidoz et Garnier-Laplace, 1994)

*Facteur de concentration dans les végétaux (Bq.kg<sup>-1</sup> de végétal frais par Bq.l<sup>-1</sup> d'eau)*

Phytoplancton ( <i>Chlorella</i> )	60
Mousses ( <i>Platyhypnidium</i> )	30
Plantes supérieures en général	1 000

(Baudin *et al.*, 1989 ; Coughtrey *et al.*, 1983 ; Maeda et Okhi, 1998)

*Facteur de concentration dans les animaux (Bq.kg<sup>-1</sup> d'animal frais par Bq.l<sup>-1</sup> d'eau)*

Invertébrés en général	10
Poissons en général	100

(Kimura *et al.*, 1994 ; Poston et Klopfer, 1985)

*Facteur de transfert trophique (Bq.kg<sup>-1</sup> de prédateur frais par Bq.kg<sup>-1</sup> de proie fraîche)*

<b>Aucune valeur</b>
----------------------

## PARAMÈTRES RADIOÉCOLOGIQUES USUELS : MILIEU MARIN

*Coefficient de distribution eau-sédiments  $K_d$  ( $Bq.kg^{-1}$  de solide sec par  $Bq.l^{-1}$  d'eau)*

Sédiments océaniques profonds <sup>1</sup>	4 000
Sédiments des marges océaniques <sup>1</sup>	2 000
Sédiments côtiers <sup>2</sup>	400
Sédiments côtiers <sup>3</sup>	28 – 1 280

(<sup>1</sup> IAEA, 2004 ; <sup>2</sup> GRNC, 1999b, c ; <sup>3</sup> Gandon *et al.*, 1998)

*Facteur de concentration dans les végétaux ( $Bq.kg^{-1}$  de végétal frais par  $Bq.l^{-1}$  d'eau)*

Macro-algues <sup>1,2</sup>	20
<i>Fucus serratus</i> <sup>3</sup>	13 ± 5
<i>Laminaria digitata</i> <sup>3</sup>	9 ± 14
<i>Chondrus crispus</i> <sup>3</sup>	23 ± 9
<i>Pelvetia canaliculata</i> <sup>3</sup>	19 ± 20

(<sup>1</sup> IAEA, 2004 ; <sup>2</sup> GRNC, 1999b,c ; <sup>3</sup> Gandon *et al.*, 1998)

*Facteur de concentration dans les animaux ( $Bq.kg^{-1}$  d'animal frais par  $Bq.l^{-1}$  d'eau)*

Poissons <sup>1</sup>	600
Mollusques (sauf céphalopodes), crustacés <sup>1</sup>	300
Mollusques céphalopodes <sup>1</sup>	20
Poissons <sup>2</sup>	20
Mollusques <sup>2</sup>	20
Crustacés <sup>2</sup>	10
Patelles (chair) <sup>3</sup>	21 ± 21
Crabes (chair) <sup>3</sup>	25 ± 7
Coquilles Saint-Jacques (chair) <sup>3</sup>	17 ± 6
Moules (chair) <sup>3</sup>	< 10

(<sup>1</sup> IAEA, 2004 ; <sup>2</sup> GRNC, 1999b,c ; <sup>3</sup> Gandon *et al.*, 1998)

## BIBLIOGRAPHIE

- Ainsworth N (1990). Distribution of antimony in contaminated grassland: 1. Vegetation and soils. *Environ Pollut*, 65: 65-77.
- Ainsworth N, Cooke JA et Johnson MS (1990). Distribution of antimony in contaminated grassland: 2. Small mammals and invertebrates. *Environ Pollut*, 65: 79-87.
- Amiard J (1973). *Étude expérimentale de l'accumulation de l'antimoine 125 par divers groupes d'organismes marins*. Rapport CEA-R-4530.
- Amiard J (1976). *Étude expérimentale de l'accumulation de l'antimoine 125 par quelques biocoenoses marines*. Rapport Comm int Mer Médit, 23: 127-129.
- Ancellin J, Guéguéniat P et Germain P (1979). Radioécologie marine. Étude du devenir des radionucléides rejetés en milieu marin et applications à la radioprotection. Eyrolles, Paris.
- Andrea M, Asmodé J, Foster P et Van Dack L (1981). Determination of antimony (III), antimony (V), and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Anal Chem*, 53: 1766-1771.
- Andrewes P, Cullen WR et Polishchuk E (2000). Arsenic and antimony biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: interaction of arsenic and antimony compounds. *Environ Sci Technol*, 34: 2249-2253.
- Askbrant S, Melin J, Sandalls S, Rauret G, Vallejo R, Hinton T, Cremers A, Vandecastelle C, Lewyckij N, Ivanov YA, Firsakova SK, Arkhipov NP et Alexakhin RM (1996). Mobility of Radionuclides in Undisturbed and Cultivated Soils in Ukraine, Belarus and Russia Six Years After the Chernobyl Fallout. *J Environ Radioactivity*, 31(3) : 287-312.
- ATSDR (1992). Toxicological profile for antimony and compounds. Chapitres 1, 2, 3 et 5. Dossier téléchargeable sur <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.html> (page consultée le 03 octobre 2002).
- Bailly du Bois P et Guéguéniat P (1999). Quantitative assessment of dissolved radiotracers in the English Channel: Sources, average impact of la Hague reprocessing plant and conservative behaviour (1983, 1986, 1988, 1994). *Cont Shelf Res*, 19: 1977-2002.
- Baroni F, Boscagli A, Protano G et Riccobono F (2000). Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area. *Environ Pollut*, 109: 347-352.
- Baudin JP, Garnier J, Lambrechts A et Foulquier L (1989). *Données expérimentales sur les formes physico-chimiques de l'antimoine 125 et de l'argent 110m et sur leurs transferts à un poisson dulçaquicole, la carpe*. Rapport CEA-R-5476, CEN Saclay.
- Baudin JP, Lambrechts A et Pally M (1991). Utilisation des mousses aquatiques comme indicateurs de contamination radioactive. *Hydroécologie Appliquée* 3(2) : 209-240.
- Beaugelin-Seiller K (1994). *Caractérisation de mousses dulçaquicoles comme indicateurs de contamination radioactive*. Thèse de doctorat, spécialité Biologie des populations et écologie, Université Montpellier II.
- Belzile N, Chen YW et Wang, Z (2001). Oxidation of antimony III by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chem Geol* 174: 379-387.
- Bonotto S, Bossus A, Nuyts G, Kirchmann R, Mathot P, Colard J et Cinelli F (1983). Experimental uptake study of <sup>60</sup>Co, <sup>137</sup>Cs, <sup>125</sup>Sb, and <sup>65</sup>Zn in four marine algae. In: Park PK (Ed.) *Wastes in the Ocean*, Vol. 3. Wiley, New York, 287-300.
- Bowen HJM (1979). The elemental composition of living matter. In: Bowen HJ (Ed.) *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, New York, 83-107.
- Brannon JM et Patrick Jr. WH (1985). Fixation and mobilization of antimony in sediments. *Environ. Pollut*. 9B: 107-126.
- Bringman G et Kuhn R (1959). Comparative water toxicology investigations on bacteria, algae, and daphnids. *Ges Ind*, 80: 115.
- Buccafusco RJ, Ells SJ et Leblanc GA (1981). Acute toxicity of priority pollutants to bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Bull Environ Contam Toxicol*, 26(4): 446-452.
- Carlin JF (2000). Minerals yearbook. *Antimony*. U.S. Department of the interior. US Geological survey Minerals Information. 988 National Center, Reston, VA 20192 USA. <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/antimony/060400.pdf>.
- Cercasov V, Pantelica A, Salagan M, Caniglia G et Scarlat A (2002). Comparative study of the suitability of three lichen species to trace-element air monitoring. *Environ Pollut*, 119: 129-139.
- Cottenie A et Camerlynck R (1980). Specific behaviour of some monocotyledon and dicotyledon species with regard to excess of trace elements. 5<sup>ième</sup> colloque international Control Plant Nutrition. Castelfrenco Veneto, Italie.

- Coughtrey PJ, Jackson D et Thorne MC (1983). Antimony. *In: Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems*. Balkema AA, Rotterdam, 263-273.
- Curtis MW et Ward CH (1981). Aquatic toxicity of forty industrial chemicals: testing in support of hazardous substance spill prevention regulation. *J Hydrol*, 51 : 359-367.
- Cutter GA (1992). Kinetic control on metalloid speciation in seawater. *Mar Chem*, 40: 65-80.
- Cutter GA et Cutter LS (1995). Behavior of dissolved antimony, arsenic, selenium in the Atlantic Ocean. *Mar Chem*, 49(4): 295-307.
- Cutter GA, Cutter LS, Featherstone AM et Lohrenz SE (2001). Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. *Deep Sea Res - Part II*, 48: 2895–2915.
- Cutter LS, Cutter GA et San Diego-McGlone MLC (1991). Simultaneous determination of inorganic arsenic and antimony species in natural waters using selective hydride generation with gas chromatography/photoionization detection. *Anal Chem*, 63: 1138–1142.
- Deneux-Mustin S, Roussel-Debet S, Mustin C, Henner P, Munier-Lamy C, Colle C, Berthelin J, Garnier-Laplace J et Leyval C (2003). Antimoine. *In: Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol*. Tec & Doc, Lavoisier, Paris 91-98.
- Dodd M, Pergantis SA, Cullen WR, Li H, Eigendorf GK et Reimer KJ (1996). Antimony speciation in freshwater plant extracts by using hydride generation–gas chromatography–mass spectrometry. *Analyst*, 121: 223–228.
- EC European Commission (1976). *Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community*. Official Journal L 129, 18/05/1976, 23–29.
- EC European Commission (1996). *Technical guidance document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances*, Office for Official Publication of the European Communities. Luxembourg. CR-48-96-001-EN-C; CR-48-96-002-EN-C; CR-48-96-003-EN-C; CR-48-96-004-EN-C.
- EC European Commission (1998). *Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption*. Official Journal L 330, 05/12/1998, 32–54.
- Erdal B, Wolfsberg K, Vidale R, Duffy C et Hoffman D (1977). Laboratory measurements of radionuclide distribution between selected ground water and geological media. Los Alamos Scientific Laboratories, PNL-SA-6957.
- Filella M, Belzile N et Chen YW (2002-a). Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I. Occurrence. *Earth Sci Rev*, 57: 125-176.
- Filella M, Belzile N et Chen YW (2002-b). Antimony in the environment: a review focused on natural waters. II. Relevant solution chemistry. *Earth Sci Rev*, 59(1-4): 265-285.
- Flynn HC, Meharg AA, Bowyer PK et Paton GI (2003). Antimony bioavailability in mine soils. *Environ Pollut*, 124(1): 93-100.
- Fournier-Bidoz V et Garnier-Laplace J (1994). *Étude bibliographique sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés par les centrales nucléaires*. Rapport IPSN-SERE 94/073 (P).
- Fuentes E, Pinochet H, De Gregori I et Potin-Gautier M (2003). Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochim Acta B*, 58(7): 1279-1289.
- Gandon R et Guéguéniat P (1992). Preconcentration of <sup>125</sup>Sb onto MnO<sub>2</sub> from seawater samples for gamma-ray spectrometric analysis. *Radiochim Acta*, 57: 159-164.
- Gandon R, Bailly du Bois P et Baron Y (1998). Caractère conservatif de l'antimoine 125 dans les eaux marines soumises à l'influence des rejets de l'usine de retraitement des combustibles irradiés de La Hague. *Radioprotection*, 33(4): 457-482.
- Germain P, Masson M et Baron Y (1979). *Étude de la répartition de radionucléides émetteurs gamma chez des indicateurs biologiques littoraux des côtes de la Manche et de la Mer du Nord de février 1976 à février 1978*. Rapport CEA-R-5017.
- Germain P, Masson M et Baron Y (1990). *Contribution aux recherches sur les mouvements des éléments à l'état de traces dans les eaux côtières de la Manche par l'étude de la distribution spatiale de traceurs radioactifs industriels dans les moules et les fucus*. Rapport CEA-R-5534.
- GRNC Groupe Radioécologie Nord Cotentin (1999-a). *Inventaire des rejets radioactifs des installations nucléaires*. Rapport final, volume 1. IRSN, Fontenay aux Roses.
- GRNC Groupe Radioécologie Nord Cotentin (1999-b). *Estimation des niveaux d'exposition aux rayonnements ionisants et des risques de leucémies associés de populations du Nord-Cotentin, Synthèse*. Rapport final, volume 2. IRSN, Fontenay aux Roses.
- GRNC Groupe Radioécologie Nord Cotentin (1999-c). *Modélisation des transferts dans l'environnement, validation modèles - mesures GT3*. Rapport final, volume 3. IRSN, Fontenay aux Roses.

- Guéguéniat P, Bailly du Bois P, Gandon R, Salomon JC, Baron Y et Leon R (1994). Spatial and Temporal Distribution (1987-1991) of  $^{125}\text{Sb}$  used to trace pathways and transit time of waters entering the North Sea from the English Channel. *Estuar Coast Shelf*, 39: 59-74.
- Guéguéniat P, Gandon R, Baron Y, Salomon JC, Pentreah J, Brylinski JM et Cabioch L (1988). Utilisation de radionucléides artificiels ( $^{125}\text{Sb}$  -  $^{137}\text{Cs}$  -  $^{134}\text{Cs}$ ) pour l'observation (1983-1986) des déplacements de masses d'eau en Manche. In: *Proceedings of the International Symposium Radionuclides: a tool for oceanography*. Elsevier, Amsterdam, 260-270.
- Gurnani N, Sharma A et Talukder G (1993). Comparison of Clastogenic Effects of Antimony and Bismuth as Trioxides on Mice In Vivo. *Biol Trace Elem Res*, 37: 281-292.
- Hamilton EI (2000). Environmental variables in a holistic evaluation of land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in West Devon, England using arsenic as an element of potential concern for human health. *Sci Tot Environ*, 249: 171-221.
- Hammel W, Debus R et Steubing L (2000). Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*, 41: 1791-1798.
- Hart D, Rinker M, Dutton M, Gould, R et Snodgrass W (2002). *Literature review of environmental toxicity of mercury, cadmium, selenium and antimony in metal mining effluents*. Prepared for the TIME network by Beak International Incorporated, Ontario, Canada, ref. 22069.1.
- Hoeffner S (1985). *Radionuclide sorption on Savannah River Plant Burial ground soil: A summary and interpolation of laboratory data*. Du Pont de Nemours and co., Aiken SC Savannah River Lab, DE86004080/XAD ; DP-1702.
- IAEA (1994). *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments*. Technical reports series 364, IAEA, Vienne.
- IAEA (2001). *Generic models for use in assessing the impact of discharges of radioactive substances to the environment*. Safety Reports Series 19. IAEA, Vienne.
- IAEA (2004). *Sediment distribution coefficients and concentration factors for biota in the marine environment*. Technical reports series 422, IAEA, Vienne.
- IPSN (2001). *Suivi radioécologique de l'environnement terrestre, aquatique continental et marin des centrales nucléaires françaises*. Tome III. IPSN/DPRE, rapport SERNAT/2001-30: 607-793.
- Jung MC, Thornton I et Chon HT (2002). Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. *Sci Tot Environ*, 295: 81-89.
- Kantin R (1983). Chemical speciation of antimony in marine algae. *Limnol Oceanogr*, 28(1): 165-168.
- King LD (1988). Retention of metals by several soils of the south eastern United States. *J Environ Qual*, 17(2): 239-250.
- Kimura K, Watabe T, Shimizu M, Iijima T, Ishikawa M et Okabayashi H (1994). *Concentration factors of radionuclides in freshwater organisms*. Radioactive Waste Management Center, Environmental parameters series 3, RWMC-94-P-15.
- Krupp EM, Grumping R, Furchtbar URR et Hirner AV (1996). Speciation of metals and metalloids in sediments with LTGC/ICP-MS. *Fresen J Anal Chem*, 354: 546-549.
- Leblanc GA (1980). Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). *B Environ Contam Tox*, 24(5): 684-691.
- Leleyter L et Probst JL (1999). A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Int J Environ Anal Chem*, 73: 109-128.
- Li XD et Thornton I (1993). Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous minig areas in England. *Environ Geochem Health*, 15(2/3): 135-144.
- Lin HC et Hwang PP (1998). Acute and chronic effects of antimony chloride ( $\text{SbCl}_3$ ) on Tilapia (*Oreochromis mossambicus*) larvae. *B Environ Contam Toxicol* 61(1): 129-134.
- Lintschinger, J, Schramel, O et Kettrup, A (1998). The analysis of antimony species by using ESI-MS and HPLC-ICP-MS. *Fresen J Anal Chem*, 361: 96-102.
- MacKenzie AB (2000). Environmental radioactivity: experience from the 20<sup>th</sup> century – trends and issues for the 21<sup>st</sup> century. *Sci Tot Environ*, 249: 313-329.
- Maeda S et Ohki A (1998). Bioaccumulation and biotransformation of arsenic, antimony, and bismuth compounds by freshwater algae. In: Wong YS et Tam NFY, *Wastewater Treatment with Algae*. Springer-Verlag and Landes Bioscience, 73-92.
- Mann H et Fyfe WS (1988). Biogeochemical cycling of the elements in some fresh water algae from gold and uranium mining districts. *Biorecovery*, 1: 3-26.
- Mann H, Fyfe WS et Kerrich R (1988). The chemical content of algae and waters: bioconcentration. *Toxic Assess*, 3: 1-16.
- Martin JM, Wollast R, Loijens M, Thomas A, Mouchel JL et Nieuwenhuise J (1994). Origine and fate of artificial radionuclides in the Scheldt estuary. *Mar Chem*, 46: 189-202.

- Masson M, Van Weers AW, Groothuis REJ, Dahlgaard H, Ibbett RD et Leonard KS (1995). Time series for seawater and seaweed of  $^{99}\text{Tc}$  and  $^{125}\text{Sb}$  originating from releases of La Hague. *J Marine Syst*, 6: 397-413.
- Middelburg JJ, Hoede D, Van Der Sloot HA, Van Der Weijden CH et Wijkstra J (1988). Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 52(12): 2871-2878.
- Mok WM, et Wai CM (1990). Distribution and mobilization of arsenic and antimony species in the Coeur d'Alene River, Idaho. *Environ Sci Technol*, 24: 102-108.
- Nash MJ, Maskall JE et Hill SJ (2000). Methodologies for determination of antimony in terrestrial environmental samples. *J Environ Monit*, 2: 97-109.
- Nuclides 2000 (1999). *An electronic chart of the nuclides*. Institute for Transuranium Elements, Joint research center, European commission.
- Pilarski J, Waller P et Pickering W (1995). Sorption of antimony species by humic acid. *Water, Air, Soil Pollut*, 84: 51-59.
- Poston TM et Klopfer DC (1985). *A literature review of the concentration ratios of selected radionuclides in freshwater and marine fish*. Report PNL-5484, Battelle, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- Ragaini RC, Rlaston HR et Roberts N (1977). Environmental Trace Metal Contamination in Kellog, Idaho, near a lead smelting complex. *Environ Sci Technol*, 11: 773-781.
- Rossi F, Acampora R, Vacca C, Maione S, Matera MG, Servodio R et Marmo E (1987). Prenatal and Postnatal Antimony Exposure in Rats: Effect on Vasomotor Reactivity Development of Pups. *Teratog Carcinog Mutagen*, 7(5): 491-496.
- Rouxel O, Ludden J et Fouquet Y (2003). Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chem Geol*, 200(1-2): 25-40.
- Sun HW, Shan XQ et Ni ZM (1982). Selective separation and differential determination of antimony III and antimony V by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine and graphite-furnace atomic-absorption spectrometry using a matrix-modification technique. *Talanta*, 29: 589-593.
- Takayanagi K et Cossa D (1997). Vertical distributions of SbIII and SbV in Pavin Lake, France. *Water Res*, 31: 671-674.
- Takayanagi K, Cossa D et Martin JM (1996). Antimony cycling in the western mediterranean. *Mar Chem*, 54: 303-312.
- Tsukada H et Nakamura L (1998). Transfer factors of 31 elements in several agricultural plants collected from 150 farm fields in Aomori, Japan. *J Radioanal Nucl Ch*, 236: 123-131.
- Turner DR, Whitfield M et Dickson AG (1981). The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochim Cosmochim Acta*, 45: 855-881.
- Ulrich N (1998). Speciation of antimony(III), antimony(V) and trimethylstiboxide by ion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric and mass spectrometric detection. *Anal Chim Acta*, 359: 245-253.
- United States Environmental Protection Agency (1998). *Toxics Release Inventory*. USEPA, Washington, DC, USA, Doc.745-R-00-007.
- United States Environmental Protection Agency (1999). *National Primary Drinking Water Standards*. USEPA Office of Water, Washington, DC, USA, Doc. 810-F-94-001.
- Van der Sloot H, De Groot G, Hoede D et Wijkstra J (1991). Anionic species of V, As, Se, Mo, Sb, Te and W in the Sheldt and Rhine estuaries and the southern bight (North Sea). *Estuar Coast Mar Sci*, 21: 633-651.
- Van der Weijden CW, Middelburg JJ, De Lange GJ, Van der Slot HA, Hoede D et Woittiez JRW (1990). Profiles of the redox-sensitive trace elements as, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean). *Mar Chem*, 31: 171-186.
- Van Weers AW et Louwrier PWF (1981). Uptake and retention of  $^{124}\text{Sb}$  in the common mussel, shrimp and shore crab. In: *Impacts of radionuclide release into the marine environment*, symposium, Vienna, 6-10 octobre 1980, IAEA, 381-399.
- Willemenot JM, Schnepf R et Fraser G (1999). *Radioactive effluents from nuclear power plants and nuclear fuel re-processing plants in the European Community, 1991-95*. Radiation Protection – 104. Office for Official publication of the European Community, Luxembourg, 74 p.
- Zheng J, Ohata M et Furuta N (2000). Antimony speciation in environmental samples by using high-performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Sci*, 16 (1): 75-80.