



HAL
open science

Sources et dynamiques spatiales et temporelles des contaminations en éléments traces et hydrocarbures aromatiques polycycliques du continuum atmosphère - sol - rivière d'un bassin versant contrasté

Claire Froger

► **To cite this version:**

Claire Froger. Sources et dynamiques spatiales et temporelles des contaminations en éléments traces et hydrocarbures aromatiques polycycliques du continuum atmosphère - sol - rivière d'un bassin versant contrasté. Milieux et Changements globaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS394 . tel-02342599

HAL Id: tel-02342599

<https://theses.hal.science/tel-02342599>

Submitted on 1 Nov 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sources et dynamiques spatiales et temporelles des contaminations en éléments traces et hydrocarbures aromatiques polycycliques du continuum atmosphère – sol – rivière d'un bassin versant contrasté

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris Sud

École doctorale n°579 : Sciences mécaniques et énergétiques,
matériaux et géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat : Terre solide : géodynamique des enveloppes
supérieures, paléobiosphère

Thèse soutenue le 18 octobre 2018 au Laboratoire des Sciences du Climat et de
l'Environnement par

Claire Froger

Composition du Jury :

Emmanuelle Montargès-Pelletier <i>DR, Université de Lorraine (– LIEC)</i>	Présidente
Bruno Lartiges <i>Prof., Université de Toulouse (– GET)</i>	Rapporteur
Emmanuel Naffrechoux <i>Prof., Université Savoie Mont-Blanc (– LCME)</i>	Rapporteur
Béatrice Béchet <i>CR, IFSTTAR (– GERS - EE)</i>	Examinatrice
Damien Calmels <i>MC, Université Paris Sud (– GEOPS)</i>	Examineur
Sophie Ayrault <i>DR, CEA (– LSCE, Gif-sur-Yvette)</i>	Directrice de thèse
Cécile Quantin <i>Prof., Université Paris Sud (– GEOPS)</i>	Co-Directrice de thèse
Johnny Gaspéri <i>MC, Université Paris Est-Créteil (– LEESU)</i>	Invité



Remerciements

Ces travaux de thèse se sont principalement déroulés au sein des laboratoires GEOPS à Orsay et LSCE à Gif-sur-Yvette, c'est pourquoi je tiens à remercier l'ensemble des personnels des deux laboratoires pour m'avoir accueillie durant ces trois ans. Je remercie également le programme interdisciplinaire ACE – ICSEN ainsi que le programme PIREN – Seine pour leur soutien financier.

Tout d'abord, je tiens à remercier profondément Sophie Ayrault et Cécile Quantin pour leur encadrement, tout au long de cette thèse, tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Tous nos échanges m'ont permis de mûrir et m'ont énormément apporté. Merci pour votre soutien, votre présence et votre implication du début à la fin, j'ai vraiment apprécié de travailler dans la bonne humeur avec vous, j'ai pu prendre doucement en main mon travail sans être pour autant livrée à moi-même, donc un grand merci à vous.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse, en particulier Bruno Lartiges et Emmanuel Naffrechoux qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, et ont permis d'approfondir la discussion autour de ce travail avec des remarques constructives. Je remercie Béatrice Béchet, Emmanuelle Montargès-Pelletier et Damien Calmels pour leurs questions pertinentes sur ce travail en tant qu'examineurs.

Je tiens également à remercier Olivier Evrard pour son soutien, et surtout pour nos échanges toujours très constructifs, pour son efficacité et pour avoir suivi de près mon travail depuis le début. Merci à Johnny Gaspéri, pour ses précieux conseils et son efficacité, son enthousiasme et son implication dans cette thèse.

Tout ce travail ne serait rien sans le soutien et l'efficacité de la cellule technique du LSCE et celle de GEOPS. Un grand merci donc à Irène et ses boîtes gamma, à Louise la tornade de l'ICP-MS, à Gaël et ses deux amours, la chromatographie ionique et l'AAS, Aurélie et son spectro capricieux, à Julius et son MEB ainsi qu'à Serge et son DRX, et Fred et son ICP flambant neuf. Merci également à l'équipe de l'IRSN pour m'avoir permis d'utiliser le toit de leur bâtiment afin d'y poser mon pluviomètre.

Une part importante de ce travail s'est également déroulée au LEESU à Créteil, où j'y ai été très bien accueillie, voire adoptée. Merci en particulier à Emilie, Chandirane et Lila pour leur aide, leur efficacité et leur disponibilité. Je remercie également Etienne, que j'ai pu encadrer lors de son stage de licence au LEESU, pour sa gentillesse et tout son travail, qui m'a beaucoup aidée. Merci à tous ceux que j'ai pu côtoyer au cours de ces quelques mois et qui m'ont fait me sentir chez moi. Dans le désordre, merci donc à Adèle, Julien, Régis, Gilles, Rachid, Soline, Claire, Robin, Angélique, Pascale et j'en oublie sûrement plusieurs.

Enfin que serait cette grande aventure sans des valeureux compagnons de thèse, avec qui partager ces trois ans. Les doctorants c'est une grande famille et j'ai pu rencontrer des gens merveilleux. Alors, pour la team LSCE, un énorme merci à Marion, Marion, Hugo, Rana, Naoufel, Alison, Kristan, Laurie, Romain, Mirian, Marine, Clément et Virginie. Et surtout merci à ma Laurinette, ma co-bureau de choc sans qui la thèse aurait été beaucoup plus triste, merci pour les fou-rires, la bonne humeur et la déconne (avec du sérieux quand même parfois), j'aurais du mal à en retrouver une comme toi !

Et comme deux labos, c'est deux fois plus de fun, merci à toute la troupe des thésards et postdocs du 504, pour tous les moments partagés ensemble et pour leur joie de vivre au labo. Merci à Floumiche ma copine de piscine, à Ludo, Simous, QDD, Fanny, Tony, Maxime, Maxence, Thomas (le grand), Mustafa, Inès, Alexis, Margaux, Hadrien, Maher, Louise, Sylvouze et Yutian.

La vie est faite de rencontres, et j'en fait beaucoup durant ces trois ans. Un grand merci aux copains de la coloc de Bures, Yann en premier lieu avec qui les soirées étaient rythmées de Céline Dion et de répliques des Visiteurs, à Marine, Carole, Julie, Jorge, Aurore les fondateurs de cette coloc de 12 joyeux lurons. Et comme pour les labos, je me suis épanouie dans deux colocs, merci donc à la coloc d'adoption à Orsay, où je n'ai jamais vécu mais c'est tout comme, et tous ses habitants,. Un grand merci à une Naïs, Alexis, Titi, Nalain, Yohan, Cédric, Nono, Drion, Patricoulos, Robinou, une Gathe, Yassin, Jo, Tibo, Edmond, Sploky, Sam, Fab, Juls, Julie et Aless et tous ceux que j'ai oublié, pour les soirées jeux, les soirées raclettes et les soirées tout court.

Merci également à mes amis de l'ENSAT, même éparpillés aux quatre coins de la France, nos retrouvailles font toujours un bien fou ! Merci à Lauren, ma belge préférée, Clément, Flavouz, JL, Justine, Solène, Zoé, Dorian, Astrid, Thomas et bien d'autres.

Enfin merci à mes parents et ma sœur qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenue tout au long de ce parcours. Merci d'avoir été de si bons exemples pour moi. Et enfin, merci à Ronan, c'est toi qui m'as donné des ailes durant ces deux dernières années (et demie), merci d'avoir été là tout simplement.

Table des matières

Introduction générale.....	17
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	23
1. Introduction.....	24
2. Les contaminants étudiés et leurs propriétés.....	27
2.1. Les éléments traces (ET)	27
2.1.1. Généralités sur les éléments traces	27
2.1.2. Partition et transfert des éléments traces dans l'environnement	28
2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	30
2.2.1. Présentation générale des HAP	30
2.2.2. Propriétés des HAP et persistance dans l'environnement	33
3. Contaminations à l'échelle de la Zone Critique.....	43
3.1. Atmosphère.....	43
3.2. Sols	48
3.3. Rivière	52
4. Evaluation des impacts et outils de traçage des sources de contamination et de la dynamique des particules	58
4.1. Impacts et sources de contamination	58
4.1.1. Eléments traces.....	58
4.1.2. Traçage des HAP.....	62
4.2. Sources de particules et dynamique.....	64
4.2.1. Origine des radionucléides et utilisation	64
5. Les études multi-approches, multi-contaminants et à l'échelle de la zone critique.....	68
Chapitre 2 : Matériel et méthodes.....	71
1. Site d'étude : le bassin versant de l'Orge.....	72
1.1. Localisation et principales caractéristiques	72

1.2.	Pédologie, géologie et hydrogéologie	75
1.2.1.	Pédologie	75
1.2.2.	Géologie et hydrogéologie	76
1.3.	Hydrologie	77
1.3.1.	Régimes hydrologiques	77
1.3.1.	Gestion de l'eau et assainissement	79
1.4.	Echantillonnage	80
1.4.1.	Colonne d'eau, en rivière	80
1.4.2.	Retombées atmosphériques	85
1.4.3.	Sols, sédiments de route et berges	87
2.	Géochimie des éléments majeurs et traces et isotopie du plomb	89
2.1.1.	Minéralisation des échantillons	89
2.1.2.	Mesures des concentrations élémentaires	90
2.1.3.	Isotopes du plomb	91
3.	Quantification des HAP	92
3.1.	Extraction des HAP des échantillons	92
3.1.1.	Etalons et solvants	92
3.1.2.	Extraction	92
3.1.3.	Purification des extraits	94
3.2.	Mesure par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse	94
3.2.1.	Qualité des mesures	95
4.	Mesure des radionucléides par spectrométrie gamma	97
5.	Analyses minéralogiques	99
6.	Analyses statistiques	99

Chapitre 3 : Sources et dynamique des éléments traces dans le bassin versant de l'Orge.....103

1. Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides .	105
1.1. Introduction	106
1.2. Material and methods	109
1.2.1. Study site	109
1.2.2. Hydrological conditions	111
1.2.3. Sampling and geochemical analysis.....	112
1.2.4. Radionuclide measurements.....	115
1.2.5. Calculation of residence time and contribution of recently eroded particles ...	115
1.2.6. Statistical analysis	116
1.3. Results and discussion	116
1.3.1. Sources of SPM and particle dynamics.....	116
1.3.2. Contamination sources and magnitude	124
1.4. Conclusions	129
2. Application du modèle « radionucléides » aux concentrations en éléments traces	131
1.5. Estimation des concentrations en éléments traces des matières en suspension.....	131
1.6. Concentrations théoriques en éléments traces des road deposited sediments	135
1.7. Limites et perspectives du modèle « radionucléides »	137
2. Les sédiments de route (RDS) : porteurs majeurs de la contamination urbaine particulière en éléments traces.....	139
2.1. Composition granulométrique et géochimique des RDS	139
2.1.1. Niveaux de contamination.....	140
2.2. Représentativité des RDS	142
2.3. Signature isotopique du plomb	146

Chapitre 4 : Dynamique et bilan des flux d'éléments traces particulières à l'échelle du bassin.....157

1. Calculs de flux d'éléments majeurs et traces	159
1.1. Flux journaliers par campagne de la phase particulière	160
1.2. Flux moyen annuel d'éléments traces	161
2. Impact des conditions hydrologiques sur les exports particuliers d'éléments traces....	163
2.1. Export journalier par la phase particulière	163
2.2. Cas de la crue de Juin 2016	165
3. Bilans de flux annuels	168
3.1. Flux atmosphérique et stock dans les sols	168
3.2. Flux exportés : contribution de la zone urbaine aux flux d'éléments traces	171
3.3. Bilan de flux d'éléments traces annuel.....	172
4. Comparaison des flux spécifiques d'éléments traces du bassin de l'Orge avec ceux de la littérature	174

Chapitre 5 : Dynamique et bilan des flux d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin versant de l'Orge.....181

1. Impact of increasing urban pressure on spatial and temporal dynamics of PAHs fluxes in an urban tributary of the Seine River basin (France)	183
1.1. Introduction	184
1.2. Materials and methods.....	186
1.2.1. Study site	186
1.2.2. Hydrological conditions	187
1.2.3. Sampling and PAH analysis	188
1.2.4. Flux calculations	190
1.2.5. Annual fluxes	190
1.3. Results and discussion	192
1.3.1. Content of PAH and fluxes	192

1.3.2.	Impact of hydrological conditions on PAH fluxes.....	197
1.3.3.	Annual mass balance of PAH.....	199
1.3.4.	Evaluation of the PAHs stocks in soils depending on land use	202
1.4.	Conclusions	204

Chapitre 6 : Sources et rémanence de la contamination en hydrocarbures aromatiques polycycliques du bassin de l'Orge.....207

1.	Innovative tracing method to differentiate between legacy and current PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France).....	209
1.1.	Introduction	210
1.2.	Material and methods	212
1.2.1.	Study site	212
1.2.2.	Hydrological conditions	213
1.2.3.	Sampling and PAH analysis	214
1.2.4.	Modeling the PAH profile of urban particles.....	215
1.3.	Results and discussion	217
1.3.1.	PAH contamination levels and variations in sediment.....	217
1.3.2.	Tracing sources using Molecular Ratios	217
1.3.3.	PAH correlation.....	221
1.3.4.	Radionuclide model to investigate PAH sources from urban areas	225
1.4.	Conclusions	227

Chapitre 7 : Bilan des sources et transferts d'éléments traces et de HAPs dans le bassin versant de l'Orge : synthèse, conclusions et perspectives.....232

1.	Comparaison des dynamiques et des sources d'éléments traces et d'HAPs.....	232
1.1.	Dynamique sédimentaire	232
1.2.	Dynamique des contaminants	234
1.3.	Sources de contamination.....	236

1.4. Stock dans les sols : source ou puit de contaminants ?	238
2. Les rapports de flux spécifiques : un outil de diagnostic de la pression anthropique sur les bassins versants	240
3. Implications pour la gestion du bassin	241
4. Perspectives.....	241
Annexe 1 - Chapitre 3 - Supplementary material	277
Annexe 2 - Chapitre 4 - Bilan et flux d'éléments majeurs et traces dans la phase dissoute....	291
Annexe 3 - Chapitre 5 - Supplementary material.....	305
Annexe 4 - Chapitre 6 - Supplementary material.....	317
Annexe 5 - Données brutes.....	323

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1 - 1: Schéma de la zone critique et plus particulièrement le compartiment sol (d'après Chorover et al., 2007).....	26
Figure 1 - 2 : Spéciation des éléments traces et processus d'échanges dans l'environnement d'après Brown et al., (1999).....	29
Figure 1 - 3 : Représentation des structures des 16 principaux HAP sélectionnés par l'US – EPA	31
Figure 1 - 4 : Comportement physique des HAP dans les sols (Semple et al., 2003).....	35
Figure 1 - 5 : Devenir des HAP dans l'environnement d'après Duan et al.,(2015)	37
Figure 1 - 6 : Emissions d'éléments traces (Pb, Cu, Zn) à l'échelle mondiale d'après Nriagu, (1996)	44
Figure 1 - 7 : Répartition des sources d'émissions de Pb et HAP dans l'atmosphère en France (source : CITEPA, 2017).....	45
Figure 1 - 8 : Transport atmosphérique du BaP à l'échelle globale et le pourcentage de risque de cancer de la gorge associé aux apports de BaP provenant des régions voisines (ILCR : Incremental Lifetime Cancer Risk) modélisé par Shen et al., (2014)	46
Figure 1 - 9 : Contamination des sols par le trafic routier (d'après (Werkenthin et al., 2014))	49
Figure 1 - 10 : Sources de contaminants issus des surfaces de parkings urbains d'après Revitt et al., (2014)	53
Figure 1 - 11 : Modèle conceptuel des flux de sédiments à l'échelle d'un bassin urbanisé par Taylor and Owens, (2009).....	54
Figure 1 - 12 : Signatures isotopiques du plomb du minerai de la mine de Broken Hill, du plomb de l'essence et du Pb présent dans le sang des enfants de la région (Gulson et al., 1994)	61
Figure 1 - 13 : Origine et dynamique du ^{137}Cs , ^{210}Pb (d'après Ghaleb and Falguères, (2017)) et ^7Be	65
Figure 1 - 14 : Enrichissement en ^{137}Cs des différentes fractions du sol source et des MES d'après Foucher et al.,(2015).....	66
Figure 1 - 15 : Schéma bilan du transfert des contaminants (ET et HAP) dans un bassin versant contrasté et utilisation des différents traceurs	69

Chapitre 2

Figure 2 - 1 : Le bassin versant de l'Orge au sein de l'agglomération parisienne, ses occupations des sols (source : Corine Land Cover, 2012) et les sous-bassins versants drainés en amont de l'Orge et de l'Yvette.....	73
Figure 2 - 2 : Types de sols du bassin versant de l'Orge (source : Référentiel Régional Pédologique, GISSOL, INRA).....	75
Figure 2 - 3 : Carte géologique du bassin versant	76
Figure 2 - 4 : Hydrogramme des débits moyens journaliers de l'Orge aux stations Saint-Chéron, Epinay-sur-Orge et Morsang-sur-Orge	78
Figure 2 - 5: Station de prélèvement de Dourdan (a) et buse de rejet D_{buse} (b)	81
Figure 2 - 6 : Site d'échantillonnage d'Egly (a) et buse de rejet (b)	82
Figure 2 - 7 : Stations de prélèvements de l'Yvette (a) et de Viry(b).....	82
Figure 2 - 8 : Schéma du déroulement d'une campagne de prélèvements.....	83
Figure 2 - 9 : Système de trappes à sédiments installées dans la rivière, avec un jeu de deux bouteilles en plastique pour les ETM et deux bouteilles en aluminium pour les HAP. Le dispositif est conçu pour être maintenu verticalement sous la surface. Conception du dispositif, pose et dépose réalisée par Gaël Monvoisin (GEOPS).	84
Figure 2 - 10 : Pluviomètres installés sur le site de l'Yvette (fabrication par Gaël Monvoisin (GEOPS))	86
Figure 2 - 11 : Précipitations au cours de l'année 2016 - 2017 et récolte des échantillons atmosphériques associés (trait rouge).....	86
Figure 2 - 12 : Schéma récapitulatif des stations de prélèvements de rivière et des site d'échantillonnages des sols, berges et sédiments de route, ainsi que des stations d'épurations présentes sur le bassin	88
Figure 2 - 13 : (a) Extraction manuelle des matrices liquides sur Visiprep (LSCE, Gif). (b) Micro-ondes utilisé pour les extractions des matrices solides (LEESU, Créteil).	93
Figure 2 - 14 : Etape de purification des échantillons sur colonnes de silice (LEESU, Créteil).	94

Chapitre 3

Figure 3 - 1: Orge River catchment: location, land use characteristics and monitoring stations (Source of the land use data: Corine Land Cover, 2012)	110
---	-----

Figure 3 - 2 : River discharge and precipitation recorded in the Orge River catchment from May 2015 to December 2016. Mean water discharge at Viry site (Red dotted line). Low flow campaigns (Orange): June 2015 (28/05/2015 - 03/06/2015) and August 2015 (24/08/2016 - 29/08/2016). Average flow campaigns (Green): January 2016 (21/01/2016 – 25/01/2016), November 2016 (16/11/2016 – 22/11/2016) and December 2016 (5/12 and 15/12/2016). High flow campaigns (Blue): September 2015 (16/09/2015 – 21/09/2015) and April 2016 (07/04/2016 – 11/04/2016). Flood campaign (Black): June 2016 (2, 3 and 6/06/2016)..... 111

Figure 3 - 3 : ^{137}Cs contents in Bq.kg⁻¹ for SPM collected at D, E, Y, V, as well as in potential sources (channel bank, agricultural soil, forest soil and Road Deposited Sediment). Values characterized by the same letter (a, b or c) are not significantly different at the $\alpha = 0.05$ level 117

Figure 3 - 4 : ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities measured in SPM collected at the four river stations (a:Spatial variations) during contrasted hydrological regimes (b:Temporal variations), as well as in RDS at the outlet site Viry, and in potential sources (agricultural soils, urban soils, channel banks and forest soils) 118

Figure 3 - 5 : Contribution of recently eroded particles to the Orge River particles estimated with the linear mixing model (a) and the $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratio model (b) following the increasing urbanization gradient in the catchment and for different hydrological regimes. 121

Figure 3 - 6 : Relationship between the proportion of recently tagged particles and of impervious surfaces in a 5-km wide area around each monitoring station and for various hydrological regimes ((a) Low stage periods: Janv.2016, Nov.2016, Dec.2016, Jun.2015, Aug.2016 and (b) Seasonal floods: Sept.2015, Apr.2016). 122

Figure 3 - 7 : Enrichment Factors in trace elements in Suspended Particulate Matter collected at the 4 monitoring stations in the Orge River along with EF of agricultural soils (black dotted line), river bank samples (black solid line), and RDS (black double dashed line). Blue dashed line: lower limit of moderate contamination; Red dashed line: lower limit of the significant contamination level. 126

Figure 3 - 8 : Lead isotopic signatures found in contrasted soil/sediment samples collected in the Orge River catchment and in potential sources: (a) Lead isotopic signatures of French gasoline (Monna et al., 1997; Roy, 1996); Industrial lead estimated from French Municipal Solid Waste Combustors from Sete and Paris (Monna et al., 1997; Widory et al., 2004); Road Deposit from the Orge (this study); Suspended Particulate Matter from the Orge River (this study); Local background (this study); Agricultural soil from Dourdan (this study) and channel bank (this study). (b) SPM lead signatures obtained at each river monitoring site (Dourdan (D):

circle, Egly (E): inverted triangle, Yvette (Y): triangle, Viry (V): square) and for contrasted hydrological regimes (seasonal floods (SF): orange, low stage periods (LSP): blue)	128
Figure 3 - 9 : Comparaison des concentrations en ET observées et des valeurs estimées à partir du modèle radionucléides en fonction des régimes hydrologiques (Basses eaux : juin 2015, août 2016 ; Moyennes eaux : janvier 2016, novembre 2016 ; Hautes eaux : septembre 2015, avril 2016).....	133
Figure 3 - 10 : Comparaison des concentrations estimées en Cu, Zn, Sb et Pb des particules urbaines (PU théoriques) et des RDS collectés à Viry (A et B : valeurs statistiquement différentes, test de Kruskal-Wallis, $p < 0,05$)	136
Figure 3 - 11 : Proportions des différentes fractions (i.e. inférieure à 2 mm, entre 200 et 63 μm et inférieure à 63 μm) pour les RDS de Viry et Dourdan	140
Figure 3 - 12 : Relation Zn-Pb dans les particules urbaines en Europe et dans le monde (références : cf Tableau 3 - 8).	145
Figure 3 - 13 : Isotopie du plomb des RDS de l'Orge et dans le monde, et de plusieurs sources potentielles (références : cf Tableau 3 - 9).....	149
Figure 3 - 14 : Contribution du Pb de l'essence aux signatures des RDS du bassin de l'Orge (Viry, Dourdan), des villes japonaises (Tokyo, Osaka, Kyoto), de Bangkok et de Londres .	152

Chapitre 4

Figure 4 - 1 : Répartition des sous-bassins drainés par les différentes stations de prélèvements du bassin de l'Orge	159
Figure 4 - 2 : Flux de Cu, Zn, Sb et Pb en g.j^{-1} estimés à Egly, Yvette et Viry (exutoire) pour chaque campagne. Les flèches noires désignent les campagnes pour lesquelles l'apport en ET par la zone aval du bassin est significativement plus élevé que la somme des flux en provenance des sous-bassins amont (Egly et Yvette).....	164
Figure 4 - 3 : Hydrogramme de la crue de juin 2016 et dates des prélèvements dans le bassin de l'Orge.....	166
Figure 4 - 4 : Flux d'ET exportés à Dourdan, Egly, Yvette et Viry (exutoire) par la phase particulière le 06/06/2016 (début de décrue).....	167
Figure 4 - 5 : Répartition du flux d'éléments traces exportés annuellement par les phases dissoute et particulière pour chaque sous bassin.....	172
Figure 4 - 6 : Schéma récapitulatif des flux de Cu, Zn, Sb et Pb à l'échelle du bassin de l'Orge et de ses sous-bassins	173

Figure 4 - 7 : Rapport spécifique du Zn, Cu et Pb pour les bassins urbains et mixtes, ainsi que les limites théoriques définissant l'impact anthropique	175
---	-----

Chapitre 5

Figure 5 - 1 : Land uses in the Orge River catchment (source: Corine Land Cover), and location of the atmospheric fallout and the river monitoring stations.	187
---	-----

Figure 5 - 2 : River flow and precipitations recorded in the Orge River catchment from January to December 2016. Low flow periods (orange): August 2016 (08/24/2016 – 08/29/2016). Average discharge conditions (green): January 2016 (01/21/2016 – 01/25/2016), November 2016 (11/16/2016 – 11/22/2016) and December 2016 (12/05/2016, 12/15/2016 and 01/03/2017). High flow period (blue): April 2016 (04/07/2016 – 04/11/2016).....	188
--	-----

Figure 5 - 3 : Spatial and temporal variations of dissolved PAH proportions (a, b), temporal variations of PAH dissolved concentrations in ng.L ⁻¹ (c) and spatial variation of particulate contents in µg.g ⁻¹ (d). The significant difference between groups (sites or campaigns) are represented by (*).	196
--	-----

Figure 5 - 4 : Riverine export of PAH in the dissolved phase (a) and the particulate phase (b) for the different sampling campaigns conducted in the Orge River in 2016	197
---	-----

Figure 5 - 5 : Annual mass balance of the total PAH fluxes (both dissolved and particulate) estimated for the Orge River catchment and the sub-catchments of Egly, Yvette, Dourdan and Viry _{sub} , associated with atmospheric deposition and the annual accumulation rate for each sub-catchment	200
---	-----

Chapitre 6

Figure 6 - 1 : The Orge River catchment - land uses pattern, location of river sampling site and rain water collector.....	212
--	-----

Figure 6 - 2 : Water discharge of the Orge and Yvette rivers at the sampling sites and timing of the sampling campaigns	213
---	-----

Figure 6 - 3 : Molecular diagnostic ratios of river SPM, atmospheric particles, flood sediments and RDS from the Orge River catchment along with soils (Gasperi et al., 2016), runoff particles (Gasperi et al., 2018), and Seine River sediments (Lorgeoux et al., 2016a).....	219
---	-----

Figure 6 - 4 : Correlation between fluoranthene, chrysene and benzo(a)anthracene in Log10 displaying Orge River SPM, atmospheric particles, RDS and flood sediments along with soil	
---	--

samples (Gasperi et al., 2016), runoff particles (Gasperi et al., 2018), Seine River sediments (Lorgeoux et al., 2016a)	222
Figure 6 - 5 : Chrysene and fluoranthene content for the Orge River SPM displayed by sampling site, RDS samples, soil samples (Gasperi et al., 2016) and runoff particles from Sucy site .	225
Figure 6 - 6 : PAH concentrations of modeled theoretical urban particles along with runoff particles and road deposited sediments	226

Chapitre 7

Figure 7 - 1 : Bilan de la dynamique temporelle du transfert des particules au sein du bassin, lors des périodes de débit stable (A) et des crues saisonnières (B).....	233
Figure 7 - 2 : Bilans des flux d'éléments (majeurs, traces et HAP) dans les phases particulaire et dissoute et contributions respectives de l'amont et de la zone urbaine en aval au flux total en fonction du régime hydrologique (A : période d'étiage ; B : moyennes eaux ; C : crues saisonnières).....	234
Figure 7 - 3 : Modèle conceptuel de la contamination en HAP (A) et en ET (B) du bassin versant de l'Orge : apports atmosphérique en bleu, stock dans les sols et boîte « lente » de transfert des contaminants en vert, boîte de transfert « rapide » en orange.....	239

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1 - 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs (masse moléculaire, nombre de cycles, solubilité, pression de vapeur saturante, coefficient octanol/eau)(WHO, 1998). Abrév. : abréviations utilisées dans ce manuscrit (et couramment utilisées dans la littérature).	33
Tableau 1 - 2 : Cancérogénicité des HAP selon le Centre International de Recherche sur le Cancer. Groupe 2A : substance probablement cancérogène ; Groupe 2B : substance possiblement cancérogène ; Groupe 3 : substance inclassable.....	41
Tableau 1 - 3 : Dépôts atmosphériques d'éléments traces (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni et Cr) et HAPs, en France et dans le monde	47
Tableau 1 - 4 : Concentrations en éléments traces (Cu, Zn, Pb, Cd et Ni) de sols sous différentes occupations en France, Europe, Etats-Unis et Chine	50
Tableau 1 - 5 : Concentrations en HAPs (mg.kg-1) dans différents sols collectés en France et dans le monde.....	51
Tableau 1 - 6 : Concentrations particulières en éléments traces et HAPs de rivières localisées en France et dans le monde	56
Tableau 1 - 7 : Ratios moléculaires fréquemment utilisés dans la littérature afin de distinguer les sources de HAPs	62

Chapitre 2

Tableau 2 - 1 : Evolution de la population des communes de Dourdan, Egly, Orsay et Viry-Châtillon (d'amont en aval du bassin) depuis 1900	74
Tableau 2 - 2 : Débit aux stations de mesures lors des campagnes d'échantillonnage en rivière	78
Tableau 2 - 3 : Limites de détection et de quantification pour l'analyse des 13 HAPs	96
Tableau 2 - 4 : Valeurs mesurées, théoriques et erreurs associées du standard de sédiments de lac NIST 1944 mesurées durant la présente étude et à long terme (2009 – 2013) au Laboratoire Leesu	97

Chapitre 3

Table 3 - 1: Land use proportions and population densities in the Orge River sub-catchments drained by the river monitoring sites.....	110
--	-----

Table 3 - 2 : Mean particle residence times and associated standard errors estimated for SPM samples collected at each river station	119
Table 3 - 3 : Proportions of impervious surfaces in the area located in a 2.5, 5 and 10km radius from each river monitoring station as well as in the drainage area of each station.....	122
Table 3 - 4 : Characteristics of antecedent precipitation recorded before sampling campaigns during the study period in Dourdan (upstream part) and Bretigny-sur-Orge (downstream part), with water flow measured at the outlet.	123
Table 3 - 5 : Comparison of the metal background values defined for the Seine River (Thévenot et al., 2002) for the Orge River (this study) and the Upper Continental Crust ((Taylor and McLennan, 1995)).....	125
Tableau 3 - 6 : Concentrations (mg.kg-1) en éléments traces des RDS de Viry et du sol agricole de Dourdan utilisées pour l'application du modèle RDN	132
Tableau 3 - 7 : Facteurs d'enrichissement calculés pour les éléments majeurs et traces des RDS de Viry et Dourdan (fractions <200 µm et <63 µm), et le sol agricole de Dourdan (<2 mm), ainsi que les concentrations brutes du fond géochimique	141
Tableau 3 - 8 : Comparaison des niveaux de contaminations en Pb, Cu, Zn et Sb et des concentrations en Al et Fe des RDS de l'Orge avec des données de la littérature	143
Tableau 3 - 9 : Isotopie du plomb des RDS du bassin de l'Orge et dans le monde, associée aux sources potentielles de Pb	148
Tableau 3 - 10 : Détail des proportions de Pb de l'essence calculées à partir d'un modèle de mélange et des calculs de Monna et al. (1997).....	151

Chapitre 4

Tableau 4 - 1 : Répartition des surfaces des sous-bassins versant drainés par les quatre stations	160
Tableau 4 - 2 : Répartition des classes de débit déterminées	161
Tableau 4 - 3 : Flux d'éléments traces Cu, Zn, Sb et Pb exportés par la phase particulaire pour les sous bassins de Dourdan, Egly et Yvette ainsi qu'à l'exutoire à Viry	163
Tableau 4 - 4 : Flux journaliers exportés par la phase particulaire pour les éléments traces (kg.j ⁻¹) lors de la crue de juin 2016.....	166
Tableau 4 - 5 : Concentrations en éléments traces des sols (0 - 10 cm) du bassin versant par occupation du sol.....	169

Tableau 4 - 6 : Retombées atmosphériques totales et stocks d'éléments traces dans les sols du bassin versant	170
Tableau 4 - 7 : Flux annuels d'éléments traces dans la phase dissoute et particulaire du bassin de l'Orge et de ses sous-bassins.....	171
Tableau 4 - 8 : Flux spécifiques de particules, d'éléments traces particulaires et rapports de flux associés pour le bassin de l'Orge et des données la littérature	177

Chapitre 5

Table 5 - 1 : Comparison of the total PAH atmospheric fallout in the Orge River catchment (this study) with those values reported in the literature	192
Table 5 - 2 : Comparison of the Orge River PAH contamination in both particulate and dissolved phases with those values reported in previous studies conducted in France and in Europe	194
Table 5 - 3 : Comparison of sub-catchments contributions to the water discharge at the outlet and the particulate PAH export in regards to their respective surfaces	199
Table 5 - 4 : Specific particulate fluxes of PAH in g.km ⁻² .y ⁻¹ and sediment yield in t.km ⁻² .y ⁻¹ for contrasted catchments across the world.....	202
Table 5 - 5 : Atmospheric deposition under each land use and corresponding PAH stock in the Orge River catchment.....	203

Chapitre 6

Table 6 - 1 : Literature data used to trace PAH contamination in the Orge River catchment	218
---	-----

Introduction générale

Introduction générale

Le développement des sociétés actuelles est intimement lié à l'industrialisation et la manufacture. La révolution industrielle, débutée dans les pays de l'hémisphère nord à la fin du 18^{ème} siècle, s'est accompagnée d'avancées technologiques majeures liées au développement industriel mais également d'une expansion urbaine très importante entraînant des rejets massifs de contaminants dans l'environnement. La concentration des activités économiques et des populations en ville multiplie alors les sources de contamination combinant à la fois des rejets domestiques et industriels, impactant en particulier le milieu aquatique (Lorgeoux et al., 2016a; Meybeck et al., 2007). Cet impact caractéristique des villes sur les cours d'eau qui les traversent a été qualifié récemment de « syndrome de la rivière urbaine » (Booth et al., 2016; Walsh et al., 2005). Il fait ainsi référence à la dégradation de la qualité chimique, écologique et morphologique des rivières, causée par le développement urbain.

Au milieu du 20^{ème} siècle, la contamination de l'environnement par les activités humaines atteint son maximum (Fernández et al., 2000; Nriagu, 1996). La multiplication des désastres environnementaux et la publication de nombreuses études scientifiques démontrant les impacts des activités humaines sur l'environnement (Nriagu, 1979; Schwarzenbach et al., 2010) ont alors entraîné une prise de conscience des populations, suivie d'actions, plus tardives, des gouvernements, afin de contrôler et d'encadrer les rejets domestiques et industriels dans l'environnement. Ainsi, un cadre législatif a été établi aux échelles régionales et mondiales, afin de réduire les risques et de protéger les populations. En Europe notamment, la Directive Cadre sur l'Eau (2000) définit les concentrations limites en contaminants dans les cours d'eau, que doivent atteindre les pays de l'Union Européenne. La réduction des rejets a ainsi permis une amélioration importante des niveaux de contamination, comme pour les éléments traces dans la Seine (Meybeck et al., 2007; Vane et al., 2011), jusqu'à parfois retrouver les valeurs naturelles dans le cas de pollutions ponctuelles, montrant la résilience des écosystèmes (Ayrault et al., 2012). Néanmoins, la rémanence de certains contaminants comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou le Pb dans le bassin de la Seine, limitent l'amélioration de la qualité des milieux (Gateuille et al., 2014a; Ayrault et al., 2014). Enfin, l'émergence de nouveaux contaminants, en particulier les micropolluants (polychlorobiphényles, médicaments ...) (Schwarzenbach, 2006), certains éléments traces comme l'antimoine (Ayrault et al., 2013; Van Velzen et al., 1998), ou encore les Terres Rares utilisés dans les nouvelles technologies (Kulaksız and Bau, 2013), démontre la nécessité d'une gestion réfléchie des contaminations aussi bien historiques qu'actuelles.

Introduction générale

Les études portant sur les sources de contaminants et leurs impacts sur les organismes et l'environnement se sont multipliées, s'intéressant, très souvent de manière indépendante, à l'atmosphère (e.g. Erel et al., 1997), aux sols (e.g. Wild et al., 1991) ou à la rivière (e.g. Roy et al., 1999), intégrant parfois l'historique des contaminations (Fernández et al., 2000; Le Cloarec et al., 2011; Rose and Rippey, 2002). Or, les interactions entre ces différents compartiments, atmosphère – sol – rivière mais aussi biosphère, sont importantes, et une approche holistique, c'est-à-dire à l'échelle de la zone critique (ZC, Chorover et al., 2007) s'avère indispensable. Par ailleurs, la mise en place d'une gestion efficace des pollutions, aussi bien historiques que contemporaines, nécessite l'intégration de l'ensemble de la ZC. Les contaminants, une fois rejetés dans l'environnement, sont en effet susceptibles d'impacter l'ensemble de la ZC, d'interagir avec la biosphère et les différentes matrices présentes au sein des différents compartiments et d'être transférés d'un compartiment à un autre. L'affinité de nombreux contaminants (éléments traces comme tels que Pb, Cu, Zn, HAP) avec les particules (Audry et al., 2004) fait du transport particulaire une voie importante de dissémination des contaminants au sein de la ZC. Peu d'études ont ainsi abordé les transferts de contaminants à l'échelle d'un bassin, entre les différents compartiments de l'écosystème (Gateuille et al., 2014a; Anne Motelay-Massei et al., 2007; Rodenburg et al., 2010; Sabin et al., 2005). De plus, elles ne considèrent généralement qu'un type de contaminant (inorganique ou organique) et ne concernent souvent qu'un contexte particulier (rural, urbain, industriel ou minier).

L'objectif de ce travail est donc, à l'échelle de la zone critique et dans un bassin versant impacté par les activités humaines, notamment urbaines et rurales, d'établir un bilan de la contamination en éléments traces (ET) et en HAP en prenant en compte l'atmosphère, le sol et la rivière. L'identification des différentes sources de contamination, des dynamiques temporelles et spatiales des contaminants et des particules permettront de comprendre le fonctionnement du système dans son ensemble. L'isotopie du plomb et les rapports de HAP vont être utilisés afin de définir les sources de contamination, tandis que les radionucléides (^7Be , $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs) vont permettre de déterminer la dynamique et les sources de particules dans le bassin (e.g. Matisoff et al., 2002). Enfin, la réalisation de cette étude dans un bassin mixte, à la fois rural et urbain, a pour but d'établir le lien entre les sources, les dynamiques de contaminants et de particules et l'évolution de l'occupation du sol. Les conclusions de l'étude permettront d'établir des propositions de gestion adaptées et réalistes des contaminations.

Afin de réaliser cette étude, le choix du bassin versant a été primordial. Le bassin de l'Orge a été sélectionné pour plusieurs de ses caractéristiques. Tout d'abord, sa localisation dans le

Introduction générale

bassin de la Seine permet d'intégrer la contamination historique importante de ce bassin (Lorgeoux et al., 2016a; Thévenot et al., 2007) et donc d'étudier la rémanence de certains contaminants. Ensuite, le bassin versant de l'Orge présente en amont, une majorité de forêts et de terres agricoles et, en aval, une urbanisation très dense permettant d'apprécier les variations des dynamiques des contaminants mais aussi des particules en lien avec l'occupation du sol. Enfin, les études précédentes réalisées sur ce bassin (Bellot, 2014; Botta, 2009; Le Pape, 2012) ont mis en évidence la dégradation importante de la qualité de la rivière causée par des contaminations d'origine anthropique, associée à une réponse hydrologique très rapide du système et donc à un transfert potentiellement rapide des contaminants de leur source à la rivière.

La démarche scientifique a été établie afin de répondre au mieux aux objectifs de l'étude tant sur l'aspect spatial que temporel. Ainsi l'échantillonnage en rivière a été organisé de manière à pouvoir mesurer les ET tout comme les HAP sur des échantillons prélevés simultanément afin de permettre la comparaison des résultats. Le choix des sites de collecte ainsi que des campagnes de mesure a été défini afin d'intégrer le gradient d'urbanisation du bassin et les différents régimes hydrologiques de la rivière. La crue majeure de juin 2016 a pu être échantillonnée dans ce travail. Les périodes de collecte des échantillons atmosphériques et des campagnes en rivière ont été concomitantes afin de pouvoir établir des bilans au cours d'une période de temps identique. L'échantillonnage de sols, collectés peu avant le début de cette étude, et de particules de route en milieu urbain permet de définir les sources potentielles de particules apportées à la rivière. Enfin, l'utilisation de différentes approches, notamment associant la mesure de radionucléides et la géochimie élémentaire ainsi que l'isotopie du Pb, a permis d'établir la dynamique des particules et la dynamique des contaminants, puis de les comparer afin de modéliser le fonctionnement global du bassin.

Ce manuscrit présentant les résultats de cette étude s'articule en sept chapitres :

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique de l'état des connaissances sur le comportement des ET et des HAP dans l'environnement, et d'un récapitulatif des sources et des niveaux de contamination dans le continuum atmosphère – sol – rivière.

Le second chapitre présente les caractéristiques du bassin versant de l'Orge, ainsi que la stratégie d'échantillonnage employée. La préparation des échantillons en laboratoire ainsi que les méthodes analytiques utilisées (éléments majeurs et traces, HAP, géochimie isotopique du Pb et spectrométrie gamma pour les radionucléides) y sont détaillées.

Introduction générale

Le chapitre trois est composé de trois parties et se focalise sur les sources et la dynamique des ET particulières dans le bassin, ainsi que sur la dynamique des particules, et sur le couplage des radionucléides avec la géochimie élémentaire. La première partie correspond à un article publié dans le journal *Environmental Science and Pollution Research* en 2018 (doi : 10.1007/s11356-018-2892-3), et porte sur l'impact de l'urbanisation sur les concentrations en éléments traces particulaires de la rivière, sur la dynamique temporelle et spatiale du transfert de particules observée grâce aux radionucléides et sur l'identification des sources de contamination avec l'isotopie du Pb. La seconde partie porte sur le couplage des données issues de l'analyse des radionucléides avec les données géochimiques, ainsi que sur la qualité du modèle de la dynamique des particules obtenu avec les données des radionucléides. Enfin la troisième partie concerne la mondialisation de la contamination urbaine évaluée à partir de la comparaison de la géochimie élémentaire et isotopique des particules de route ou « road deposited sediment » (RDS) collectées dans le bassin, avec des données de la littérature pour des bassins similaires.

Le quatrième chapitre établit un bilan de la contamination particulaire en ET à l'échelle du bassin, pour chaque campagne considérée, afin de caractériser les variations de la contribution de l'apport urbain au flux total. La comparaison des dépôts atmosphériques issus de la littérature, aux stocks dans les sols ainsi qu'à l'export annuel par la rivière permet d'établir un bilan des flux d'ET entrants et sortants du bassin. Ces flux sortants sont ensuite comparés aux exports de bassins sélectionnés parmi la littérature, afin d'établir un indice permettant d'évaluer le niveau d'impact global de l'urbanisation sur un bassin donné, où qu'il soit dans le monde.

Le chapitre cinq porte sur les bilans de flux de HAP à l'échelle du bassin versant, et particulièrement les apports de la zone urbaine en aval. La comparaison des flux du bassin de l'Orge avec des flux de bassins répertoriés dans la littérature permettent de positionner l'Orge en termes de niveau d'impact urbain, et d'élaborer un indice identique à celui utilisé pour les ET, permettant d'évaluer les niveaux d'impacts anthropiques sur les bassins. Ce chapitre constitue un article en préparation.

Le chapitre six porte sur le traçage des sources de HAP dans le bassin, au moyen de rapports moléculaires, dont l'utilisation est répandue mais controversée, mais aussi grâce à de nouvelles approches : les corrélations de HAP et la modélisation des particules sources de HAP en milieu urbain avec l'application du modèle de dynamique des particules établit à partir des radionucléides. Ce chapitre est également sous la forme d'un article en préparation.

Introduction générale

Enfin, le dernier chapitre synthétise les principaux résultats et présente les conclusions majeures de l'étude. Il propose un modèle de fonctionnement du bassin versant de l'Orge grâce à la comparaison des différentes sources et des dynamiques des contaminants étudiés (éléments traces et HAP). Des propositions de gestion du bassin ainsi que quelques perspectives de recherche à cette étude concluent ce dernier chapitre.

CHAPITRE 1

Etat de l'art

1. Introduction

La préoccupation des citoyens et des institutions nationales et la multiplication des études portant sur les contaminations organiques et inorganiques dans l'environnement est apparue suite à des scandales sanitaires majeurs. Dans le cas des éléments traces (ET), les effets délétères des activités rejetant des ET dans l'environnement ont été mis en évidence par des événements clés tragiques. Ainsi, au Japon dans les années 1970, deux scandales majeurs ont éveillé les consciences ; le premier lié à la maladie d'Itai-Itai, causée par les activités minières rejetant du Cd dans l'environnement depuis 1912, mise en évidence seulement en 1968, le second lié à la contamination au mercure de la baie de Minimata de 1932 à 1977 ayant fait des milliers de victimes. Ces scandales ont démontré les impacts des activités anthropiques émettrices d'ET dans l'environnement sur la santé humaine, conduisant à l'établissement des premières lois environnementales et le développement de nombreux travaux de recherche, illustrés par la première conférence internationale sur les métaux lourds dans l'environnement (ICHMET) en 1975 au Canada (Nriagu, 1979). L'émergence des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) comme contaminants d'intérêt majeur est plus complexe et intimement liée au développement analytique ayant permis de les mettre en évidence (Keith, 2015). L'agence environnementale américaine (US – EPA) créée en 1970 avait pour objectif principal la surveillance de la qualité de l'eau de consommation, évaluée par différents paramètres (ET, nitrates, demande chimique et biologique en oxygène, certains pesticides ...). Mais certaines détériorations visibles de la faune et la flore et des plaintes de la population sur la qualité olfactive des eaux dans les années 1960 ne trouvaient pas d'explication en raison des limites analytiques de l'époque. Le développement important des chromatographies gazeuses (GC) et des méthodes de préparation des échantillons a permis en 1975 d'identifier 65 composés organiques polluant les eaux potables de la Nouvelle-Orléans, liés aux rejets d'effluents d'industries pétrochimiques dans le fleuve Mississipi (Keith, 2015). Parmi ces composés, on trouvait les 16 HAP prioritaires, dont la sélection a été intégrée à l'amendement des régulations du Clean Water Act en 1977, puis mondialement reprise dans les lois sur la qualité de l'eau.

En France, les législations ont été renforcées depuis les années 1960, notamment concernant le milieu aquatique avec les lois sur l'eau de 1962 et 1992, cette dernière stipulant les critères précis à respecter pour la bonne qualité des cours d'eau. A l'échelle européenne, c'est la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) adoptée en 2000 pour la première fois, qui harmonise la politique de l'eau et déclare les objectifs à atteindre pour les différents états membres. Si depuis les années 1970 la qualité des cours d'eau s'est nettement améliorée notamment avec la

diminution des rejets industriels et urbains, dans le cas de la Seine par exemple (Meybeck et al., 2007), les niveaux de certains contaminants comme les HAP sont toujours problématiques, particulièrement en France où ils déclassent nombre de cours d'eaux (Fisson et al., 2014). D'autres contaminants considérés comme émergents tels que les médicaments, les cosmétiques (Daughton and Ternes, 1999), les pesticides et certains métaux comme l'antimoine (Sb, Hjortenkrans et al., 2007), attirent désormais l'attention, démontrant la nécessité d'une continuelle adaptation des législations en matière de lutte contre les contaminations environnementales.

La communauté scientifique a été décisive dans cette prise de conscience de la dégradation de l'environnement par les activités humaines et dans l'établissement d'un cadre légal adapté. De nombreuses études ont ainsi été menées, dans des contextes de sources ponctuelles spécifiques comme pour les sites miniers et industriels, mais également dans des contextes de pollutions diffuses en milieux agricole et urbain. L'influence de l'urbanisation sur l'environnement, et en particulier sur le milieu aquatique, a été définie comme le syndrome de rivière urbaine, ou « urban stream syndrome » en anglais (Booth et al., 2016; Walsh et al., 2005). Ce syndrome se caractérise par la dégradation physique, chimique et biologique du milieu, systématiquement observée pour les rivières soumises à une urbanisation forte. C'est pourquoi cette étude va se focaliser sur le contexte complexe qu'est le milieu urbain.

Si le nombre d'études sur le comportement et les sources de contaminants dans l'environnement s'est accru depuis les années 1970, elles sont cependant majoritairement centrées sur un seul des compartiments du système. Elles ne concernent ainsi que l'atmosphère (Azimi et al., 2003; Gocht et al., 2007a), les sols (Morillo et al., 2007; Senesil et al., 1999) ou le milieu aquatique (Garban et al., 1996; Patrolecco et al., 2010) et ne s'intéressent généralement qu'à un type de contaminants, organiques ou inorganiques. Or, ces différents compartiments sont étroitement liés puisqu'ils font partie de la zone critique (ZC) (Figure 1 - 1), au sein de laquelle ont lieu de nombreux échanges et interactions biotiques et abiotiques. La notion de zone critique, qui conceptualise une vision intégrée de cette zone où les rétro-actions entre l'Homme et l'environnement sont particulièrement fortes, a émergé aux USA avant d'être rapidement introduite en France (Amundson et al., 2007).

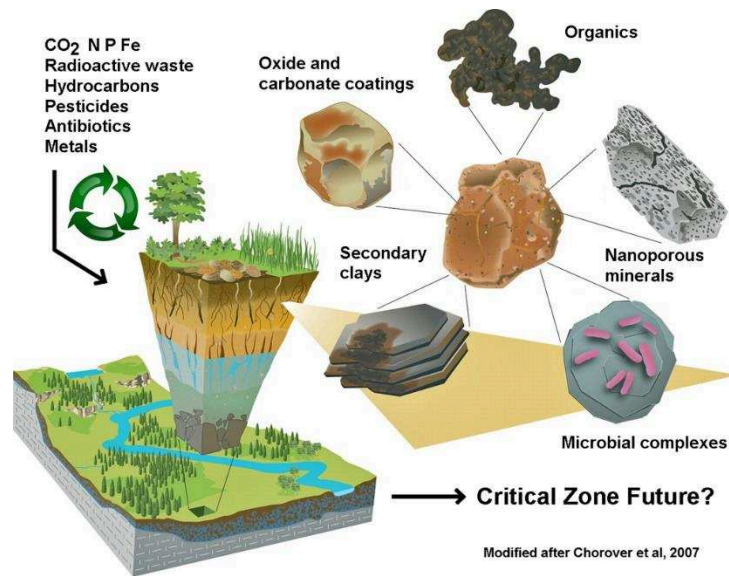


Figure 1 - 1: Schéma de la zone critique et plus particulièrement le compartiment sol (d'après Chorover et al., 2007)

La démarche retenue dans cette thèse a été ainsi d'évaluer et de comparer, sur une partie de la zone critique (continuum atmosphère – sol – rivière), la dynamique de deux types de contaminants, organiques et inorganiques (i.e. HAP et ET). Le choix des contaminants s'est porté sur les HAP et les ET pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les HAP sont des contaminants emblématiques de l'ère industrielle en Europe (Fernández et al., 2000), ce qui permet d'intégrer dans notre étude l'aspect de la contamination historique des bassins versants. De plus, leur comportement dans l'environnement a été largement étudié et est donc bien documenté, ce qui permet une interprétation poussée des observations. Enfin, la problématique des HAP dans le bassin de la Seine est récurrente et entraîne un déclassement de la qualité chimique de la Seine au regard de la DCE (Fisson et al., 2014). Dans le cas des éléments traces dans le bassin de Seine, certains contaminants spécifiques ont été privilégiés, en particulier le Pb, contaminant historique du bassin (Ayrault et al., 2012; Lestel et al., 2007), Cu et Zn caractéristiques des pollutions urbaines (Estebe et al., 1998; Thévenot et al., 2007), et Sb, contaminant émergent, notamment en milieu urbain mais encore relativement peu étudié (Ayrault et al., 2013; Hjortenkrans et al., 2006).

Afin de réaliser notre objectif, et pouvoir observer la dynamique des contaminants liée à l'urbanisation, mais également l'influence des conditions hydrologiques sur les transferts de contaminants et de particules, le choix de la zone d'étude s'est avéré primordial. Les critères de sélection comprenaient donc un bassin contrasté, de taille raisonnable, permettant l'observation

des changements de dynamiques spatiales et temporelles à une échelle fine. Le choix s'est donc porté sur le bassin versant de l'Orge, un sous bassin de la Seine, déjà étudié par plusieurs auteurs (Ayrault et al., 2014; Bellot, 2014; Botta, 2009; Le Pape et al., 2012), présentant un fort gradient d'urbanisation d'amont en aval pour une surface relativement faible de 950 km², et ayant été exposé à la contamination historique du fait de sa localisation au sein du bassin de la Seine (Lorgeoux et al., 2016b).

Dans cette première partie, nous allons donc tout d'abord présenter les caractéristiques des deux types de contaminants étudiés (ET et HAP) et leurs principales propriétés afin de mieux appréhender leur devenir dans l'environnement. Puis nous présenterons les principales sources de contamination de la zone critique, ainsi que les niveaux observés en France et dans le monde. Enfin, nous terminerons par la présentation et l'évaluation des différentes approches permettant de tracer les sources de contamination ainsi que des sources et de la dynamique des particules dont certaines seront utilisées dans notre étude.

2. Les contaminants étudiés et leurs propriétés

2.1. Les éléments traces (ET)

2.1.1. Généralités sur les éléments traces

Le terme d'éléments traces (ET), largement utilisé dans la littérature, possède des significations différentes suivant les disciplines. Dans le domaine des sciences de la Terre, il englobe les éléments présents à l'état de trace (<0,1 %) dans la croûte terrestre, en opposition aux éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca ...). Parmi ces éléments, certains s'avèrent bénéfiques ou essentiels aux organismes, appelés oligo-éléments (Cu, Zn, Co, Cr, Ni, As), tandis que d'autres sont uniquement toxiques (Pb, Sb, Cd, Ag) (Adriano, 2001) dans l'état actuel des connaissances.

Le développement des activités humaines depuis le 19^{ème} siècle a engendré une demande accrue en éléments traces métalliques (Nriagu, 1979), déséquilibrant leur cycle naturel par des rejets massifs dans l'environnement. A l'échelle mondiale, les émissions de contaminants vers la biosphère, sont 10 à 20 fois plus importantes que les émissions naturelles provenant du lessivage des matériaux géologiques (Nriagu, 1979; Rauch and Pacyna, 2009). L'utilisation des ET s'est développée dans de nombreux secteurs économiques notamment dans l'agriculture (pesticides, fertilisants, épandage...) et l'industrie (métallurgie, énergie, électronique, gestion des déchets). En milieu urbain, la multitude de sources d'émission (trafic routier, revêtements

de surface, industries...) rend difficile l'évaluation de leur contribution à la contamination de l'environnement (Davis et al., 2001; El Khalil et al., 2013; Wong et al., 2006). De plus, l'expansion urbaine pose la question du risque encouru par les populations, fortement exposées à cette contamination en ET.

2.1.2. Partition et transfert des éléments traces dans l'environnement

Les éléments traces émis dans la zone critique (ZC) (i.e. atmosphère, sol, rivière, biosphère...) vont évoluer différemment suivant leurs propriétés spécifiques et interagir avec la matière organique, les minéraux présents dans ces milieux ou encore les organismes vivants (Figure 1 – 1 et 1 – 2). Néanmoins, les éléments traces ne pouvant être dégradés, les différents compartiments de la ZC vont alors se comporter à la fois en source et récepteurs des contaminations.

La plupart des éléments traces se distribuent majoritairement entre la phase dite dissoute et la phase particulaire, puisque seuls Hg et Se s'avèrent être significativement présents dans la phase gazeuse. Exceptés quelques éléments traces comme Sb ou Tl (Ollivier et al., 2011; Rouxel et al., 2003), la plupart de éléments traces sont considérés comme principalement associés à la phase particulaire (Audry et al., 2004; Viers et al., 2008). La phase dissoute, définie par un seuil de coupure choisi lors de la filtration (Priadi et al., 2011b), peut alors intégrer la phase colloïdale si le seuil de coupure est à 0,45 ou 0,22 μm (colloïdes compris entre 1 et 1000 nm), ou considérer la fraction colloïdale séparément (Jaïry et al., 1999). La partition des ET entre les différentes phases est dépendante de nombreux facteurs environnementaux impliquant les conditions physico-chimiques (oxygène, température, pH...), ou encore les espèces organiques et inorganiques présentes. La spéciation des éléments, correspondant aux différentes formes chimiques possibles d'un élément dans un environnement donné (Sauvé et al., 1997; Sigg et al., 1994), contrôle la mobilité des éléments entre les phases mais aussi leur disponibilité pour les organismes, i.e. biodisponibilité des ET, ainsi que leur toxicité (Peijnenburg et al., 1997). Les processus complexes aux interfaces des ET sont illustrés par la Figure 1 - 2.

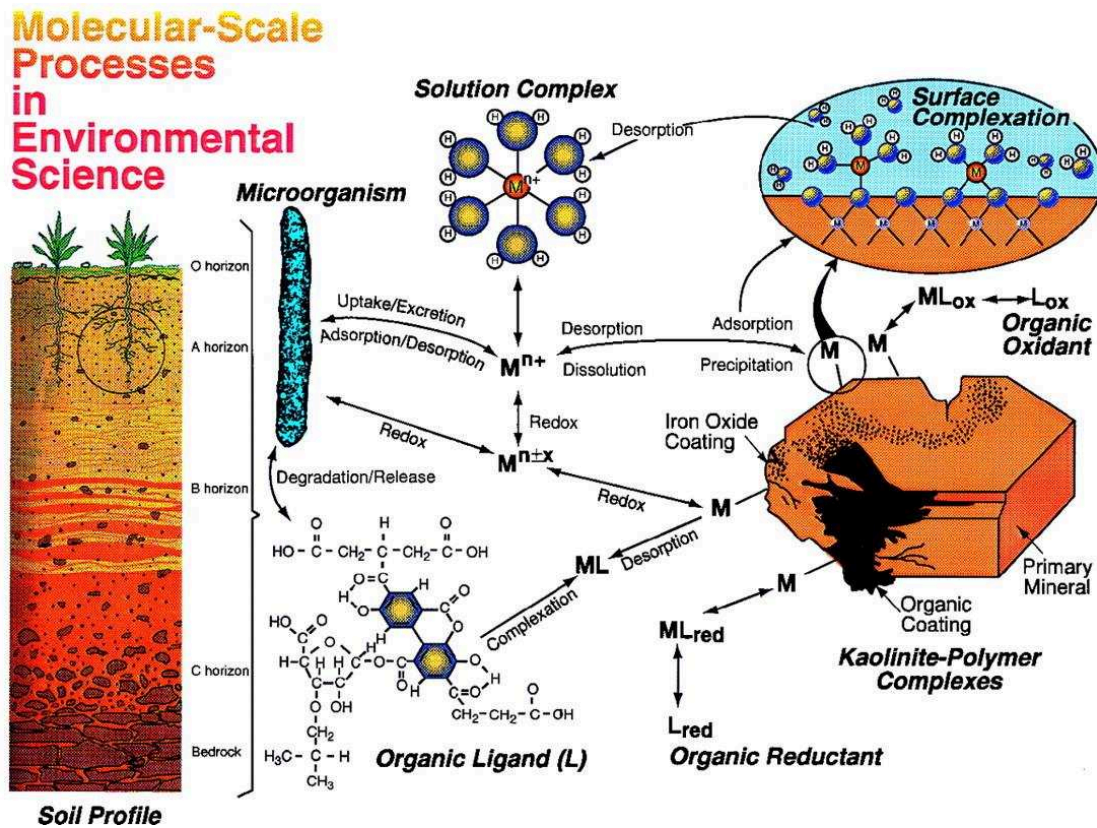


Figure 1 - 2 : Spéciation des éléments traces et processus d'échanges dans l'environnement d'après Brown et al., (1999)

Certains de ces processus de changement de spéciation sont étroitement liés aux conditions d'oxydo-réduction. Ainsi, la réduction des oxydes de Fe et Mn par des bactéries ferri et mangani réductrices en conditions anoxiques augmente la concentration de ces éléments en solution (Borch et al., 2010), tandis que la réduction du Cr^{VI} en Cr^{III}, diminue la solubilité pour cet élément et donc sa toxicité (Lloyd, 2003). Dans la phase particulaire, les ET peuvent être présents au sein de différentes fractions définies de façon opérationnelle (échangeable, carbonatée, liées aux oxydes de Fe et Mn, organique, résiduelle ; Priadi, 2010), leur répartition dépendant de la nature des ET, des conditions d'oxydation et des espèces présentes (oxydes, type de matière organique...) (Li and Thornton, 2001). Ainsi, l'affinité de certains ET pour les oxydes de Fe et Mn (Filella, 2011; Gorny et al., 2016) est utilisée dans le cadre de la remédiation de sols pollués afin d'immobiliser les ET présents dans la phase dissoute (Okkenhaug et al., 2016). En milieu aquatique, la composition des matières en suspension, est déterminante dans la dynamique des ET (Horowitz, 2009; Horowitz and Stephens, 2008). Ainsi, les particules fines, notamment les argiles, ont une surface spécifique permettant une adsorption importante d'éléments traces (Figure 1 - 2), pouvant ainsi contribuer aux fortes concentrations en ET dans

la phase particulaire pour certains cours d'eau (Wong et al., 2006). De plus, la présence importante de colloïdes auxquels peuvent s'adsorber les ET est susceptible d'accroître la contamination de la phase dissoute des rivières, et donc le transfert des contaminants, dépendant cependant de leur teneur en composés organiques dans le cas des colloïdes organiques (Jairy et al., 1999). Enfin, les sources d'éléments traces déterminent également leur comportement dans l'environnement. Ainsi, les ET présents dans les effluents urbains peuvent présenter des affinités différentes pour la MO dues à des concentrations importantes en certains ligands comme l'EDTA (Baken et al., 2011), ou peuvent présenter des spéciations différentes comme pour le Zn, rejeté sous forme de ZnS en milieu urbain (Le Pape et al., 2014).

L'évolution des éléments traces au sein de la zone critique est donc fonction des propriétés de l'élément lui-même, de la composition de la matrice solide et des conditions du milieu (oxydo-réduction, température, espèces inorganiques et organiques présentes...) ainsi que de la source d'émission des ET, rendant très complexe la prédiction du comportement des ET dans l'environnement.

2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

2.2.1. Présentation générale des HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ou HAP, forment une famille de composés organiques constitués d'au moins deux cycles aromatiques ou benzéniques. La variété des molécules pouvant être formées atteint plus de 2000 composés possédant 2 à 8 cycles dont seulement une centaine ont été identifiés (Shackelford and Keith, 1976). Avec les formes substituées telles que les HAP alkylés, leur nombre atteint 10 000. Parmi les HAP non substitués, seuls 16 font l'objet d'un suivi particulier (Figure 1 - 3) et sont considérés comme prioritaires, selon les recommandations de l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine (US – EPA). La sélection de ces molécules d'intérêt s'est faite sur plusieurs critères impliquant leur toxicité et leur mutagénicité (Grimmer, 1985), leur présence et leur persistance dans l'environnement, ainsi que leur concentration (USEPA, Public Health Assessment, 1985). Ces composés ont ensuite été intégrés aux différents programmes de régulation, notamment au niveau européen par la Directive Cadre sur l'Eau (Directive 2000/60/EC) établissant les concentrations maximales en HAP pour les milieux aquatiques.

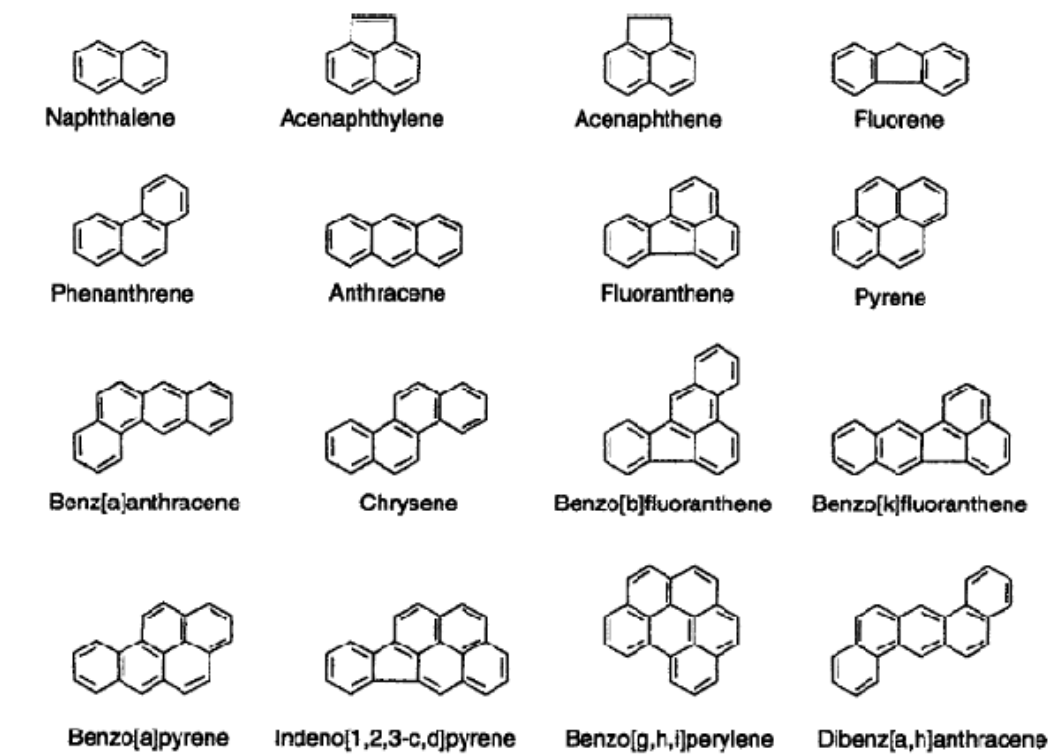


Figure 1 - 3 : Représentation des structures des 16 principaux HAP sélectionnés par l'US – EPA

Les HAP sont issus essentiellement de processus de pyrolyse-pyrosynthèse de la matière organique (combustibles fossiles, bois...) liés aux activités humaines, mais peuvent également être produits naturellement lors des feux de forêts (Youngblood and Blumer, 1975) ou des éruptions volcaniques. La formation géologique de combustibles fossiles comme le pétrole ou le charbon issus de la dégradation de substances organiques sont également sources de HAP. En fonction du phénomène impliqué dans la formation des HAP et des facteurs physico-chimiques qui y sont liés, le type de HAP produits et leur abondance vont être différents. Ainsi on peut classer les HAP suivant leur source et leur type de formation :

- Les HAP pyrolytiques : ils sont produits lors de la combustion de matières carbonées en particulier les combustibles tels que le pétrole, le charbon ou le bois. Le processus précis de formation reste discuté au sein de la communauté. Ainsi, la formation de HAP se ferait par pyrosynthèse de l'éthane, l'addition de radicaux carbonés aux HAP de faible masse moléculaire déjà formés créant ensuite les HAP plus lourds (Richter and Howard, 2000; Wiersum, 1996). Les travaux de Cypres and Bettens (1974) suggèrent, eux, la formation de HAP à partir de la dégradation thermique du phénol, et la formation des HAP lourds à partir des légers. Lors de la combustion, les conditions physico-chimiques

et le type de matière première sont des facteurs essentiels à la formation de HAP, discutés par Lima et al. (2005). Ainsi, la quantité de HAP émise est fonction de la quantité d'oxygène disponible, celle-ci réduisant leur formation (Gulyurtlu et al., 2003; Mastral et al., 1998) tandis que l'augmentation de la température de combustion et de la pression engendrent une formation accrue de ces composés (Ledesma et al., 2005; Sharma and Hajaligol, 2003; Wen et al., 2016). La composition du combustible est elle aussi importante, puisque la quantité de HAP déjà présents dans les essences détermine la quantité de ces composés émis par les gaz d'échappement (Westerholm et al., 1988). Certains mélanges de composés dans les carburants peuvent ainsi créer une synergie favorisant la création de radicaux carbonés à l'origine des HAP (Yoon et al., 2008). Dans le cas des incinérateurs par exemple, le type de matériau incinéré fait varier les HAP majoritaires (Zhou et al., 2015).

- Les HAP pétrogéniques : ils sont issus de résidus pétroliers bruts, sans combustion comme le bitume, créosote ou schistes (Fang et al., 2015; Yunker et al., 2014). Ils peuvent alors se retrouver dans l'environnement par transport en phase aqueuse, rejet direct de produits pétroliers ou rejet dans la phase gazeuse par volatilisation (Short et al., 2007).
- Les HAP diagénétiques : ils sont produits lors de la formation des roches sédimentaires, dans des conditions de faible température et forte pression conduisant au phénomène diagénèse observé au niveau des sédiments profonds (Bandowe et al., 2018; Ricking and Schulz, 2002). Ce processus est particulièrement propice à la formation de HAP alkylés (Jensen and Hites, 1983; Laflamme and Hites, 1978). Néanmoins, ce phénomène n'est pas la source majoritaire d'HAP dans l'environnement.
- Les HAP biogéniques : ils sont produits lors de la dégradation naturelle de la matière organique (Cabrerizo et al., 2016), ou lors du compostage (Brimo et al., 2018). Certains microorganismes spécifiques comme les bactéries et champignons présents dans des termitières au Brésil sont ainsi capables de produire des HAP (Musa Bandowe et al., 2009). Des composés lourds comme le rétène (HAP de 3 cycles produit à partir de molécules organiques de conifères) ou le pérylène sont également considérés comme biogéniques (Marynowski et al., 2013; Varnosfaderany et al., 2014).

Parmi ces différentes voies de formation des HAP, les voies diagénétiques et biogéniques sont considérées comme négligeables en comparaison aux processus pyrolytiques et pétrogéniques produisant massivement ces composés (Krauss et al., 2005).

2.2.2. Propriétés des HAP et persistance dans l'environnement

Les propriétés physico-chimiques des HAP sont les moteurs de leur dynamique (dégradation, sorption, transfert) dans l'environnement (Tableau 1 – 1). Selon leurs caractéristiques propres comme la solubilité, exprimée par le coefficient de partition octanol-eau (Log K_{ow}), ces molécules vont évoluer différemment dans l'environnement. Ainsi, les HAP de 4 à 6 cycles sont peu solubles et peu volatiles, et leur forte affinité pour la phase particulaire augmente avec le nombre de cycles.

Tableau 1 - 1 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs (masse moléculaire, nombre de cycles, solubilité, pression de vapeur saturante, coefficient octanol/eau)(WHO, 1998). Abrév. : abréviations utilisées dans ce manuscrit (et couramment utilisées dans la littérature).

Molécule	Abrév.	Nombre de cycles	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité (mg.L ⁻¹)	Pression vapeur saturante (P _{sat}) à 25°C (Pa)	Coefficient octanol/eau (Log K _{ow})
Naphtalène	Naph	2	128.2	32	10,4	3,4
Acénaphtylène	Acy	3	154.2	-	8,9.10 ⁻¹	4,1
Acénaphène	Ace	3	152.2	3,9	2,9.10 ⁻¹	3,9
Fluorène	Flu	3	166.2	2,0	9,0.10 ⁻²	4,2
Phénanthrène	Phe	3	178.2	1,3	1,6.10 ⁻²	4,6
Anthracène	Ant	3	178.2	7,3.10 ⁻²	8,0.10 ⁻⁴	4,5
Fluoranthène	Flh	4	202.3	2,6.10 ⁻¹	1,2.10 ⁻³	5,2
Pyrène	Py	4	202.3	1,4.10 ⁻¹	6,0.10 ⁻⁴	5,2
Benzo(a)anthracène	BaA	4	228.3	1,4.10 ⁻²	2,8.10 ⁻⁵	5,6
Chrysène	Chr	4	228.3	2,0.10 ⁻³	8,4.10 ⁻⁵	5,9
Benzo(b)fluoranthène	BbF	5	252.3	1,2.10 ⁻³	6,7.10 ⁻⁵	6,1
Benzo(k)fluoranthène	BkF	5	252.3	7,6.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁸	6,8
Benzo(a)pyrène	BaP	5	252.3	3,8.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁸	6,5
Dibenzo(a,h)anthracène	DahA	5	278.4	0,5.10 ⁻³	1,3.10 ⁻⁸	6,5
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IndP	6	276.3	6,2.10 ⁻²	1,3.10 ⁻⁸	6,6
Benzo(g,h,i)pérylène	BghiP	6	276.3	2,6.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁸	7,1

2.2.2.1. Comportement au sein des compartiments atmosphère – sol - rivière

Atmosphère : équilibre gaz - particules

Le devenir des HAP dans l'atmosphère constitue un point important de la compréhension globale du transfert de ces composés. Transportés sur de longues distances, jusqu'au régions polaires (Sofowote et al., 2011), leur partition gaz/particules ainsi que leur réactivité dans l'atmosphère sont des moteurs de leur persistance dans l'environnement.

Les propriétés physico-chimiques des HAP, en particulier leur pression de vapeur saturante, déterminent leur répartition entre les phases gazeuse et particulaire. Ainsi, les composés les plus légers comme le naphthalène, présentant une pression de vapeur saturante supérieure à 10^{-2} Pa, sont considérés comme majoritairement présents dans la phase gazeuse, tandis que les HAP les plus lourds avec une pression de vapeur inférieure à 10^{-6} , sont eux associés aux particules (Bidleman, 1988). Néanmoins, des facteurs extérieurs comme la température peuvent modifier cet équilibre originel. Une température plus basse engendre ainsi une redistribution des HAP en faveur de la phase particulaire, augmentant leur contamination (Kaupp and McLachlan, 1999; J. Liu et al., 2013; Wei et al., 2016). De plus, le facteur 'température' s'avère être déterminant dès la formation des HAP puisqu'il induit une association plus rapide des composés nouvellement formés aux particules lorsque les températures sont faibles (Van Vaeck et al., 1984). Les composés les plus lourds peuvent ainsi lors de leur formation s'incorporer aux particules de suie (souvent appelées « black carbon ») et constituer la fraction non échangeable des HAP, transportée sur de longues distances (Fernández et al., 2002; Zelenyuk et al., 2012). Les HAP plus légers eux sont adsorbés sur les particules, et susceptibles de subir des échanges avec la phase gazeuse (Pankow, 1994; Venkataraman et al., 1999). Les conditions atmosphériques, notamment saisonnières, sont donc déterminantes dans le phénomène de distribution des HAP entre les phases, tout comme la proximité des sources (Fernández et al., 2000; Gustafson and Dickhut, 1997).

Sols et rivière : répartition entre les phases et interactions avec la matrice solide

Les propriétés lipophiles des HAP favorisent leur fixation aux particules de sol, notamment à la matière organique. Néanmoins, les caractéristiques des sols eux-mêmes sont déterminantes dans le comportement de ces composés au sein du compartiment. Dans les sols, deux processus de sorption sont privilégiés, le premier correspondant à l'adsorption réversible sur les sites de surface des particules et le second à la séquestration des HAP par diffusion interne dans les micropores (Rhodes et al., 2012; White et al., 1999; Zhou and Zhu, 2007). Les différents mécanismes impliqués dans le devenir des HAP dans les sols sont illustrés par la Figure 1 - 4, provenant des travaux de Semple et al. (2003).

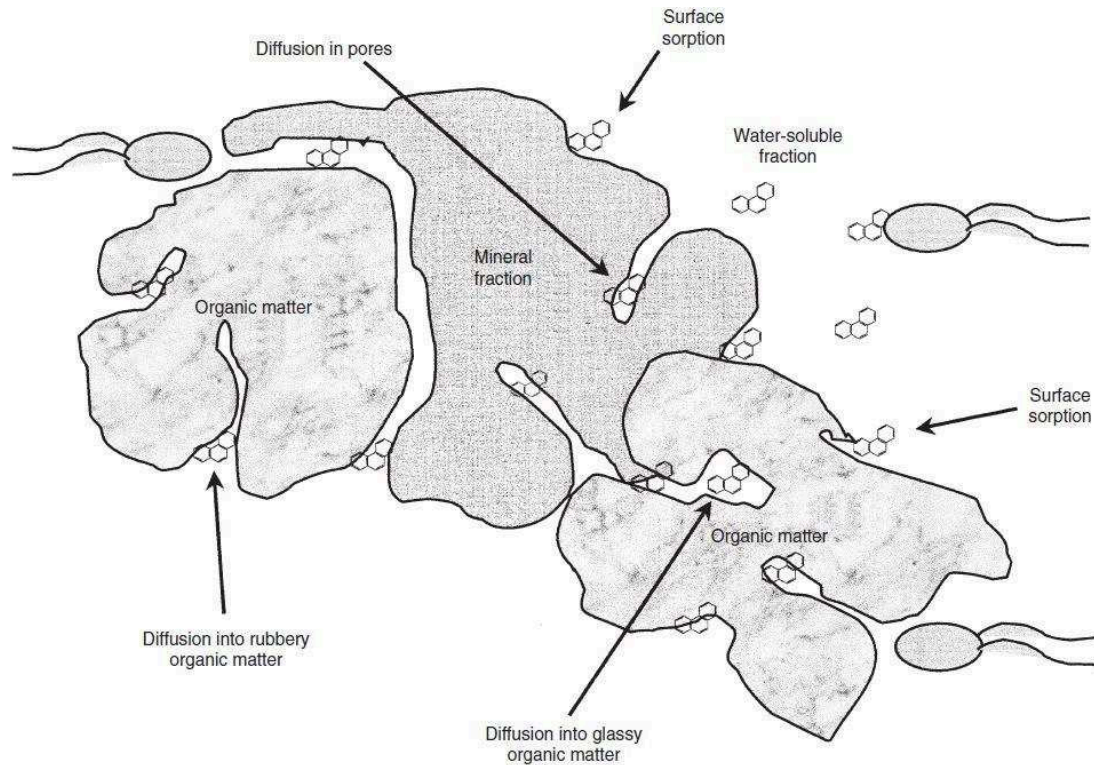


Figure 1 - 4 : Comportement physique des HAP dans les sols (Semple et al., 2003)

La matière organique (MO) pour laquelle les HAP présentent une forte affinité, est un facteur clé contrôlant le transfert de ces composés dans les sols (Hatzinger and Alexander, 1995; Rhodes et al., 2012). L'association des HAP à la MO par sorption et diffusion (Figure 1 - 4) va alors être utilisée afin de limiter leur transfert dans la phase aqueuse par l'ajout d'amendements organiques (Marchal et al., 2013). Le type de MO est également important, Gauthier et al., (1987) ont ainsi mis en évidence la corrélation positive entre la sorption des HAP et le nombre de cycles aromatiques présents dans les acides humiques. L'association MO - HAP peut également être renforcée notamment par des limons fins et les argiles pouvant avoir un rôle protecteur (Lahlou et al., 2000; Pernot et al., 2013). Néanmoins, dans certains cas, les argiles peuvent entrer en compétition avec les HAP dans le processus de sorption à la MO (Soares et al., 2013). De plus, les HAP peuvent être fortement associés avec le Black Carbon, généralement co-produit avec les HAP, pouvant alors limiter les interactions avec la MO des sols (Agarwal and Bucheli, 2011; Brändli et al., 2008; Han et al., 2015).

Outre les propriétés des particules, la composition des eaux interstitielles est également à prendre en compte. En effet, la désorption des HAP est influencée par la teneur en MO dissoute des eaux interstitielles (Maxin and Kogel-Knaber, 1995). Néanmoins, la faible

solubilité des HAP et leur caractère lipophile limitent leur percolation vers la profondeur (Enell et al., 2004; Krauss et al., 2000) et expliquent la présence des HAP de 3 à 6 cycles majoritairement dans la phase particulaire des rivières (Heemken et al., 2000; Shi et al., 2007). Néanmoins, les paramètres physico-chimiques (conditions d'oxydo-réduction, température) et hydrologiques (débit et flux sédimentaire) contrôlent également la distribution et la dynamique des HAP dans les rivières. De la même manière que pour les sols, le type et la quantité de matière organique présente dans la colonne d'eau peuvent modifier cette répartition. Ainsi, les affinités de certains HAP s'avèrent plus forte pour de la MO issue des dérivés du plancton (autochtone), tandis que d'autres sont associés à la MO allochtone apportée lors des crues (Countway et al., 2003). L'abondance en matières en suspension au sein de la colonne d'eau, leur teneur en carbone ainsi que la concentration en COD sont des facteurs contrôlant la distribution des HAP (Dong et al., 2013; Lüers and ten Hulscher, 1996). Ainsi, les crues saisonnières remobilisant un flux important de particules et de colloïdes peuvent entraîner une augmentation de la concentration en HAP dans la phase dissoute (Belles et al., 2016; Dong et al., 2016; Mouhri et al., 2008). Néanmoins, les variations saisonnières de partitions liées à l'hydrologie ne sont pas toujours observées (Gateuille et al., 2014a; Sicre et al., 2008), démontrant la diversité des comportements suivant le contexte de chaque cours d'eau.

Enfin, les conditions physico-chimiques peuvent également influencer la répartition des HAP. Ainsi, une augmentation de la température, modifiant le coefficient de partition octanol-eau des HAP peut limiter leur association avec la MO (Haftka et al., 2010; Lüers and ten Hulscher, 1996). A l'inverse, une baisse de la température associée à une augmentation de la salinité comme dans les estuaires affectent la solubilité de ces composés, renforçant le processus de sorption à la phase particulaire et aux acides humiques (Tremblay et al., 2005).

2.2.2.2. Devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement

Les HAP sont des molécules réactives, qui au cours de leur transfert ou de leur stockage dans un compartiment environnemental, peuvent subir des transformations et être dégradées, en particulier par des processus de biodégradation et d'oxydation, ils peuvent également persister par les processus de séquestration, et de bioaccumulation (Figure 1 - 5).

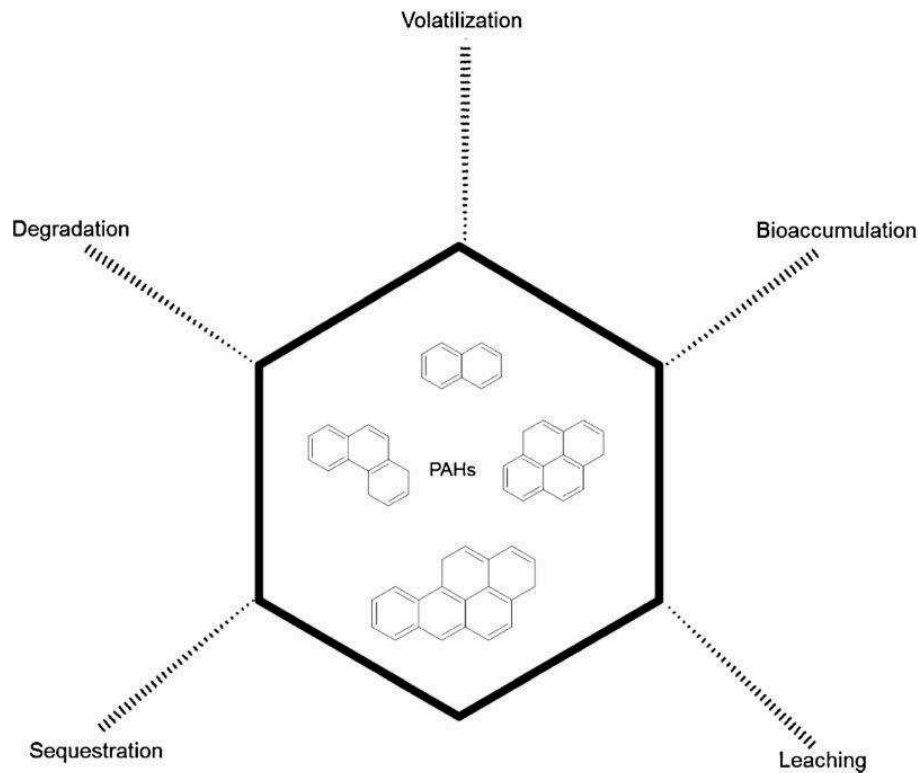


Figure 1 - 5 : Devenir des HAP dans l'environnement d'après Duan et al.,(2015)

Volatilisation

La volatilisation des HAP concerne principalement les HAP les plus légers, de 3 cycles et moins (Naph, Acy, Ace, Flu, Phe) présentant une pression de vapeur saturante et une solubilité plus fortes (Sofuoglu et al., 2001). Ce processus est dépendant de la température, une augmentation de celle-ci favorisant la volatilisation, avec néanmoins peu d'effet, même à 30°C sur les HAP de 5 et 6 cycles (Coover and Sims, 1987). Ce phénomène peut ainsi être non négligeable dans des conditions de fortes températures en été, avec des apports possibles de HAP atmosphériques par volatilisation des composés présents dans les sols (Demircioglu et al., 2011).

Biodégradation

La biodégradation des HAP par les micro-organismes est l'une des voies de dégradation de ces composés dans les sols et le milieu aquatique, en particulier pour les HAP de 3 et 4 cycles (Haritash and Kaushik, 2009; Shuttleworth and Cerniglia, 1995). Ce processus biologique est étudié dans l'objectif de nombreuses applications industrielles pour la remédiation de sols

pollués (Wongwongsee et al., 2013), ou le développement d'équipements pour les traitements en station d'épuration (Man et al., 2017).

La biodégradation des HAP peut ainsi se faire dans des conditions aérobies (Trably and Patureau, 2006), mais aussi anaérobies (Chang et al., 2002; Quantin et al., 2005) bien que cette dernière voie soit plus lente et encore discutée du point de vue de son efficacité pour la dégradation des HAP de plus de 3 cycles (Haritash and Kaushik, 2009). Certaines molécules comme le fluorène et le pyrène sont dégradés par co-métabolisme, et nécessitent alors la présence d'autres molécules comme le phénanthrène lors du processus de dégradation (Hwang and Cutright, 2002; Stringfellow and Aitken, 1995). Néanmoins, certains composés comme le naphthalène peuvent s'avérer toxiques et inhiber l'activité des micro-organismes (Bouchez et al., 1995). De plus, de nombreuses caractéristiques des milieux influencent la biodégradation des HAP par les communautés microbiennes (Lu et al., 2011; Nzila, 2018). Dans le cas des rivières notamment, la variabilité de l'oxygénation entraîne des modifications de l'activité des micro-organismes, ralentissant la biodégradation (Baboshin and Golovleva, 2012; Quantin et al., 2005). Dans les sols, la température, la diversité des substrats, ou encore les compétitions entre communautés microbiennes et la présence espèces végétales spécifiques jouent un rôle majeur (Mahmoudi et al., 2013; McNally et al., 1999; Mueller and Shann, 2006). La biodisponibilité des HAP est alors centrale dans le processus de biodégradation. Ainsi, la sorption de ces composés à la MO les rend moins accessibles aux microorganismes (Achten et al., 2011), et dépend des conditions environnementales, puisqu'une élévation de la température augmente la disponibilité des HAP les plus lourds pour les microorganismes (Trably and Patureau, 2006). La faible solubilité des composés serait également un facteur limitant leur biodégradation (Cébron et al., 2013a; Johnsen et al., 2005). De manière générale, les composés légers sont dégradés plus rapidement que les lourds (Nzila, 2013), néanmoins ceux-ci sont également sensibles aux processus abiotiques comme la volatilisation ou l'oxydation (Trably and Patureau, 2006). De plus, les dégradations rapides observées en laboratoire (Couling et al., 2010) ne sont pas forcément représentatives des conditions réelles où de nombreux facteurs additionnels peuvent ralentir la biodégradation (Ouvrard et al., 2013). Enfin, la biodégradation des HAP engendre la production de nombreux métabolites pouvant s'accumuler dans le milieu, dont les propriétés et la toxicité sont encore méconnues (Da Silva et al., 2004; Haritash and Kaushik, 2009).

Oxydation

Outre la biodégradation, l'oxydation abiotique et la photo-oxydation sont des voies de dégradation importante des HAP dans l'environnement, que ce soit dans l'atmosphère (Suess, 1976), ou les sols et milieux aquatiques (Biache et al., 2014). Il est d'ailleurs utilisé pour la remédiation des sols (Lemaire et al., 2013; Venny et al., 2012) et masses d'eaux polluées (Shemer and Linden, 2007; Yang et al., 2018).

Dans le compartiment atmosphérique, la présence d'espère oxydantes comme l'ozone, les NO_x ou SO₂ peut entrainer une dégradation des HAP par oxydation chimique (Finlayson-Pitts, 1997; Nikolaou et al., 1984; Riva et al., 2017; Zhou and Wenger, 2013). La photo-oxydation elle, consiste en la dégradation des HAP par les rayonnements ultraviolets dans les sols (Marquès et al., 2017; Xu et al., 2013) et les milieux aquatiques (Ge et al., 2016). Dans le cas des HAP atmosphériques, de nombreux paramètres influencent la dégradation des HAP, comme la composition des particules, notamment la présence de Black Carbon qui absorberait les rayonnements protégeant alors les HAP (Zelenyuk et al., 2012). Lors de forte insolation, la dégradation des HAP serait ainsi attribuée majoritairement à la formation accrue d'espèces réactives plutôt qu'à la photo-oxydation (Park et al., 2002). Enfin, les conditions climatiques comme la température, l'humidité et l'ensoleillement déterminent également la dégradation de ces composés (Ringuet et al., 2012a). Dans les milieux aquatiques, ce processus de dégradation dépend des composés contenus dans l'eau (Miller and Zepp, 1979; Xia et al., 2009), et des conditions physico-chimiques (Saeed et al., 2011). Néanmoins, les expériences montrent que la dégradation par oxydation est plus rapide en laboratoire qu'en milieu naturel (Fasnacht and Blough, 2002; Ge et al., 2016).

La dégradation des HAP par oxydation ou photo-oxydation n'est généralement pas totale et peut engendrer des sous-produits (Lundstedt et al., 2007; Ringuet et al., 2012b), dont la toxicité peut être équivalente voire supérieure aux composés parents. Dans le cas du phénanthrène notamment, la première molécule produite lors de sa photo-dégradation, la phénanthrènequinone, est la plus toxique des deux molécules (McConkey et al., 1997).

Stabilisation et séquestration

La stabilisation ou séquestration des HAP dans les sols est un processus responsable de la persistance de ces composés dans l'environnement et notamment dans les sols (Biache et al., 2011). Cette séquestration peut être due à la forte sorption des HAP sur la MO, notamment sur

les acides humiques et fulviques à la surface des particules, suivie de leur diffusion au sein des micropores des fractions minérales et de la matière organique (Figure 1 - 4) diminuant leur biodisponibilité, (Bogan and Sullivan, 2003; Semple et al., 2003). Dans certains cas, des microorganismes comme les champignons peuvent produire des enzymes, renforçant la sorption des HAP à la MO (Anasonye et al., 2018). Les caractéristiques des sols (structure, texture, volume des micropores) sont également déterminantes dans ce processus (Chung and Alexander, 2002; Pernot et al., 2013). De manière générale, le vieillissement des sols favoriserait les interactions entre les contaminants organiques et les sols, entraînant une séquestration lente mais stable par des processus de sorption irréversible et de diffusion des HAP dans les micropores (Anyanwu and Semple, 2015; Hatzinger and Alexander, 1995; Semple et al., 2003), limitant alors leur dégradation mais également leur toxicité pour les organismes (Duan et al., 2015; Ma et al., 2012). Cette immobilisation des HAP dans les sols est ainsi souvent considérée comme une solution de remédiation à long terme des sols pollués (Cébron et al., 2013a; Stefaniuk and Oleszczuk, 2016), mais pourrait également avoir des conséquences sur l'extraction analytique des HAP (Ran et al., 2007). En effet, la séquestration liée au phénomène de vieillissement des sols pourrait rendre les HAP plus difficiles à extraire des matrices solides compte tenu de leur diffusion dans micropores, et pourrait entraîner une sous-estimation des concentrations en HAP dans les sols ou les sédiments anciens (Bogan and Sullivan, 2003; Nam and Alexander, 1998)

Bioaccumulation et toxicité

Les propriétés des HAP les rendent persistants dans l'environnement et dangereux pour la biosphère. En effet, ces composés lipophiles vont s'accumuler dans les organismes vivants, et impacter leur fonctionnement (Li et al., 2014; Meyer et al., 2014). Néanmoins, tous les HAP n'ont pas la même toxicité (Tableau 1 - 2), et les différentes molécules rejetées dans l'environnement sont fonction de leurs sources. Ainsi, de nombreuses maladies de la gorge et cardio-vasculaires ont été attribuées aux HAP issus de la combustion de diesel et de biomasse (Longhin et al., 2016). Yunker et al., (2015) suggèrent que la biodisponibilité des HAP issus des résidus de pétrole naturel serait moindre en comparaison aux HAP produits par les activités humaines, ce qui rend alors complexe l'évaluation du risque de santé publique en zone urbaine où les sources sont multiples (Wickramasinghe et al., 2012). Dans le cas des 16 molécules suivies par l'US EPA, 8 ont été évaluées comme cancérogènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer (Tableau 1 - 2). L'agence nationale de sécurité sanitaire de

l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) effectue une surveillance accrue de ces composés dans les eaux de boisson, et les aliments afin d'évaluer les risques pour la population.

Tableau 1 - 2 : Cancérogénicité des HAP selon le Centre International de Recherche sur le Cancer. Groupe 2A : substance probablement cancérogène ; Groupe 2B : substance possiblement cancérogène ; Groupe 3 : substance inclassable.

Composé	Classement CIRC
Naphtalène	n.e.
Acénaphthylène	n.e.
Acénaphène	n.e.
Fluorène	3
Phénanthrène	3
Anthracène	3
Fluoranthène	3
Pyrène	3
Benzo(a)anthracène	2A
Chrysène	3
Benzo(b)fluoranthène	2B
Benzo(k)fluoranthène	2B
Benzo(a)pyrène	2A
Dibenzo(a,h)anthracène	2A
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2B
Benzo(g,h,i)pérylène	3

Conclusions sur les propriétés des contaminants étudiés :

Les éléments traces :

- Sources multiples : industrie, agriculture, milieu urbain (trafic routier, surfaces imperméables ...)
- Contaminants persistants car non dégradables
- Transfert des ET fonction de la mobilité des éléments et leur spéciation, dépendante des conditions physico-chimiques et biologiques des milieux

Les HAP :

- Sources complexes de HAP (naturelles et anthropiques), proportions et types de molécules produites dépendantes de nombreux facteurs (conditions physico-chimiques du milieu, type de matériau source...)
- Répartition entre les phases gazeuse/dissoute/particulaire en fonction des propriétés intrinsèques des molécules, des conditions physico-chimiques des milieux et de la source émettrice des HAP
- Processus chimiques, physiques et biologiques multiples impactant les HAP lors de leur transfert dans l'atmosphère (oxydation et photo-oxydation), les sols (biodégradation, oxydation, séquestration) et la rivière (oxydation, biodégradation)

3. Contaminations à l'échelle de la zone critique

De nombreuses études réalisées au sein des différents compartiments de la 'zone critique' (ZC) ont permis d'établir des niveaux de contaminations régionaux et de pouvoir les comparer entre eux mais aussi d'observer l'évolution des pollutions grâce aux archives.

3.1. Atmosphère

La pollution atmosphérique constitue une préoccupation majeure des sociétés depuis de nombreuses années, puisqu'elle a des conséquences directes sur la santé humaine (He et al., 2002; Lelieveld et al., 2015) et sur l'environnement (Nagajyoti et al., 2010).

Les sources d'éléments traces (ET) dans l'atmosphère sont diverses et peuvent être naturelles, comme provenant des éruptions volcaniques (Calabrese et al., 2011), ou des activités humaines. Cette dernière source s'avère largement majoritaire à l'échelle globale, comme le démontre Nriagu (1979), avec des émissions 200 à 700 % plus élevées en Cu, Ni et Zn en comparaison aux émissions provenant des sources naturelles. Les émissions d'éléments traces et HAP se sont accrues à depuis les années 1850 en Europe (Berg et al., 2008; Fernández et al., 2000; Pacyna et al., 2003; Zhang et al., 2005) et dans le reste du monde (Bandowe et al., 2018; Dreyer et al., 2005) comme l'illustre la Figure 1 - 6. La persistance de ces contaminants dans l'atmosphère les rendant de plus propices à un transport sur de grandes distances, les zones reculées ont ainsi subi cette contamination atmosphérique (Berg et al., 2008; Sofowote et al., 2011). En Europe, le pic d'émissions atmosphériques a été identifié autour de 1960 suivi d'une diminution depuis les années 1970 (Ayrault et al., 2010; Berg et al., 2008; Pacyna and Pacyna, 2001).

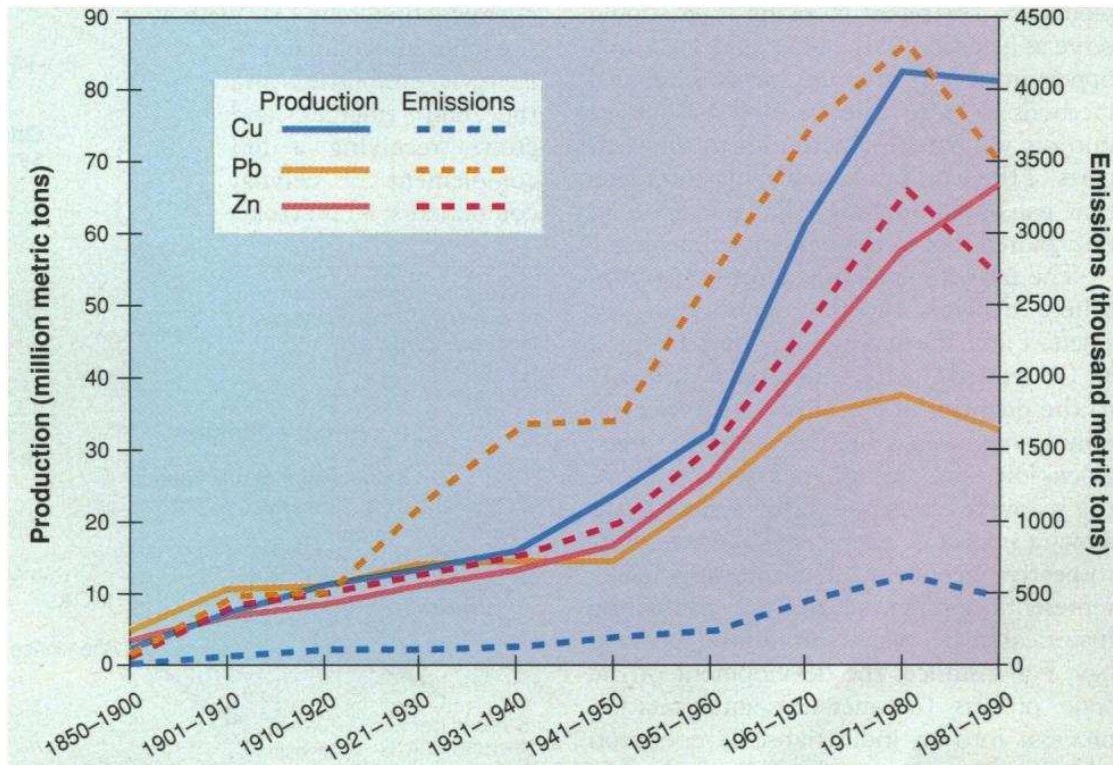


Figure 1 - 6 : Emissions d'éléments traces (Pb, Cu, Zn) à l'échelle mondiale d'après Nriagu, (1996)

A l'échelle mondiale, l'industrie de la métallurgie est l'un des principaux émetteurs d'éléments traces (Nriagu and Pacyna, 1988). La combustion d'énergies fossiles (telles que le charbon), ou les carburants sont des sources communes d'émission d'ET et de HAP dans l'atmosphère (Conko et al., 2004; Erel et al., 1997; Harrison et al., 1996) tout comme le secteur industriel et résidentiel (Figure 1 - 7). Néanmoins, les contributions de ces sources diffèrent suivant les contaminants et suivant les pays (Zhang and Tao, 2009), et évoluent au cours du temps.

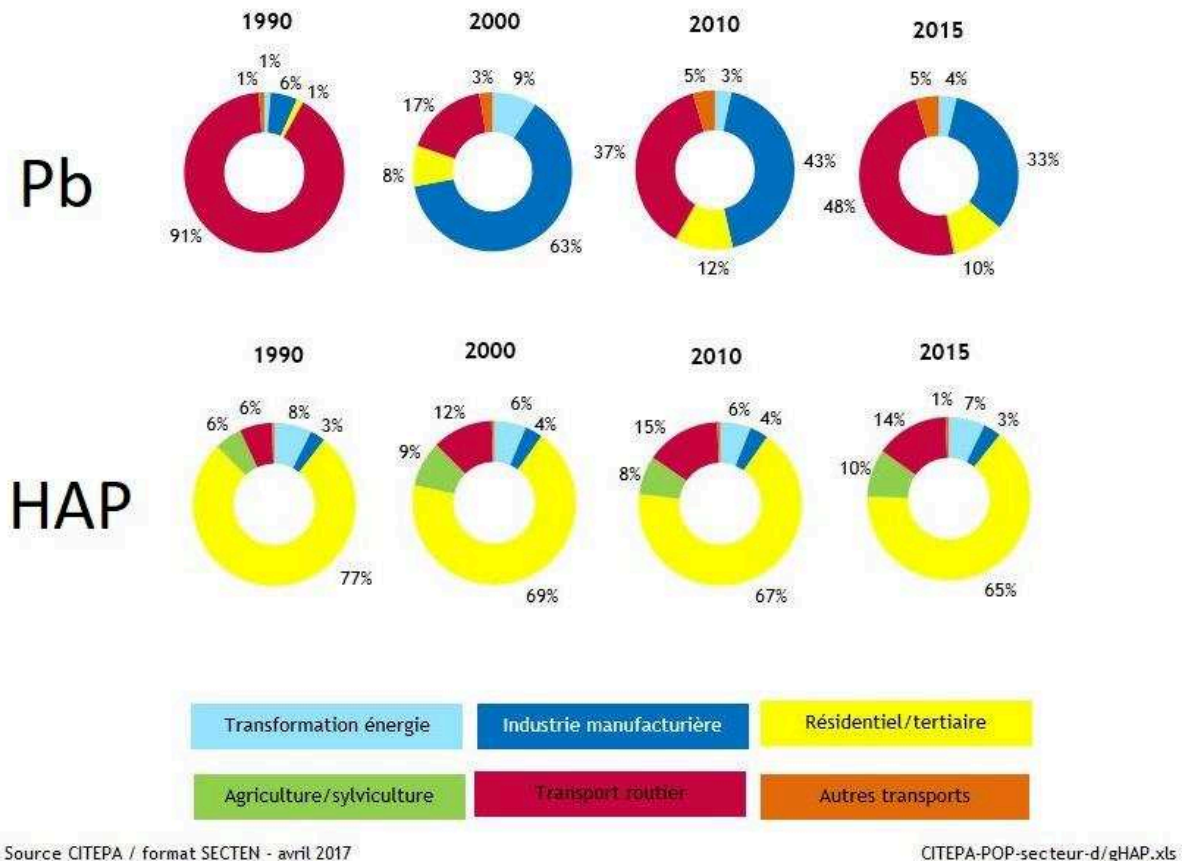


Figure 1 - 7 : Répartition des sources d'émissions de Pb et HAP dans l'atmosphère en France (source : CITEPA, 2017)

La problématique des pollutions atmosphériques et du risque pour les populations est étroitement liée à la proximité des sources de contamination. En zone urbaine, la concentration des activités émettrices de contaminants s'observe par un gradient des retombées entre les zones urbaines et rurales en France et en Europe, bien visible pour les éléments traces avec un facteur 2 pour Cu, Zn et Pb (Tableau 1 – 3). Ainsi, les retombées importantes en ET dans la ville de Sydney liées à la densité du trafic routier, diminuent vers les zones rurales (Davis and Birch, 2011). Contrairement aux éléments traces, les niveaux de dépôt atmosphérique en HAP dans les zones rurales en France et en Europe s'avèrent du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les zones urbaines, tandis qu'à Rhodes Island (Etats Unis), les retombées urbaines sont supérieures d'un facteur 30 au flux atmosphérique en zone rurale (Tableau 1 – 3). En Europe, seules les zones industrielles comme à Trento en Italie (Argiriadis et al., 2014) sont fortement influencées par des sources locales. Les très hauts niveaux de retombées atmosphériques à Cardiff en 1991 (Halsall et al., 1997), atteignant $1497 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$, se rapprochent de ceux mesurés plus récemment dans la zone urbaine de Rhodes Island (USA)

($2257 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$, Schiffman and Boving, 2015). Ces valeurs sont largement supérieures, d'un facteur 10, aux retombées mesurées à Paris de 1999 à 2003 (Blanchard et al., 2007). Cette nette différence illustre les différences d'émission d'une région à l'autre (Zhang and Tao, 2009), pouvant être reliées à une production énergétique encore basée sur la combustion d'énergie fossiles (charbon, pétrole) pour l'Angleterre et la région de Rhode Island, tandis que la France s'est tournée depuis les années 1950 vers le nucléaire. Les émissions observées au Nord Est des Etats Unis seraient donc attribuées à des sources locales (Park et al., 2001; Schiffman and Boving, 2015), tandis que les celles des pays européens correspondraient à des retombées plus globales. En effet, le transport sur de longues distances de ces contaminants (Berg et al., 2008; Sofowote et al., 2011) pourrait expliquer l'homogénéité des retombées à l'échelle de l'Europe (Tableau 1 – 3) et soulignerait la problématique globale des HAP (Figure 1 – 8). Enfin, les niveaux de contamination atmosphérique en HAP peuvent également être impactés, de façon mineure et très locale par une « rétro-contamination » difficilement quantifiable de l'atmosphère par volatilisation des HAPs contenus dans les sols (Demircioglu et al., 2011; Kaya et al., 2012).

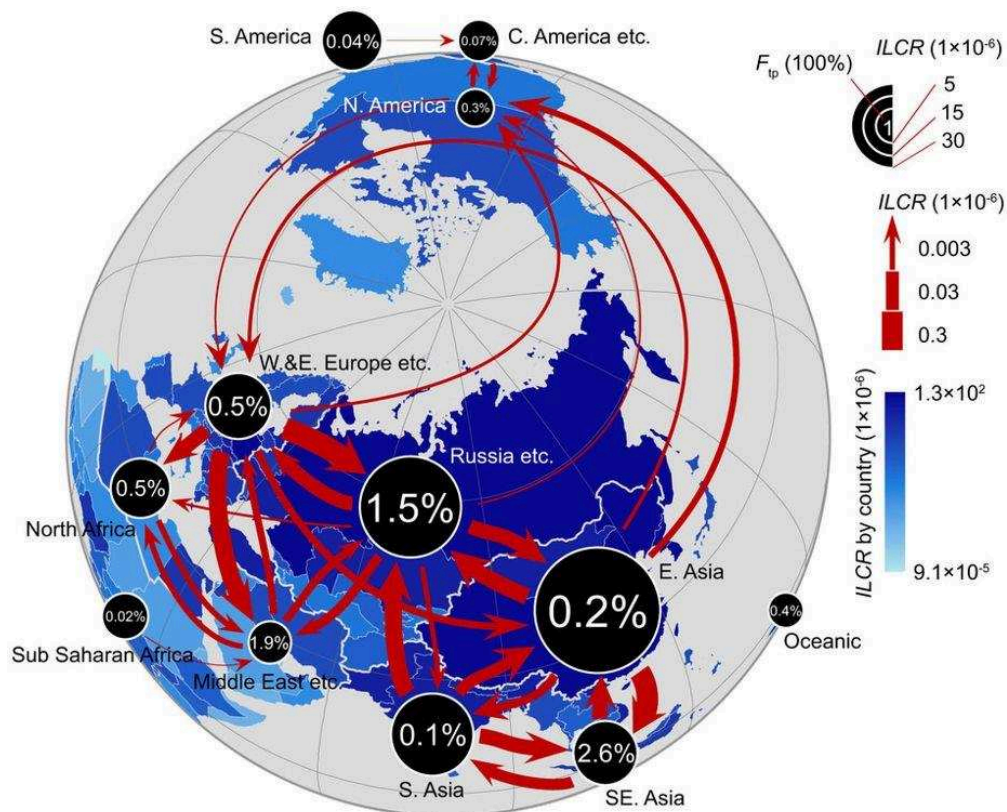


Figure 1 - 8 : Transport atmosphérique du BaP à l'échelle globale et le pourcentage de risque de cancer de la gorge associé aux apports de BaP provenant des régions voisines (ILCR : Incremental Lifetime Cancer Risk) modélisé par Shen et al., (2014)

Chapitre 1 : *Etat de l'art*

Tableau 1 - 3 : *Dépôts atmosphériques d'éléments traces (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni et Cr) et HAPs, en France et dans le monde*

Localisation			Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr		
			mg.m ⁻² .an ⁻¹							
France	Créteil	urbain	9	15	9	0,3	-	0,7	(Azimi et al., 2003)	
	Morvan	rural	4	16	3	0,3	-	0,6		
	Ile de France	Urbain (5 sites)	8	23	5	0,06	0,9	0,5	(Thévenot et al., 2007)	
	Marais Vernier (rural)	rural	-	3,0	0,14	0,009	0,36	-	(Connan et al., 2013)	
Europe	Espagne	urbain	6	34	1,8	0,04	0,7	4,0	(Puente et al., 2013)	
		rural	2	10	1,1	0,00	0,4	1,3		
		industriel	13	43	8,3	0,03	1,0	12,1		
		urbain (côtier)	4	63	1,6	0,04	0,5	1,7	(Fernández-Olmo et al., 2014)	
	Norvège	rural (1990)		0,7-17	0,2-6,8	0,03-0,2	0,1-2,6	0,4	(Berg et al., 1994)	
USA	Reston (Virginie)	péri-urbain (1998)	0,7	4,1	0,4	0,05	0,2	0,2	(Conko et al., 2004)	
Australie	Sydney	urbain	4-90	48-494	4-39	-	-	-	(Davis and Birch, 2011)	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques										
			μg.m ⁻² .an ⁻¹						ΣHAPs	
France	Paris	urbain			119			14	(Blanchard et al., 2007)	
	Créteil	urbain			153			13	(Azimi et al., 2005)	
	Le Havre	urbain			70			13	(Motelay-Massei et al., 2003)	
Europe	Orgeval	rural			157			13	(Gateuille et al., 2014a)	
	Allemagne	rural			200			17	(Gocht et al., 2007a)	
	Espagne	rural			14-189			16	(Foan et al., 2015)	
	Italie	industriel			667			15	(Argiriadis et al., 2014)	
	Angleterre	Semi-rural			402			12	(Gevao et al., 1998)	
USA		Urbain (1991)			1497			16	(Halsall et al., 1997)	
	Galveston Bay	Urbain côtier			130			17	(Park et al., 2001)	
	Miami	Urbain			365			17	(Lang et al., 2002)	
	Rhode Island	urbain			2257			16	(Schifman and Boving, 2015)	
		rural			73					

3.2. Sols

Les sols constituent un compartiment essentiel au développement des sociétés humaines et au fonctionnement des écosystèmes. Ils sont ainsi les récepteurs de nombreuses contaminations liées aux activités humaines, qui peuvent les atteindre par voie indirecte via les retombées atmosphériques ou par rejet directs (Bourrelier and Berthelin, 1998; Colin, 2000). Leur contamination a donc de nombreuses conséquences sur la santé humaine, animale et végétale (Senesil et al., 1999). Les tableaux 1 – 4 et 1 - 5 présentent une liste non exhaustive de niveaux de contamination de sols sélectionnés en fonction de leur localisation en contexte urbanisé. Comme pour les retombées atmosphériques, de nombreuses études montrent ainsi un gradient entre les zones rurales et urbaines, comme en région parisienne, où les niveaux de concentrations en Cu, Zn et Pb dans les sols présentent un facteur allant de 2 à 6 entre les zones urbaines et rurales (Tableau 1 – 4). Au sein même des zones urbaines, les niveaux de contamination varient, comme à la Nouvelle-Orléans ou à Pékin (Tableau 1 – 4), présentant des gradients de contamination entre le centre-ville et les zones péri-urbaines, liés au développement historique des villes. Aussi, le passé industriel de certaines villes comme Glasgow, Londres ou Chicago et les terrains d'anciennes fonderies dans le nord de la France à Douai, est responsable des niveaux extrêmes observés actuellement, atteignant plusieurs dizaines de mg.kg^{-1} de HAP et plusieurs centaines voire milliers de mg.kg^{-1} de Zn et Pb (Tableau 1 – 4). Néanmoins, l'interprétation des niveaux de contamination de sols doit prendre en compte le fond géochimique local, puisque certaines anomalies en éléments traces peuvent être d'origine naturelle et varier significativement dans une même région (Reimann and De Caritat, 2005).

A l'échelle mondiale, Nriagu and Pacyna (1988) ont distingué les déchets industriels comme la source majoritaire d'éléments traces dans les sols, notamment via les rejets de poussières provenant de la combustion charbon ainsi que les décharges de déchets divers. Si les rejets industriels ont diminué depuis 1980, de nouvelles sources ont fait leur apparition, en particulier le trafic routier qui s'avère être une source significative de HAP et éléments traces atteignant les sols par transport aérien et ruissellement sur les routes (Cal-Prieto et al., 2001; Clément et al., 2015; Gateuille et al., 2014; Werkenthin et al., 2014) (Figure 1 - 9). On observe ainsi une décroissance des concentrations en ET dans les sols avec l'accroissement de la distance à la route, dans des grandes métropoles (Londres ou Shanghai) mais aussi en zones rurales (Houdan) (Tableau 1 – 4).

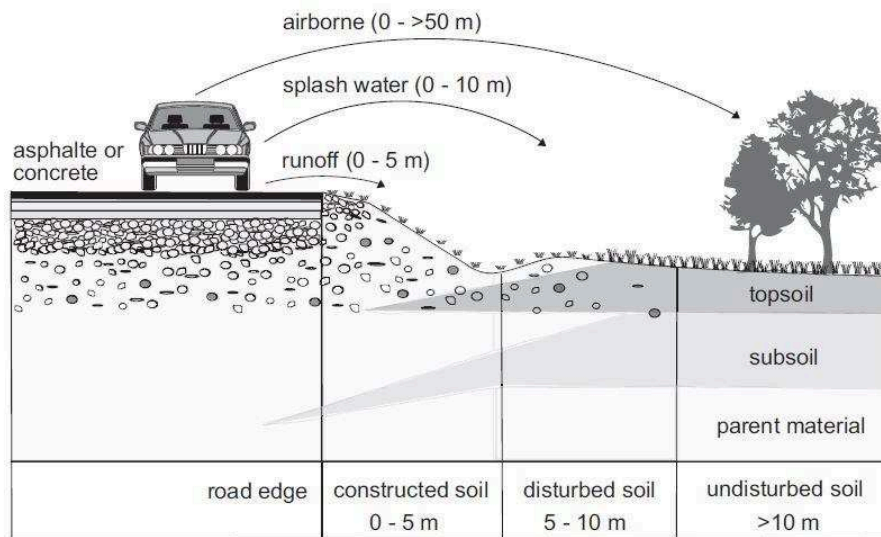


Figure 1 - 9 : *Contamination des sols par le trafic routier (d'après (Werkenthin et al., 2014))*

En milieu rural, de nombreuses sources de contamination directes liées aux pratiques agricoles ont été mises en évidence (Senesil et al., 1999; Thévenot et al., 2007). Ainsi, l'application de fertilisants et autres produits de l'agrochimie (Patinha et al., 2018), l'épandage des boues de station d'épuration (Blanchard et al., 2004), l'utilisation d'amendements d'origines diverses ou encore l'irrigation peuvent constituer des sources importantes de contaminants à une échelle locale. S'ajoutent également des sources indirectes provenant de l'industrie (métallurgies et incinération des déchets) via les retombées atmosphériques (Collett et al., 1998; Véron et al., 1999).

Les sols sont donc les témoins d'une multi-contamination historique et actuelle, particulièrement en milieu urbain, ce qui pose aujourd'hui des questions d'ordre sanitaire compte tenu du développement important de l'agriculture urbaine (Bechet et al., 2018; Cachada et al., 2012; Leitão et al., 2018).

Tableau 1 - 4 : Concentrations en éléments traces (Cu, Zn, Pb, Cd et Ni) de sols sous différentes occupations en France, Europe, Etats-Unis et Chine

Localisation	Type	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Référence	
		mg.kg ⁻¹							
France	Région parisienne	Urbain	28	103	210	0,4	19,2	51	(Gaspéri et al., 2018)
		Urbain	44	107	99	0,4	14,4	16,5	(Foti et al., 2017)
	Rural	15	65	17	0,3	11,5	15		
	Nantes	Urbain	42	86	61	2,1	30	33	(Bechet et al., 2018)
	Douai	Industriel (fonderie)	-	600	467	8,4	-	-	(Sterckeman et al., 2000)
Espagne	Estarreja	Urbain/industriel	28	59	35	0,3	9,0	15	(Cachada et al., 2012)
	Séville	Urbain	41	99	73	1,3	28,5	34	(Morillo et al., 2008)
Ecosse	Ayr	Urbain	40	170	100	-	25	20	(Bechet et al., 2018)
	Greenock	Urbain/industriel	290	950	1500	-	700	30	
	Glasgow	Urbain	52	179	161	-	33	37	(Rodrigues et al., 2009)
Portugal	Aveiro	Urbain	14	37	22	-	6	9	(Bechet et al., 2018)
	Lisbonne	Urbain	32	86	66	-	94	63	
USA	Nouvelle-Orléans	Urbain	32	373	656	3,6	10	3,4	(Mielke et al., 2004)
		Péri-urbain	5	33	12	1,6	5,5	1,0	
Sols en bordure de route									
France	Nantes	Bas-côté de route	63	669	212	0,6	-	63	(Legret and Pagotto, 2006)
	Houdan (50 km de Paris)	Bas-côté de route	173	338	364	1,6	-	43	
		5 m de la route	14	57	61	0,2	-	52	
Angleterre	Londres	Bas-côté de route	346	534	956	6	-	-	(Warren and Birch, 1987)
		100 m de la route	31	94	124	0,2	-	-	

Tableau 1 - 5 : Concentrations en HAPs (mg.kg-1) dans différents sols collectés en France et dans le monde

Hydrocarbures aromatiques polycycliques					
			mg.kg ⁻¹	ΣHAP	
France	Paris	urbain	55	13	(Gaspéri et al., 2018)
	Orgeval	rural	0,1 – 2,1		(Gateuille et al., 2014a)
	Rouen	urbain	2,3	14	(Motelay-Massei et al., 2004)
	Forêt de Brotonne (ouest Rouen)	rural	0,94		
Europe	Italie (Turin)	urbain	0,2 – 24	15	(Morillo et al., 2007)
	Slovénie (Ljubljana)	urbain	0,8		
	Ecosse (Glasgow)	Urbain/industriel	8,3		
	Norvège (Bergen)	Urbain/industriel	1,6		
	Angleterre (Londres)	Urbain/industriel	57		
Etats Unis	Chicago	Urbain/industriel	62	16	(Saltiene et al., 2002)
	Nouvelle-Orléans	Urbain	2,9		(Mielke et al., 2004)
		Péri-urbain	0,7		
	Miami	Résidentiel	1,5		
		Parc public	1,6		
		Bâtiments publics	2,0		
		Zone commerciale	2,4		
Chine	Pékin	Urbain	0,8 - 13	16	(Liu et al., 2010)
	Shanghai	Bas-côté de route	6,2		
		Zone commerciale	2,0		
		Parc public	2,1		
		Zone résidentielle	1,2		

3.3. Rivière

Les cours d'eau sont les récepteurs continentaux finaux de contaminants transitant dans le bassin versant. Leur dégradation liée à une contamination excessive a des conséquences désastreuses sur la faune, la flore et les populations locales.

Le fond géochimique des rivières est étroitement liée de la lithologie de chaque bassin (Meybeck, 1986; Mil-Homens et al., 2014). Ainsi, lorsque l'on évalue la contamination d'un cours d'eau, il est nécessaire d'intégrer les spécificités du fond géochimique local. Aujourd'hui, si l'observation d'une anomalie par rapport au fond géochimique peut être liée à des phénomènes naturels, la majorité des contaminations constatées s'avère le fruit d'activités anthropiques. De plus, l'affinité des contaminants (ET et HAP) pour la phase particulaire (Audry et al., 2004), fait des matières en suspension et des sédiments de rivière un point central de la gestion des pollutions aquatiques. Les dépôts sédimentaires sont alors les témoins de l'évolution sur plusieurs dizaines voire milliers d'années, des contaminations anthropiques ou naturelles des écosystèmes aquatiques. Des carottes sédimentaires ont donc permis d'identifier un pic maximal des contaminations dans les années 1960 pour de nombreuses régions de l'hémisphère Nord comme en France (Le Cloarec et al., 2011; Lorgeoux et al., 2016b; Meybeck et al., 2007), en Allemagne (Zachmann et al., 2013) ou encore aux Etats Unis (Santschi et al., 2001) et au Canada (Dreyer et al., 2005), pic de pollution lié à l'industrialisation massive, et aux rejets d'effluents industriels et urbains non traités. Cette ère industrielle est parfois décalée comme en Equateur, au Brésil ou à Taiwan, pour lesquels l'industrialisation a démarré respectivement à la fin des années 1950 (Bandowe et al., 2018), 1960 (Neves et al., 2018) et 1970 (Kuo et al., 2014).

La prise de conscience de cette pollution majeure a donné naissance à un cadre juridique pour la gestion des cours d'eau dans les années 1970, avec l'établissement de nombreuses lois, afin de réduire les rejets de contaminants et restaurer les milieux dégradés. Ces actions juridiques à l'échelle de l'Europe et ailleurs (Etats-Unis, Canada) ont permis de diminuer considérablement la contamination généralisée des cours d'eau. Dans le bassin de la Seine, les concentrations des sédiments en éléments traces (Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Cr et Ni) ont ainsi drastiquement diminué depuis 1970, suite à des changements de pratiques importants (gestion des effluents industriels et urbains, des sols agricoles, diminution de l'industrie du charbon, recyclage des métaux) (Ayrault et al., 2012; Lorgeoux et al., 2016b; Meybeck et al., 2007).

La réduction des rejets industriels et domestiques directs a considérablement amélioré la qualité des écosystèmes. Néanmoins, des sources de pollution diffuses persistent encore aujourd'hui dans les bassins les plus urbanisés limitant le retour à un état écologique acceptable (Tableau 1 – 6). Ces sources sont principalement liés au ruissellement sur les surfaces urbaines comme les toitures et les routes, entraînant avec elles des éléments traces et HAP, se retrouvant directement dans les cours d'eau (Estebe et al., 1998; Krein and Schorer, 2000). Les contaminants présents sur les surfaces urbaines proviennent du trafic routier (freins de voiture, usure de pneus, huiles de moteur et combustion des carburants ; Adachi and Tainosho, 2004; Adamiec et al., 2016; Clément et al., 2015), de la dégradation des surfaces elles-mêmes comme pour le cas des toitures en Zn en France par exemple (Gromaire-Mertz et al., 1999; Murakami et al., 2003; Witter et al., 2014), ou encore issus de dépôts industriels (Brown and Peake, 2006). La complexité des différentes sources de contaminants présents sur les surfaces urbaines (ici les parkings) puis transférés jusqu'à la rivière par ruissellement est illustrée par la Figure 1 - 10.

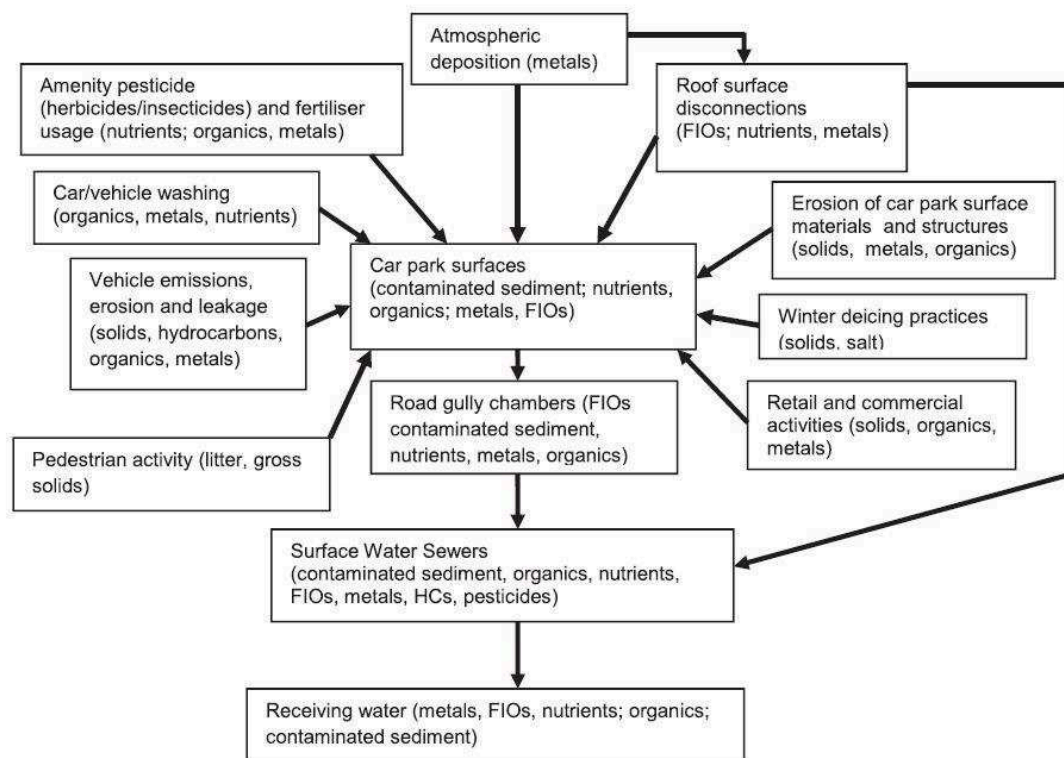


Figure 1 - 10 : Sources de contaminants issus des surfaces de parkings urbains d'après Revitt et al., (2014). FIO : faecal indicator organism.

Le transfert de ces contaminants par ruissellement est également conditionné par le type de réseau en place, et sa qualité. Dans le cas de réseaux séparatifs, les eaux pluviales collectées séparément des eaux usées peuvent être traitées par des installations spécifiques ou rejetées directement dans le cours d'eau, tandis que dans le cas des réseaux unitaires, les eaux pluviales

sont traitées par les stations d'épurations. La dégradation importante du réseau peut alors engendrer des pollutions imprévisibles, comme lors de mauvais branchements dans les réseaux séparatifs (Ellis and Butler, 2015; Revitt and Ellis, 2016) ou lors de débordements dans les réseaux unitaires (Gasperi et al., 2008; Launay et al., 2016), tous deux causant des rejets inopinés d'eaux usées.

En zone rurale, l'usage de pesticides (Patinha et al., 2018) et de fertilisants (Agbenin and Felix-Henningsen, 2001; Jiao et al., 2015) sont des sources importantes d'éléments traces. La dégradation des sols et des changements de pratique vers des cultures favorisant l'érosion, notamment les monocultures de céréales et oléo-protéagineux (Kosmas et al., 1997; Rekolainen et al., 2002; Yang and Rose, 2005) ainsi que la vigne ont pour conséquence un transfert accéléré des particules vers les rivières, détériorant les milieux (Shotyk et al., 1998; Stoate et al., 2001).

La complexité des apports de particules et des contaminants associés à l'échelle d'un bassin versant est illustrée par le modèle conceptuel de la Figure 1 - 11.

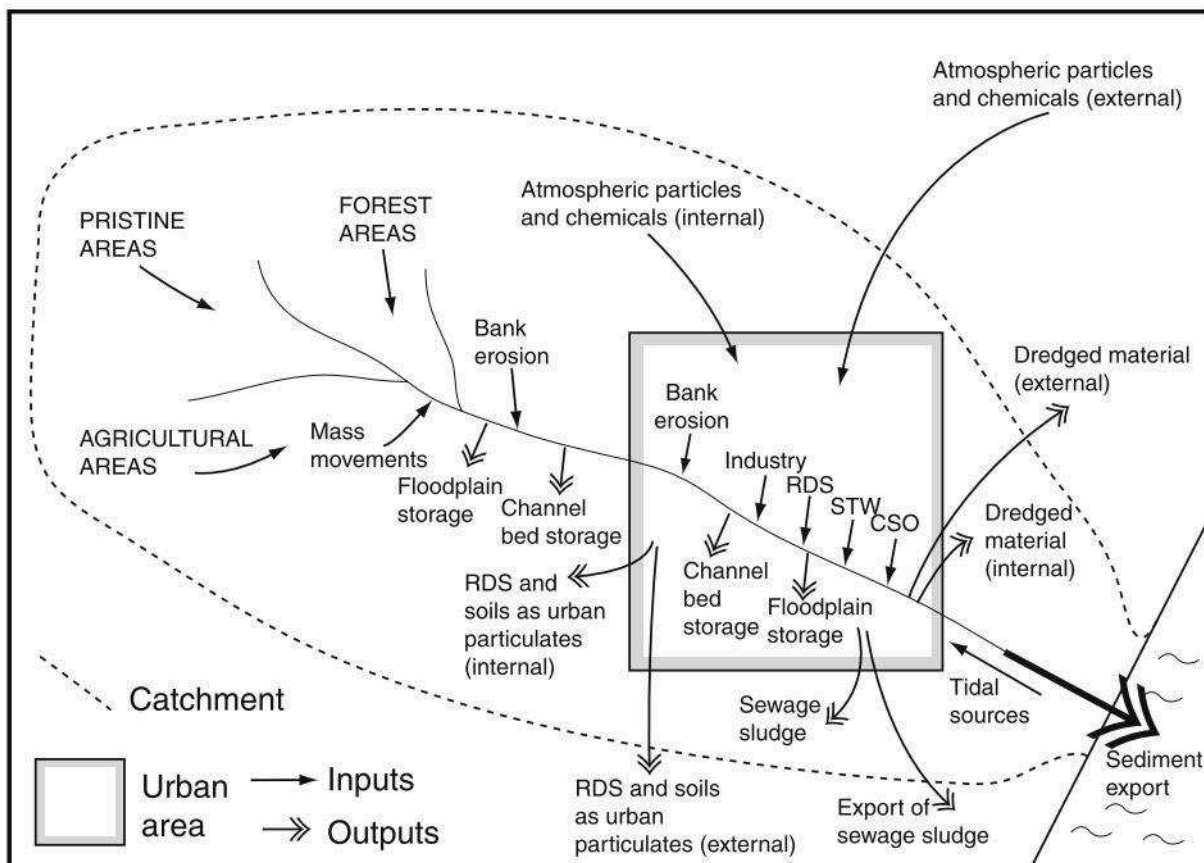


Figure 1 - 11 : Modèle conceptuel des flux de sédiments à l'échelle d'un bassin urbanisé par Taylor and Owens, (2009). (RDS : Road Deposited Sediments ; STW : Sewage Treatment Works ; CSO : Combined Sewage Overflow)

La multiplicité des sources actuelles de contaminants, l'historique des émissions et les dynamiques de transfert propres à chaque bassin versant expliquent les disparités mais également les ressemblances de niveaux de contaminations que l'on peut observer entre les rivières en France en Europe et dans le monde (Tableau 1 – 6). Dans le cas du Pb par exemple, les concentrations les plus fortes, supérieures aux moyennes européennes (Viers et al., 2008) sont mesurées pour la Seine, le Rhin et la rivière Charles à Boston, ces trois bassins versants étant sujets à une forte pression anthropique (urbaine et industrielle pour la Seine et la rivière Charles, histoire industrielle importante pour le Rhin). La même tendance s'observe pour les HAP, avec des concentrations supérieures pour la rivière Charles (jusqu'à 24 mg.kg^{-1}), la Seine et l'Elbe, tout comme les rivières industrielles comme l'Ammer en Allemagne ou l'Escaut en France. Néanmoins, l'appréciation des niveaux de contamination doit de plus tenir compte de la taille des cours d'eau et de leur surface drainée. Ainsi, les rivières inférieures à 1000 km de long impactées par des mégalo-poles (Seine, Elbe, rivière Charles) ou des sites industriels (Escaut, Rhin, Moselle, Ammer) présentent des concentrations supérieures aux grands fleuves comme le Mississippi ou le Fleuve Jaune, ces derniers possédant une capacité de dilution bien plus importante, c'est-à-dire un débit moyen très fort (18000 et $2600 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour le Mississippi et le Fleuve Jaune, contre 500 et $711 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour la Seine et l'Elbe), amoindrissant l'impact des apports anthropiques. L'ensemble du bassin, et son historique sont alors à considérer pour évaluer les pollutions actuelles des milieux aquatiques, et mettre en place les politiques de gestion adaptées.

Tableau 1 - 6 : Concentrations particulières en éléments traces et HAPs de rivières localisées en France et dans le monde

Localisation	Rivière	Longueur (km)	Type	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Référence	
				mg.kg ⁻¹							
France	Seine	777	Urbain	66	257	136	1,3	-	-	(Horowitz et al., 1999)	
	Rhône	812	Mixte/Urbain	51	188	47	0,6	48	0.8	(Ollivier et al., 2011)	
	Garonne	647	Urbain/Industriel	101	883	97	6,6	-	-	(Audry et al., 2004)	
	Moselle	560	Urbain/Industriel	121	361	76	0,9	54	120	(Le Meur et al., 2016)	
Allemagne	Elbe	1091	Urbain	63	473	82	-	22	-	(Baborowski et al., 2012)	
	Rhin	1233	Urbain/Industriel	65	231	117	3,2	45	82	(Gocht et al., 2001)	
	Lahn (affluent du Rhin)	246	Urbain	41	243	49	-	-	41	(Martin, 2012)	
Espagne	Ebre	928	Urbain/Industriel	22	84	16	0,3	14	36	(Roig et al., 2016)	
Etats Unis	Mississippi	3780	Urbain	21	93	26	0,5	41	-	(Horowitz, 2008)	
	Rivière Charles (Boston)	129	Urbain	92	649	327	3,7	28	92	(Chalmers et al., 2007)	
Chine	Moyenne de 5 rivières	>1000		39	141	69	-	50	84	(Zhang and Liu, 2002)	
	Amérique du Sud			59	184	76	-	46	79		
	Amérique du Nord			34	137	22	-	50	115		
	Asie (Russie)			145	300	35	-	123	260	(Viers et al., 2008)	
	Asie (Chine)			53	145	64	-	68	117		
	Afrique			53	130	46	-	78	130		
	Europe			172	346	71	-	66	164		
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques											
				mg.kg ⁻¹						Σ HAPs	
France	Seine	777	Urbain	5,8						16	(Ollivon et al., 1995)
	Rhône	812	Urbain	2,3						14	(Sicre et al., 2008)
	Garonne	647	Urbain/Industriel	1,4						17	(Budzinski et al., 1997)
	Moselle	560	Urbain/Industriel	4,5						16	(Le Meur et al., 2017)
Allemagne	Escaut	355	Urbain/Industriel	6,4 – 9,8						16	(Charriau et al., 2009)
	Elbe	1091	Urbain	4,7						16	(Heemken et al., 2000)
	Rhin	1233	Urbain/Industriel	3,6						12	(Gocht et al., 2001)
	Körsch	168	Urbain	4,6						15	(Schwientek et al., 2013)
	Ammer	185	Urbain/Industriel	8,7						16	(Y. Liu et al., 2013)
Italie	Tibre	405	Urbain	00,1 – 1,2						16	(Montuori et al., 2016)
Etats Unis	Charles River	129	Urbain	24,1						13	(Chalmers et al., 2007)
Canada	Mackenzie River	1738	Rural	2,1						16	(Yunker et al., 1991)
Chine	Pearl River	2200	Urbain	0,1 – 3,8						15	(Wang et al., 2007)
	Yellow River	4564	Urbain	0,05 – 0,15						13	(Li et al., 2006)

Historique des contaminations :

- Atmosphère et rivières : contaminations maximales dans les années 1960 liées aux activités industrielles, réductions depuis les années 1980
- Mais mémoire des sols et des rivières de la pollution historique : rémanence des contaminations

Sources de contamination :

- Sources majoritairement communes pour les HAPs et ET : industries, trafic routier, secteur résidentiel, combustion d'énergies fossiles, avec des contributions différentes pour les deux types des polluants
- Sources spécifiques : industrie de la métallurgie, secteur minier et engrais pour les ET
- Effet de proximité des sources : gradient rural – urbain des retombées atmosphériques et des concentrations dans les sols → impact de l'occupation des sols
- Pollutions diffuses aujourd'hui majoritaires (ruissellement sur les surfaces, érosion des sols...) après la réduction des rejets ponctuels (effluents industriels et urbains...) du fait de la mise en place de mesures environnementales

4. Evaluation des impacts et outils de traçage des sources de contamination et de la dynamique des particules

De par la complexité des relations entre les différents compartiments de la zone critique, différentes approches ont été développées afin de pouvoir identifier à la fois les impacts anthropiques, les sources de contaminants et leur comportement dans l'environnement ainsi que la dynamique et l'origine des particules dans le système. Dans le cas des ET, qui ont des sources naturelles, une « forte » concentration locale ne signifie pas forcément une contamination : il faut d'abord démontrer que leur présence dans l'environnement est due à une source anthropique.

4.1. Impacts et sources de contamination

4.1.1. Eléments traces

4.1.1.1. *Géochimie élémentaire et analyses statistiques*

Facteurs d'enrichissement : évaluation des impacts

Différentes approches ont été utilisées afin d'évaluer les impacts des activités anthropiques sur la contamination en ET de l'environnement. L'une des plus répandues utilise les facteurs d'enrichissement (notés EF, Enrichment Factor, Eq. 1-1), pour apprécier le niveau de contamination anthropique en comparant la concentration mesurée dans un échantillon avec le fond géochimique (Chester and Stoner, 1973):

$$EF = \frac{[TE]_{Ech}/[RE]_{Ech}}{[TE]_{fond\ géoch}/[RE]_{fond\ géoch}} \quad (1 - 1)$$

Où $[TE]_{Ech}$ et $[TE]_{fond\ géoch}$ sont les concentrations en éléments traces en $mg.kg^{-1}$ de l'échantillon et du fond géochimique, et $[RE]_{Ech}$ et $[RE]_{fond\ géoch}$ sont les concentrations respectives de l'échantillon et du fond géochimique en un élément de référence (RE) réputé immobile et géogène utilisé pour la normalisation des concentrations.

Cette normalisation à l'aide d'un élément de référence géogénique est nécessaire afin de s'affranchir d'un effet granulométrique, étant donné l'affinité importante des éléments traces pour les fractions les plus fines notamment argileuses. Si l'Al est généralement utilisé (Hirst,

1962), d'autres éléments conservatifs et présentant une faible production anthropique comme le Sc, le Fe, le Th ou encore Zr et Ti sont également utilisés (Blomqvist et al., 1992; Foucher et al., 2015; Grousset et al., 1995). Néanmoins, certains de ces éléments sont dépendant des conditions d'oxydo-réduction (Fe), ou peuvent être produits par activités anthropiques particulières (Al, Fe), ce qui peut fausser les interprétations qui découlent des EF et doivent donc être choisis avec précaution. Enfin, les valeurs du fond géochimique doivent être locales, puisque des variations significatives en éléments traces peuvent être liées à des processus naturels tels qu'une lithologie locale particulière entraînant des concentrations importantes en ET dans l'environnement non causées par des activités anthropiques (Reimann and De Caritat, 2005).

Plusieurs études démontrent donc l'impact des activités anthropiques sur l'environnement au travers des facteurs d'enrichissement dans le milieu aquatique (Dou et al., 2013; Grousset et al., 1995) et les sols (Fabietti et al., 2010; Szuszkiewicz et al., 2016). Toutefois certaines limites se posent quant à leur utilisation. En premier lieu, il est nécessaire d'avoir des valeurs de fond géochimique local afin d'intégrer des anomalies naturelles potentielles du site d'étude. De plus, l'utilisation des EF dans des zones reculées, comme en antarctique peut engendrer une surinterprétation des données, en considérant comme des apports anthropiques l'effet de certains processus biogéochimiques naturels sur l'abondance d'ET dans les milieux (Reimann and De Caritat, 2005).

Traçage des sources : rapport d'éléments et analyses statistiques

L'une des approches utilisant la géochimie élémentaire afin de tracer les sources de contaminations en ET fait intervenir des rapports de concentrations des éléments, caractéristiques de certaines activités anthropiques. Ainsi le rapport Cu/Sb a été proposé pour mettre en évidence des rejets provenant de l'usure des freins (Stechmann and Dannecker, 1990; Sternbeck et al., 2002), tandis que le rapport La/Ce dans les particules atmosphériques est spécifique des émissions de Lanthane provenant de raffineries, et V/Ni typique de la combustion de fioul (Moreno et al., 2010). Ces rapports particuliers permettent alors de tracer des sources ponctuelles.

Enfin, les informations apportées par la géochimie élémentaire sont souvent combinées à des analyses statistiques. Ces tests statistiques permettent ainsi d'analyser des bases de données contenant des résultats d'analyses géochimiques de nombreux échantillons afin d'en

faire ressortir des tendances générales. Parmi ces techniques, l'analyse en composantes principales (ACP) et la classification par ascendance hiérarchique (CAH) sont les plus utilisées et seront détaillées dans le chapitre matériel et méthodes. Elles sont appliquées dans la discrimination des sources de contamination majoritairement dans le milieu aquatique (Baborowski and Einax, 2016; Le Pape et al., 2012), et les sols (Fabiatti et al., 2010; Rodrigues et al., 2009). Des modèles plus élaborés comme la factorisation par matrices positives (Positive Matrix Factorisation, PMF) sont également utilisés afin de déterminer des contributions de différentes sources pour des échantillons donnés, à partir de profils de concentrations en ET caractéristiques de chaque source. Ce modèle est particulièrement utilisé pour les contaminations atmosphériques (Fernández-Olmo et al., 2014; Moreno et al., 2008; Poulakis et al., 2015). Si ces outils statistiques s'avèrent puissants, ils restent des outils mathématiques, dont la fiabilité réside tout d'abord dans la quantité et la qualité des données. Ainsi, des échantillons présentant des concentrations extrêmes peuvent parfois biaiser les résultats obtenus, et un faible nombre d'échantillons peut diminuer la robustesse du test statistique. Enfin, les analyses statistiques ne tiennent pas compte du type d'élément considéré et donc de son comportement dans l'environnement. Ainsi l'interprétation des résultats doit toujours être critique et intégrer des éléments de contexte et du recul sur les données.

4.1.1.2. Isotopie du plomb

Parmi les approches de traçage des sources d'ET, l'utilisation des isotopes stables s'est avérée l'une des plus performantes depuis les années 1970. La composition isotopique d'un élément trace peut ainsi renseigner sur sa source, si elle est caractéristique de son origine et se conserve lors de son transfert spatial et temporel, ou correspondre à un processus spécifique impliquant un fractionnement isotopique de l'élément modifiant alors sa signature (Wiederhold, 2015). Les isotopes des métaux ont été majoritairement étudiés afin de tracer les sources (Chen et al., 2009; Juillot et al., 2011; Ratié et al., 2016), mais aussi les processus affectant leur fractionnement isotopique (Mathur et al., 2014; Moynier et al., 2009; Ratié et al., 2018), ce qui limite parfois leur utilisation en tant qu'indicateur de source. Le plomb, à l'inverse, présente une distribution de ses quatre isotopes stables (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) caractéristique de sa source et indépendante des processus de transport dans l'environnement. C'est pourquoi il est utilisé dans de nombreuses études en particulier en milieu anthropique. En Australie, la signature isotopique du plomb retrouvée dans le sang des enfants du village voisin de la mine

de Broken Hill a ainsi pu être comparée à celle observée dans le minerai (Figure 1 - 12 ; Gulson et al., 1994), démontrant l'influence de la mine sur les populations locales.

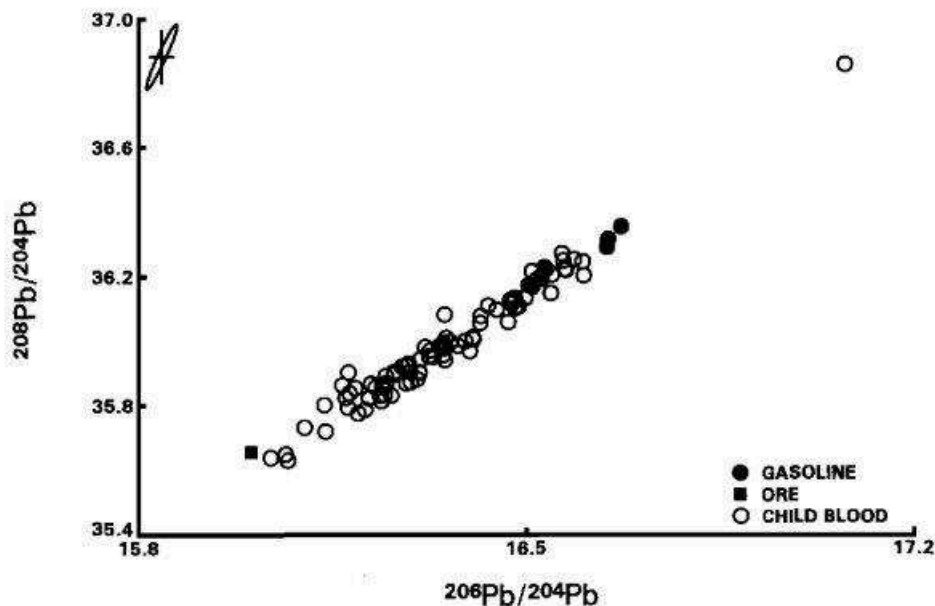


Figure 1 - 12 : Signatures isotopiques du plomb du minerai de la mine de Broken Hill, du plomb de l'essence et du Pb présent dans le sang des enfants de la région (Gulson et al., 1994)

Les propriétés de conservation de la signature isotopique du Pb ont ainsi été utilisées pour tracer les sources de Pb dans l'environnement (Komárek et al., 2008), notamment dans l'atmosphère (Erel et al., 1997; Veron et al., 1992), ou les milieux aquatiques (Elbaz-Poulichet et al., 1986; Lottermoser, 1998; F. Monna et al., 1995). Les activités émettrices de Pb comme le trafic routier, l'industrie (Mukal et al., 1993), les réseaux de canalisations en Pb, ou les peintures (Sugden et al., 1993) ont ainsi pu être caractérisées par leurs signatures locales différentes. En France, la contamination en plomb a pu être majoritairement attribuée aux additifs plombés contenus dans l'essence dans les années 1980-90 (Ayrault et al., 2012; Fernandez et al., 2008; Le Cloarec et al., 2011), ainsi qu'aux émissions industrielles (Carignan et al., 2005; Widory et al., 2004). Les conséquences de l'interdiction des essences plombées depuis les années 2000 se sont rapidement observées par l'évolution des signatures isotopiques du Pb s'éloignant progressivement des valeurs de l'essence pour tendre, suivant les contextes, vers les valeurs des signatures industrielles ou naturelles (Ayrault et al., 2014).

Néanmoins, avec la multiplication des sources de Pb et du recyclage des métaux, en particulier en milieu urbain, l'émergence d'une signature dite « urbaine » (Ayrault et al., 2012; Monna et al., 1997) rend l'identification précise des sources de Pb dans l'environnement complexe.

4.1.2. Traçage des HAP

4.1.2.1. *Rapports de HAP et nouvelles molécules*

Le traçage de l'origine des HAP, majoritairement produits par les activités anthropiques, retrouvés dans l'environnement s'est principalement développé autour des rapports moléculaires, considérés comme traceurs de la source de ces composés (Ravindra et al., 2008; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Leur utilisation est basée sur l'abondance de certains composés, dont la présence est caractéristique de leur source d'émission, généralement distinguée entre la combustion de biomasse (bois, charbon), la combustion de pétrole (trafic routier) ou le pétrole brut. Ces rapports, impliquant principalement les HAP de 4 à 6 cycles, ont ainsi été appliqués pour tracer les sources de HAP retrouvés dans les sédiments (Yunker et al., 2002), les particules atmosphériques (Ravindra et al., 2006) ou encore les sols (Wang et al., 2017). Le Tableau 1 – 7 présente quelques-uns des rapports utilisés dans le traçage des sources de HAPs pour des sédiments ou des particules atmosphériques.

Tableau 1 - 7 : Ratios moléculaires fréquemment utilisés dans la littérature afin de distinguer les sources de HAPs

Ratio	Pétrogénique	Combustion de pétrole	Pyrolytique	Référence
Phe/(Phe + Ant)	>0,9	-	<0,9	
Flh/(Flh + Py)	<0,4	0,4 – 0,5	>0,5	(Liu et al., 2013; Ravindra et al., 2008; Yunker et al., 2002)
BaA/(BaA + Chry)	<0,2	0,2 – 0,35	>0,35	
IndP/(IndP + BghiP)	<0,2	0,2 – 0,5	>0,5	

Néanmoins, cette approche pose l'hypothèse préalable de la conservation de la composition en HAP, et par conséquent des rapports, lors du transfert de ces composés dans l'environnement. Or, de nombreuses études semblent montrer une modification de ces rapports par différents processus entrant en jeu comme l'oxydation, la biodégradation ou la séquestration dans les sols (Biache et al., 2014; Kim et al., 2009) ou encore les réactions d'oxydation

chimique et de photo-oxydation ayant lieu dans l'atmosphère (Katsoyiannis and Breivik, 2014; Zhang et al., 2005).

Depuis quelques années, de nouvelles molécules attirent l'attention, comme le pérylène, caractérisant les apports naturels, en particulier par la matière organique notamment dans les (Hu et al., 2014; Kuo et al., 2014; Marynowski et al., 2013). Les HAP alkylés ou les composés dérivés des HAP comme les oxy et nitro-HAP sont également des molécules dont la mesure se développe, au vu de leur dangerosité et mutagénicité (Umbuzeiro et al., 2008). Les oxy et nitro-HAP, issus notamment de la combustion de diesel et biodiesel, sont utilisés en milieu urbain comme traceurs de sources anthropiques comme le trafic routier (Anyanwu and Semple, 2015; Karavalakis et al., 2010; Keyte et al., 2016). La principale limite de cette technique est liée aux analyses coûteuses de ces composés, encore peu répandues.

4.1.2.2. Les analyses statistiques

Tout comme pour les ET, des analyses statistiques sont également utilisées afin de discriminer les sources de HAP, et leur comportement dans l'environnement. Ainsi, les analyses statistiques descriptives comme les ACP sont répandues afin d'identifier des tendances dans les données (Motelay-Massei et al., 2003), et généralement associées à une régression linéaire multiple (MLR) afin de déterminer les profils de sources d'HAP (Harrison et al., 1996; Kim et al., 2016; Mauad et al., 2015). L'un des modèles les plus utilisés est la Factorisation par matrices positives (PMF) dont l'application permet de générer des profils de sources de HAP théoriques, associé à leurs contributions respectives aux échantillons. Ce modèle développé par Paatero and Tapper (1994), est disponible sous forme de logiciel en libre accès auprès de l'agence environnementale américaine (US – EPA). Il a été appliqué sur de nombreuses matrices environnementales, en premier lieu les particules atmosphériques (Chen et al., 2016; Golly, 2014; Piot, 2012), les sédiments (Cai et al., 2017; Xu et al., 2016) ou encore les sols (Liu et al., 2016; Wang et al., 2013). Tout comme pour les ET, ces techniques statistiques, bien qu'adaptées pour les problématiques environnementales (en particulier la PMF), sont dépendantes du jeu de données, et doivent donc être interprétées de manière critique.

4.2. Sources de particules et dynamique

4.2.1. Origine des radionucléides et utilisation

Le traçage des particules et notamment des matières en suspension (MES) afin d'en déterminer les sources et la dynamique s'est particulièrement développé depuis les années 1990, principalement dans des contextes d'érosion agricole (Dominik et al., 1987; Evrard et al., 2011; Matisoff et al., 2002).

Ces techniques de traçage des particules utilisent certains radionucléides notamment le ^7Be , le ^{210}Pb ou le ^{137}Cs . La formation du ^7Be et du ^{210}Pb est liée à des phénomènes naturels, tandis que le ^{137}Cs est caractéristique des essais nucléaires. Le ^7Be , est d'origine cosmogénique, et est issu de la spallation d'atomes de carbone, azote ou oxygène dans la troposphère sous l'effet du rayonnement cosmique (Lal et al., 1958; Papastefanou and Ioannidou, 1995). Il s'associe alors avec les aérosols puis s'adsorbe sur particules de sol de manière durable lors de leur dépôt par les pluies (Olsen et al., 1985; Taylor et al., 2012; Wallbrink and Murray, 1994) et est mesurable pendant une durée réduite compte tenu de son temps de demi-vie de 53.2 jours. Le ^{210}Pb est lui produit au cours de la désintégration de l'uranium 238 en radon 222 dont une partie s'échappe alors du sol sous forme gazeuse. Une fois dans l'atmosphère, il va alors subir de courtes désintégrations successives engendrant le ^{210}Pb ayant une demi-vie de 22,3 ans (Matisoff, 2014; Olsen et al., 1985). Celui-ci va ensuite s'adsorber sur les particules comme le ^7Be via les précipitations (Mabit et al., 2008; Matisoff et al., 2005), et se retrouver en excès par rapport au ^{210}Pb déjà présent dans les sols. Par différence, la fraction de ^{210}Pb provenant des retombées atmosphériques est calculée, et nommée $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. Enfin, le ^{137}Cs , contrairement au ^7Be et ^{210}Pb , a été produit artificiellement lors des essais nucléaires débutant en 1945, atteignant leur maximum en 1963, ainsi qu'au cours des accidents nucléaires de Tchernobyl et Fukushima. Une fois déposé au sol via les retombées atmosphériques, le ^{137}Cs est alors adsorbé sur les particules, marquant alors la surface des sols. Il est aujourd'hui largement utilisé comme traceur de particules, notamment pour tracer l'érosion de surface (He and Walling, 1996; Wallbrink and Murray, 1993; Walling and Quine, 1991).

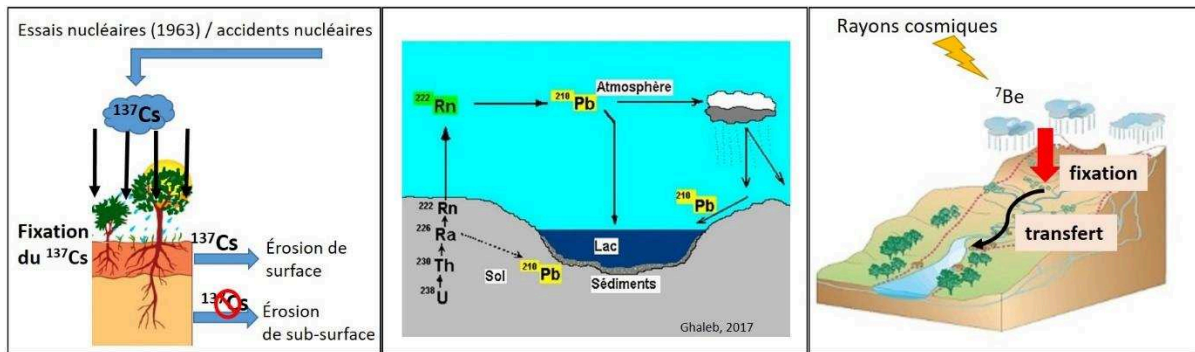


Figure 1 - 13 : Origine et dynamique du ^{137}Cs , ^{210}Pb (d'après Ghaleb and Falguères, (2017)) et ^7Be

Ces trois radionucléides ont été utilisés de manière séparée comme pour le ^7Be (Blake et al., 1999; Feng et al., 1999), afin d'observer la redistribution des particules au sein d'une parcelle agricole ou d'un bassin, mais également de manière couplée. Ainsi plusieurs études font appel à une association de deux radionucléides, notamment ^{137}Cs et ^7Be ou ^{137}Cs et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ afin de tracer l'origine et la redistribution des sédiments dans un réseau hydrographique, en comparant les mesures faites dans les sédiments et celles des sols sources (Evrard et al., 2011; Foucher et al., 2015; Motha et al., 2002). Le rapport $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ est majoritairement utilisé pour observer la dynamique des particules à court terme et leur temps de résidence (Saari et al., 2010; Salant et al., 2006), car il est inversement proportionnel à la durée de résidence des particules dans l'hydrosystème, permettant alors de déduire une proportion de particules récemment érodées (Evrard et al., 2010; Matisoff et al., 2005). Certaines études ont également intégré les radionucléides au sein de mélange impliquant plusieurs paramètres afin d'évaluer la contribution de différentes sources au flux de particules en rivière (Collins and Walling, 2002; Evrard et al., 2016; Le Cloarec et al., 2007; Le Gall et al., 2017a).

Certaines limites ont néanmoins été soulevées lors de l'utilisation de ces traceurs. Ainsi l'un des principaux biais possibles dans l'utilisation des radionucléides concerne l'effet granulométrique. En effet, plusieurs études ont mis en avant l'affinité particulière des radionucléides pour la fraction fine ($<63 \mu\text{m}$), en raison de leur grande surface spécifique et la présence de sites de fixation des cations sur ces particules de nature principalement argileuse (Blake et al., 2009; Davies and Shaw, 1993; He and Walling, 1996). Si leur sorption durable sur les particules en fait de bons traceurs, l'affinité pour la fraction fine pose la question d'une correction de l'effet granulométrique afin de pouvoir comparer les sources de particules et les sédiments récoltés. Dans ce contexte, des précautions comme le tamisage à $63 \mu\text{m}$ ou à $2 \mu\text{m}$ sont prises afin de rapprocher les sources du matériel des MES du point de vue granulométrique

(Collins et al., 1997; Wallbrink et al., 1998). Des facteurs correctifs utilisant la surface spécifique d'adsorption (SSA) (Russell et al., 2001; Walling, 2005), ou encore le thorium (Foucher et al., 2015; Sakaguchi et al., 2006) ont été développés notamment dans le cas de différences significatives d'activités liées à la granulométrie entre les échantillons (e.g. MES) et avec les matériaux sources (e.g. sols). En effet, la présence de particules plus grossières ne fixant pas ou peu les radionucléides conduit à la dilution des activités mesurées pour ces échantillons (Figure 1 - 14). Néanmoins, Smith and Blake (2014) ont démontré que l'utilisation systématique de corrections par la surface spécifique peut entraîner une sur-correction de la dilution par les particules grossières, modifiant considérablement les tendances observées avec les valeurs brutes. Ainsi, la prise en compte d'une correction ou non doit se faire en fonction du jeu de données.

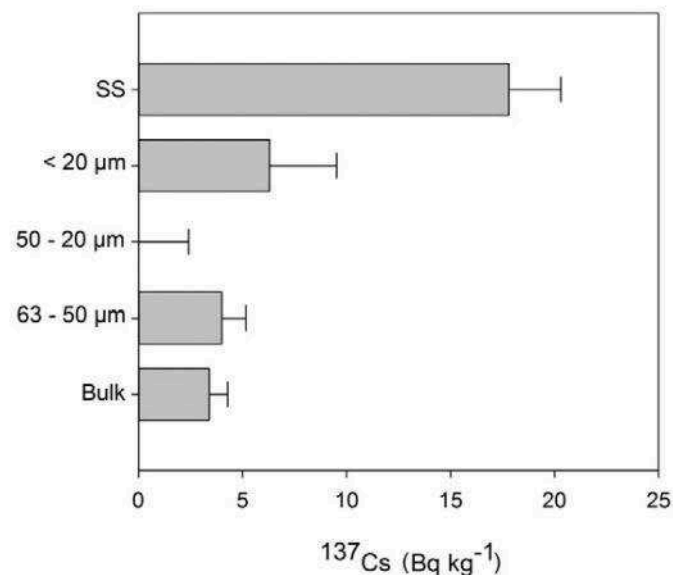


Figure 1 - 14 : Enrichissement en ^{137}Cs des différentes fractions du sol source et des MES d'après Foucher et al., (2015)

Outre l'effet granulométrique, la définition même des sources de particules peut s'avérer complexe. En effet, dans le cas de l'utilisation du ratio $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, la remobilisation de particules, initialement marquées en ^7Be mais ayant été stockées durant plusieurs mois dans le cours d'eau et donc appauvries en ^7Be , pourrait constituer un apport important de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ engendrant une sous-estimation de la fraction de particules récemment érodées. De plus, le marquage des particules de sol en ^7Be et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ lors d'événements pluvieux est spatialement

homogène mais varie au cours du temps et avec l'intensité de la pluie (Gourdin et al., 2014; Mabit et al., 2008), ce qui peut rendre parfois difficile la comparaison des valeurs absolues en ^7Be pour des périodes éloignées. De la même manière, le ^{137}Cs est généralement utilisé pour distinguer les particules venant de l'érosion de la surface des sols, de celles provenant de la sub-surface (i.e. ne contenant pas de ^{137}Cs), souvent associées à l'érosion des berges ou de ravines. L'utilisation simultanée de plusieurs radionucléides permet alors de pallier les limites propres à chacun et d'identifier de manière plus fiable les sources de particules et estimer leur contribution.

Identification des sources de contamination :

- Isotopie du plomb : signature spécifique à la source de pollution et conservée lors du transfert
- Composition en HAP : spécifique des sources mais influencée par les processus ayant lieu lors des transferts

Dynamique des particules :

- ^7Be et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ marquant les particules de sols via la pluie : chronomètres du transfert des particules (temps de résidence des particules suivant leur activité en $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ inversement proportionnelle à leur temps de transfert de la source à la rivière)
- ^{137}Cs marqueur de la surface des sols lors des retombées radioactives des essais nucléaires des années 1960 : trace majoritairement l'origine des particules (surface : particules marquées en ^{137}Cs ; ou sub-surface : berges, sol sous les horizons O ou L, appauvries en ^{137}Cs)

5. Les études multi-approches, multi-contaminants et à l'échelle de la zone critique

La complexité des sources et des transferts d'ET et de HAP au sein de la zone critique est ainsi illustrée par la Figure 1 - 15.

Peu d'études se sont intéressées à l'ensemble des compartiments de la zone critique, la majorité se focalisant sur un compartiment particulier : l'atmosphère (Azimi et al., 2003; Garban et al., 2002), le sol (Morillo et al., 2007; Tóth et al., 2016) ou la rivière (Blanchard et al., 2007; Meybeck et al., 2007). Les études qui se sont intéressées au transfert entre les compartiments ont généralement été réalisées dans un contexte spécifique, comme au sein de bassins très urbanisés (Gromaire-Mertz et al., 1999; Sabin et al., 2005; Van Metre and Mahler, 2003) ou au contraire très ruraux (Gateuille et al., 2014a; Gocht et al., 2007b; Van Metre et al., 2008). Si des bilans de sources et de transferts de certains contaminants ont déjà été faits à grande échelle comme dans le bassin de la Seine par Thévenot et al. (2007), ils n'intègrent pas les variations spatiales et temporelles plus fines de la dynamique des contaminants.

De plus, dans la majorité des études, les contaminants organiques comme les HAP et les inorganiques (ET) sont investigués de manière séparée, et peu comparent ainsi la dynamique de ces deux familles de contaminants (Azimi et al., 2005; Rose and Rippey, 2002). Enfin, d'un point de vue plus technique, très peu d'études ont couplé différentes approches de traçage notamment en associant les radionucléides afin de tracer les particules, à la géochimie isotopique (Le Gall et al., 2017a) ou les rapports de HAP (Gateuille et al., 2014b) permettant de tracer les sources de contaminants.

Ainsi, la présente étude vise donc à comprendre les dynamiques et les sources à la fois de deux familles de contaminants (HAP et ET) grâce aux outils de traçage présentés précédemment, ainsi que d'étudier la dynamique des particules avec les radionucléides, à l'échelle d'un bassin versant intégrant un contraste entre l'urbain et le rural. L'étude des différents compartiments de la zone critique (atmosphère – sol – rivière) a enfin pour objectif la détermination du cycle de ces contaminants et de leur comportement au sein du système dans son ensemble.

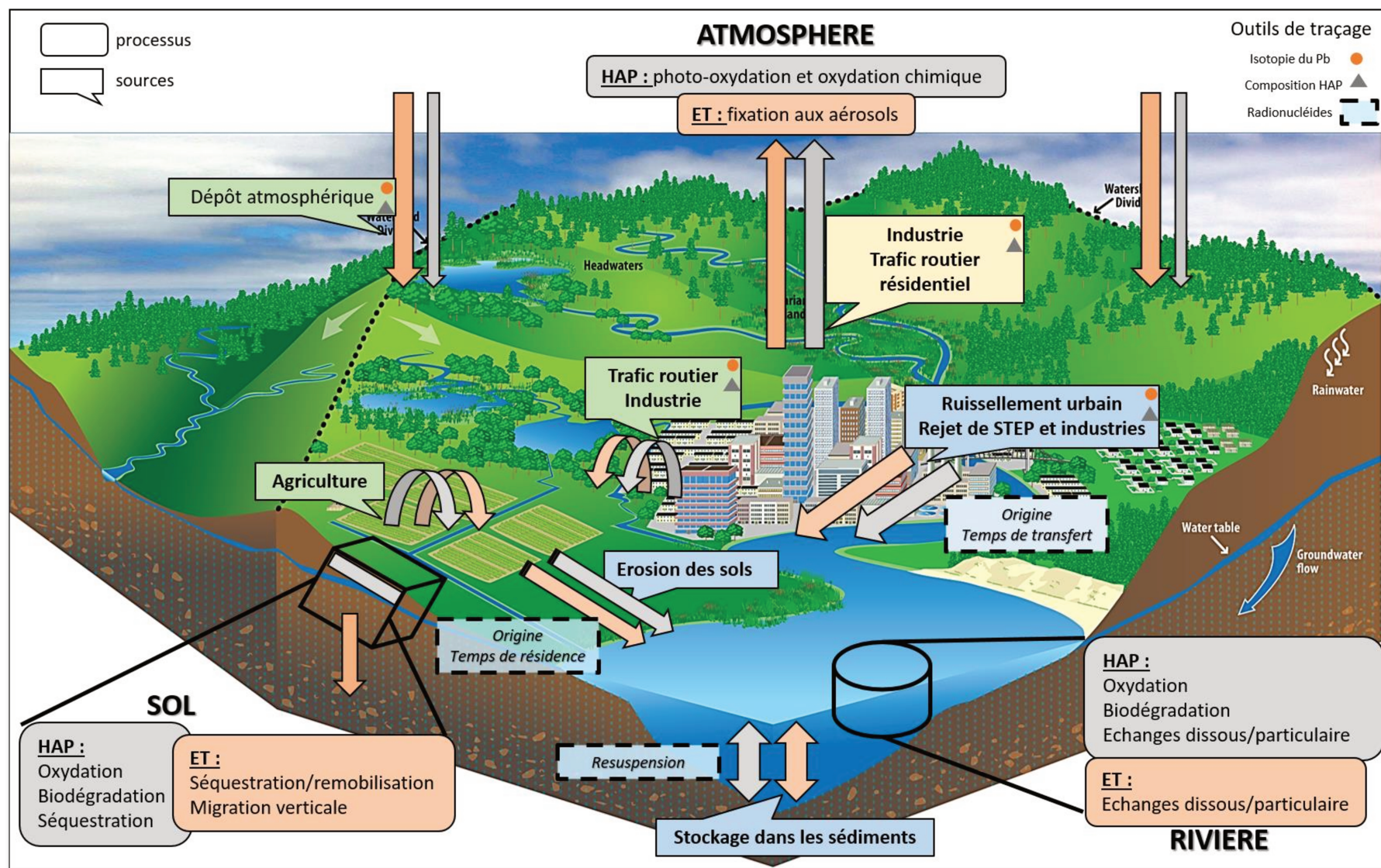


Figure 1 - 15 : Schéma bilan du transfert des contaminants (ET et HAP) dans un bassin versant contrasté et utilisation des différents traceur

CHAPITRE 2

Matériel et méthodes

1. Site d'étude : le bassin versant de l'Orge

1.1. Localisation et principales caractéristiques

Le bassin versant de l'Orge, d'une surface de 950 km², est situé en amont de la Seine, au sud-ouest de l'agglomération parisienne et s'étend sur deux départements : l'Essonne et les Yvelines. L'Orge est un affluent de la Seine qui prend sa source à Saint Martin de Bréthencourt dans le département des Yvelines (78) et poursuit sa course en Essonne (91) avant de se jeter dans la Seine au niveau de Viry-Châtillon (Figure 2 - 1). L'affluent principal de la rive gauche de l'Orge est la Rémarde drainant les terres de la forêt de Rambouillet en amont du bassin et le plateau de Limours avant de rejoindre l'Orge juste avant la commune d'Egly. En continuant vers l'aval, la Sallemouille et le Mort Ru, deux affluents minoritaires de la rive gauche alimentent l'Orge. Enfin l'Yvette, affluent majoritaire de l'Orge drainant le nord du bassin et le parc naturel de la Vallée de Chevreuse, rejoint l'Orge à Epinay-sur-Orge juste avant la confluence de cette dernière avec la Seine. Sur la rive droite, l'affluent majeur est la Renarde, qui draine le sud du bassin, suivi par la Bretonnière, Le Blutin et Le Ru de Fleury, affluents mineurs de l'aval du bassin. Chacun des sous-bassins d'Egly et d'Yvette couvrent respectivement 480 et 179 km² soit 50 % et 19 % du bassin de l'Orge.

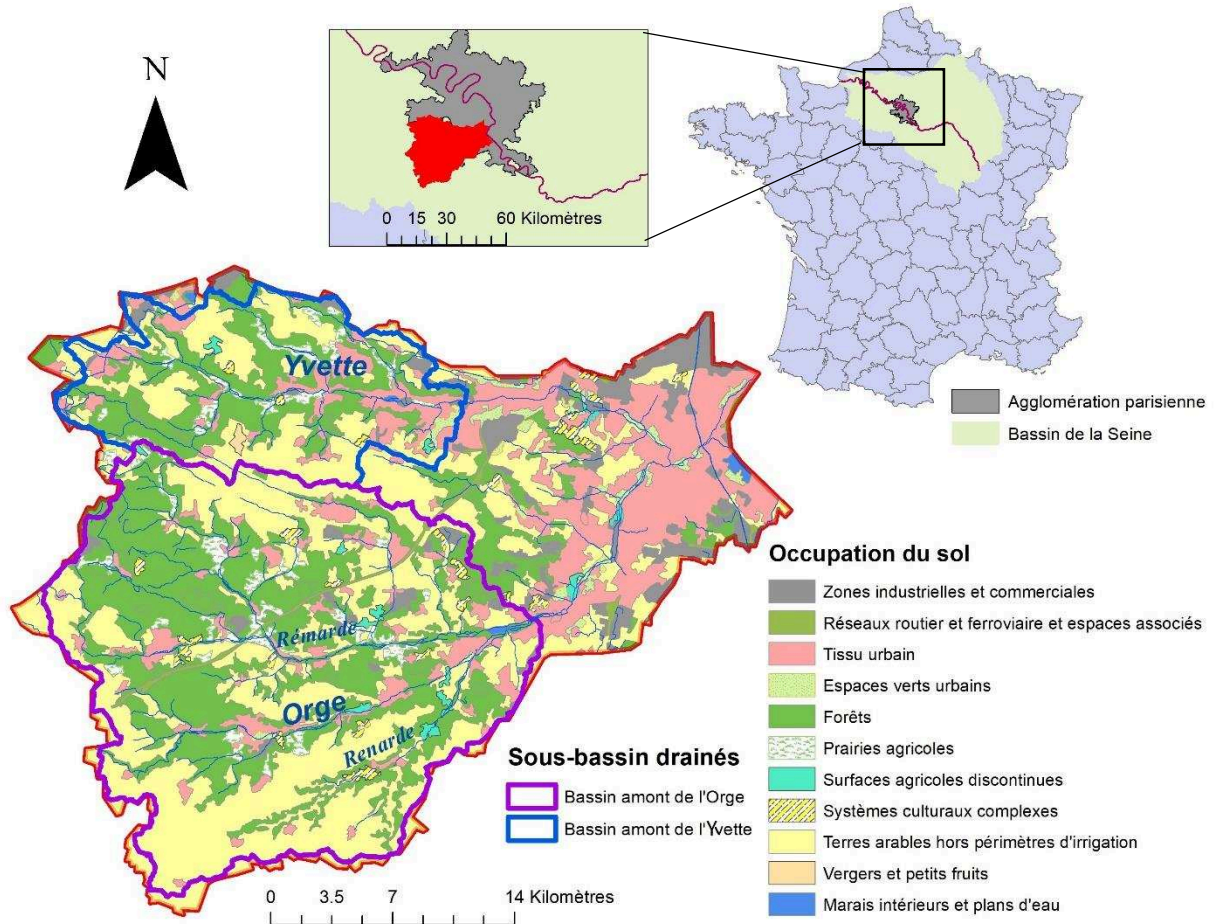


Figure 2 - 1 : Le bassin versant de l'Orge au sein de l'agglomération parisienne, ses occupations des sols (source : Corine Land Cover, 2012) et les sous-bassins versants drainés en amont de l'Orge et de l'Yvette

Le bassin versant de l'Orge se caractérise par une importante diversité d'occupation des sols sur son territoire avec, en amont, une couverture majoritairement composée de forêts et de terres agricoles et, en aval, un développement des zones urbaines. Cette diversité d'occupation des sols traduit une urbanisation rapide le long des 50 kilomètres de la rivière Orge, qui a démarré au début du 19^{ème} siècle et se poursuit aujourd'hui.

En effet, autrefois occupée principalement par des meuniers, la vallée de l'Orge s'est fortement industrialisée et urbanisée dans la région d'Athis-Mons, en aval, au début du 20^{ème} siècle. A la fin de la guerre, l'affluence de la population a entraîné une urbanisation chaotique composée de « logements défectueux » ne bénéficiant pas de système de collecte des eaux usées, polluant alors massivement la rivière dans les années 1920. Ce constat alarmant a engendré la mise en place de programmes de gestion des eaux en 1930 et le début de la construction de la station d'épuration d'Achères (Fromon and Zuindeau, 2000). L'évolution de la population des principales communes traversées par l'Orge et l'Yvette (Tableau 2 - 1) montre bien

l'urbanisation intense depuis les années 1930 en aval du bassin (Orsay, Viry-Châtillon notamment), et celle plus tardive dans la zone amont plus tournée vers l'agriculture

Tableau 2 - 1 : Evolution de la population des communes de Dourdan, Egly, Orsay et Viry-Châtillon (d'amont en aval du bassin) depuis 1900

Recensement (hab.)	Dourdan	Egly	Orsay	Viry-Châtillon
Cours d'eau	Orge	Orge	Yvette	Orge
Superficie (km²)	30	4	8	6
1901	3184	315	1904	1540
1931	3299	461	3749	8442
1962	4293	692	9344	23598
1990	9555	4774	14863	30580
2015	10673	5590	16530	30831

Aujourd'hui, la population globale du bassin versant s'élève à 763 200 habitants avec une forte différence de densité de population entre l'amont et l'aval. Dans les communes en amont comme à Dourdan, elle est de 300 habitants au km² tandis qu'à l'aval, la population atteint une densité de 5000 habitants au km² dans les communes jouxtant la confluence avec la Seine, concentrant ainsi 90 % de la population pour 47 % du territoire (Syndicat de l'Orge, 2013).

En 2012, les zones urbaines couvraient ainsi 29 % de la surface du bassin, les territoires forestiers 26 % et les surfaces agricoles 40 % (SAGE Orge-Yvette, 2011), avec des disparités entre les parties amont et aval du bassin. Ainsi, selon les données d'occupation des sols répertoriés en 2012 (Corine Land Cover), l'amont du bassin versant de l'Orge intégrant la Rémarde et la Renarde présentait une proportion de 11% de surfaces urbaines contre 49 % de terres agricoles et 40% de forêts. Le sous-bassin de l'Yvette lui est intermédiaire avec 20 % de surfaces urbaines par rapport aux forêts (38%) et aux terres agricoles (42%). Enfin l'Orge aval concentre 56% de surfaces urbaines contre 33% de terres agricoles et 12% de forêts. Les productions agricoles sont majoritairement des grandes cultures de céréales et oléoprotéagineux qui composent presque 90% de la production totale en 2000, le reste se partageant entre les surfaces fourragères et les légumineuses (SAGE Orge-Yvette, 2011).

L'urbanisation historique de ce bassin, ajoutée à sa faible superficie, gérable en terme d'échantillonnage, ont motivé le choix de ce bassin pour la thèse de doctorat de Pierre La Pape (2009 – 2012) et pour cette étude.

1.2. Pédologie, géologie et hydrogéologie

1.2.1. Pédologie

Le bassin versant de l'Orge présente majoritairement des sols dits « lessivés » de type Luvisols et Neoluvisols relativement fertiles pour l'agriculture ainsi que des Planosols caractérisés par un lessivage latéral en bordure de plateau notamment, lié à des processus de réduction mobilisant des éléments sous forme dissoute (Fe, Mn), et un transfert particulaire dû à l'engorgement des horizons supérieurs (Figure 2 - 2). Quelques Calciosols sont présents dans la partie sud du bassin, et les Podzosols à l'ouest, notamment au niveau de la forêt de Rambouillet. Les Fluviosols et Colluviosols sont eux présents le long des cours d'eau parcourant le bassin versant, et majoritairement en bas de versant. Enfin la partie avale du bassin très modifiée par les activités humaines est caractérisée par des surfaces imperméables.

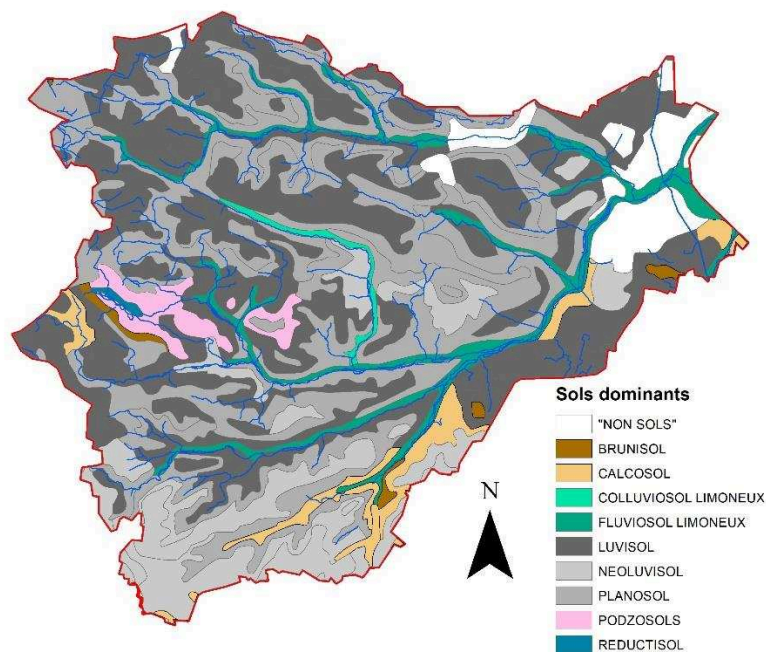


Figure 2 - 2 : Types de sols du bassin versant de l'Orge (source : Référentiel Régional Pédologique, GISSOL, INRA)

1.2.2. Géologie et hydrogéologie

La géologie du bassin versant de l'Orge (Figure 2 - 3) se caractérise par la présence de l'aquifère des calcaires de Champigny (Eocène) et celui des Sables de Fontainebleau (Oligocène). La formation la plus ancienne affleurant dans le bassin versant de l'Orge est la formation aquifère des calcaires de Champigny (Eocène) associés parfois à des lentilles de gypse. Des marnes supra gypseuses présentes de manière sporadique constituent la strate supérieure. Les marnes vertes puis les marnes à huîtres représentent le Stampien inférieur et constituent le socle imperméable supportant l'aquifère des sables de Fontainebleau. Cette dernière formation constituée de sable fin plus ou moins affecté par la pédogénèse peut atteindre jusqu'à 70 mètres et correspond au Stampien moyen. La formation supérieure des calcaires d'Etampes associés aux argiles à meulière correspond au Stampien supérieur. Enfin les limons de plateaux, les sables de Lozère et les calcaires de Beauce constituent les formations les plus récentes.

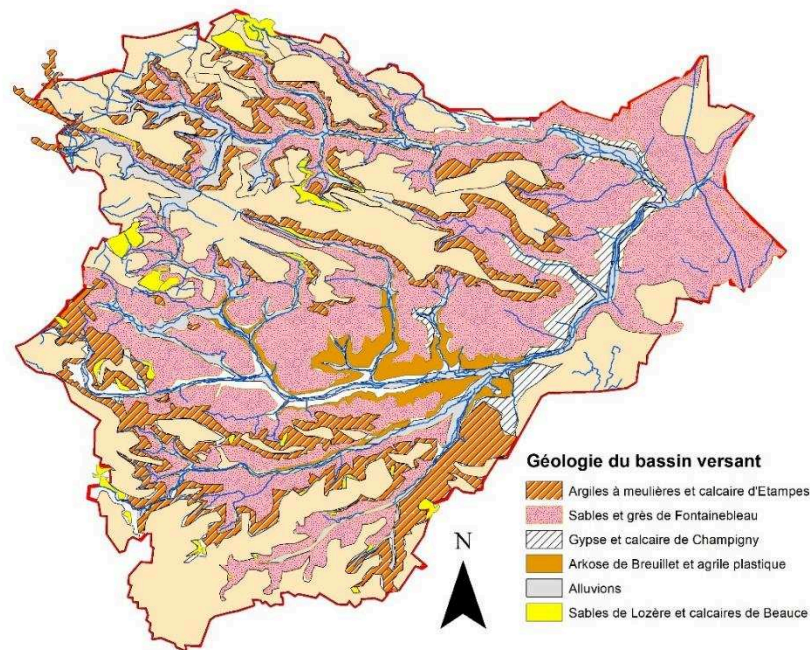


Figure 2 - 3 : Carte géologique du bassin versant

La minéralogie des calcaires et des marnes se compose de glauconie englobant un ensemble de minéraux argileux allant des micas aux smectites, tandis que les argiles de type smectite et illites composent les marnes vertes et supragypseuses avec parfois de la kaolinite, attapulgite ou encore du gypse et de la pyrite, rendant ces dernières riches en Na, K, Mg et Sr. Les sables de Fontainebleau sous l'effet des battements de nappe a engendré l'établissement de deux faciès,

l'un clair et oxydé, le second sombre et riche en quartz, micas, argiles carbonates et feldspaths (Schneider, 2005), ce qui impacte la géochimie des eaux de la nappe libre.

1.3. Hydrologie

1.3.1. Régimes hydrologiques

L'Orge est une rivière de petite taille (53 km de long) en comparaison à la Seine (776 km). Néanmoins le réseau hydrographique complexe du bassin versant en fait une zone de drainage de plus de 395 km de cours d'eau. Les pentes en amont du bassin (jusqu'à 30 %) au niveau de la vallée de Chevreuse, sur l'Yvette, en font un bassin très réactif lors d'événements pluvieux pouvant entraîner un régime torrentiel, comme lors de la crue de juin 2016 et celle de juin 2018. Le lit mineur du cours d'eau passe de 1 à 8 m d'amont en aval, la moitié avec des largeurs entre 4 et 8 m. L'Orge est un cours d'eau peu profond, en amont il ne dépasse pas 10 cm et peut atteindre 1,5 m en aval. Ces caractéristiques en font un cours d'eau très sensible aux rejets urbains, spécifiquement en période d'étiage où l'écoulement ralenti pouvant créer des zones réductrices.

Le débit de l'Orge est suivi au niveau de trois stations ; les données sont fournies par la Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Energie (DRIEE) et disponibles sur le site www.hydro.eaufrance.fr. Saint-Chéron correspond à la station Orge amont, la station Epinay-sur-Orge est située avant la confluence avec l'Yvette, et Morsang-sur-Orge juste avant la confluence de l'Orge avec la Seine. Enfin, la station de Villebon-sur-Yvette est localisée sur l'Yvette. Au cours de cette étude, des campagnes d'échantillonnage en rivière ont été effectuées de juin 2015 à décembre 2016. Durant cette période, le débit moyen à l'exutoire (Morsang-sur-Orge) était de $3,29 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ avec des variations allant de $1,58$ à $19,60 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En amont à Saint-Chéron, le débit moyen fut de $0,23 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ avec des variations des $0,13$ à $1,03 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ tandis que le débit moyen avant la confluence avec l'Yvette fut de $1,77 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ variant de $0,77$ à $12 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Une crue exceptionnelle a eu lieu en juin 2016, suite aux fortes pluies survenues à la fin du mois de mai, avec un pic de débit le 02/06/2016 de $3,38 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à Saint-Chéron, $17,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à Epinay-sur-Orge et $39,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à Morsang-sur-Orge (Fig. 2 - 4).

Les campagnes d'échantillonnage des années 2015 -2016 ont été organisées afin de couvrir des régimes hydrologiques différents (Tableau 2 - 2, Figure 2 - 4). Ainsi, elles ont couvert des périodes d'étiage (juin 2015 et août 2016), des périodes de débit moyen (janvier 2016 et novembre 2016) ainsi que des périodes de crue (septembre 2015 et avril 2016). La crue de juin

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

2016 n'a pu être échantillonnée sur tout le bassin que lors de sa décrue, le 06/06/2016 avec néanmoins des débits importants, seul deux échantillons ont été prélevés en aval du bassin lors du pic de crue. Enfin la campagne de décembre 2016 correspond à des prélèvements continus de MES (voir section 1.4).

Tableau 2 - 2 : Débit aux stations de mesures lors des campagnes d'échantillonnage en rivière

		Orge			Yvette
		Saint-Chéron	Epinay-sur-Orge	Morsang-sur-Orge	Villebon-sur-Yvette
		$m^3 \cdot s^{-1}$			
Juin 2015	28/05 – 03/06	0,2	1,2	1,9	0,6
Septembre 2015	16/09 – 21/9	0,3	3,2	6,5	1,7
Janvier 2016	21/01 – 25/01	0,2	1,9	3,5	1,0
Avril 2016	07/04 – 11/04	0,3	3,2	6,0	1,4
Juin 2016	06/06	0,6	9,1	15,2	3,1
Août 2016	24/08 – 28/08	0,1	0,8	1,7	0,5
Novembre 2016	16/11 – 22/11	0,2	1,8	3,5	1,0

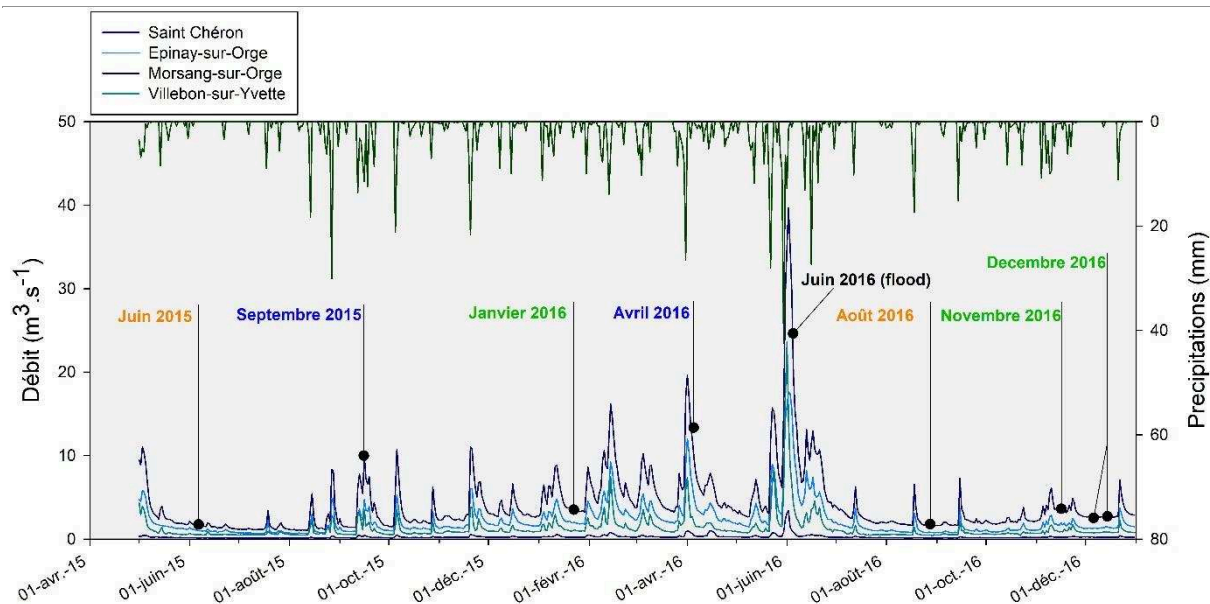


Figure 2 - 4 : Hydrogramme des débits moyens journaliers de l'Orge aux stations Saint-Chéron, Epinay-sur-Orge et Morsang-sur-Orge

1.3.1. Gestion de l'eau et assainissement

Le schéma d'aménagement et de gestion de l'eau (SAGE) du bassin versant de l'Orge-Yvette, établi suite à la Loi sur l'Eau de 1992 et la Directive Cadre Européenne de 2000 a débuté en 1995 et développé de 2001 à 2006 pour une mise en œuvre en 2006. Il fut ensuite révisé en 2010 sur la base du diagnostic de sa mise en place de 2006 à 2009, puis validé en 2014. Le rapport de 2011 constituera notre point d'appui pour la présentation de la gestion de l'eau du bassin (SAGE Orge-Yvette, 2011).

Le bassin versant de l'Orge est géré par trois principaux syndicats de rivière : le Syndicat intercommunal pour l'Aménagement Hydraulique de la Vallée de l'Yvette (SIAHVY), le Syndicat mixte du Bassin Supérieur de l'Orge (SIBSO) responsable de l'amont du bassin, et le Syndicat de la Vallée de l'Orge Aval (SIVOA). En février 2017, le SIBSO et le SIVOA ont été rassemblés en une seule et même structure, nommée le Syndicat Mixte du Bassin de l'Orge (SIBO) rassemblant alors 54 communes. Sept syndicats supplémentaires sont impliqués dans la gestion du bassin. Les principales actions effectuées par les syndicats suite à l'établissement du SAGE étaient liées à la maîtrise des rejets d'eaux usées via la reconstruction des stations d'épuration de petites tailles entre 2006 et 2009. Les effluents produits dans le bassin de l'Orge ne sont traités qu'en partie par des stations d'épuration situées en amont offrant une capacité de 173 000 Equivalents Habitants (E.H.) (Figure 2 -12). La grande majorité des effluents du bassin de l'Yvette et de l'Orge aval sont envoyés hors du bassin jusqu'à la station de traitement des eaux usées de Valenton (STEU Seine Amont gérée par le SIAAP) présentant une capacité de plus de 2 618 000 E.H. soit l'équivalent de 600 000 m³ par jour. Ainsi, en aval du bassin de l'Orge-Yvette, les rejets d'eaux usées domestiques devraient être en théorie minimes, ce qui est loin d'être le cas en réalité (SAGE Orge-Yvette, 2011).

Outre la remise en état des stations, le bon fonctionnement du système d'assainissement nécessite la remise en état du réseau. Dans le bassin versant, le réseau est principalement séparatif sauf pour quelques communes, ce qui permet d'éviter les surcharges des réseaux et des stations d'épuration. Mais les non-conformités de branchements s'avèrent être nombreuses et entraînent des rejets d'eaux usées directement dans le réseau d'eaux pluviales et a fortiori dans l'Orge, sans traitement. Le diagnostic de 2002 pour l'établissement du SAGE a ainsi fait état de 30 à 50% de problèmes de raccordements (SAGE Orge-Yvette, 2011). Si le branchement eaux usées vers eaux pluviales est considéré comme le plus problématique en termes de pollution, l'inverse a également des conséquences importantes. En aval du bassin notamment, des apports d'eaux pluviales importants peuvent entraîner une surcharge des réseaux et des

collecteurs, nécessitant alors le rejet d'une partie des eaux collectées directement dans l'Orge (SAGE Orge-Yvette, 2011).

Enfin, l'un des axes du SAGE visant l'aval du bassin concerne la gestion du ruissellement des eaux pluviales et la diminution de la contamination diffuse de la rivière. En conséquence, des unités de traitement des eaux pluviales (par décantation) et des bassins de stockage ont été mis en place par le SIVOA et le SIAVHY. Néanmoins il n'existe pas de recensement précis de ces ouvrages ce qui ne permet pas une estimation des volumes traités et cette voie de contamination constitue à ce jour un point noir dans la gestion du bassin versant, en amélioration, puisque plusieurs ouvrages sont en constructions dans le bassin.

1.4. Echantillonnage

1.4.1. Colonne d'eau, en rivière

5.1.1.1. Les sites d'échantillonnage

Les sites d'échantillonnage ont été choisis en se basant sur les travaux de Le Pape (2012), qui avait suivi sept stations le long de l'Orge, incluant l'Yvette et la Rémarde, les deux affluents principaux, afin d'évaluer leur contribution à la contamination de l'Orge. Il a montré lors de son étude que l'affluent Yvette était un contributeur plus important que la Rémarde en termes de masse d'eau et surtout de contaminants. Pour notre étude, quatre stations parmi les sept ont été retenues, permettant d'avoir un maillage représentatif du gradient d'urbanisation caractéristique du bassin versant. Trois stations sont situées sur l'Orge et une sur l'Yvette.

En amont, la station de Dourdan (notée « D ») correspond au point de l'Orge traversant la première zone urbaine, juste à la sortie sud de la ville qui est d'une taille modeste avec des habitations de type maisons individuelles. A ce niveau, la rivière présente une largeur de 4 m environ et une profondeur de 50 cm, avec un envasement plus ou moins important selon les saisons (Figure 2 - 5a). A quelques mètres du point de prélèvement se trouve une buse rejetant occasionnellement des eaux usées non traitées (D_{buse} , Figure 2 - 5b).

Le second site d'échantillonnage se situe 15 km en aval de Dourdan, dans la commune d'Egly (noté « E »), juste avant la confluence de l'Orge avec la Rémarde. Il est localisé dans un quartier résidentiel composé de maisons adjacentes construites en 2014 – 2015. La rivière est large de 7 m et la profondeur inférieure à 1 m (Figure 2 - 6a), avec une accumulation importante de

sédiments sur les berges. Comme à Dourdan, en aval du point d'échantillonnage se trouve une buse rejetant en permanence des eaux usées (E_{buse} , Figure 2 - 6b).

La troisième station se trouve sur l'Yvette (noté « Y ») au milieu du campus universitaire d'Orsay et permet de représenter une urbanisation marquée composée de résidences universitaires et de quartiers pavillonnaires. La rivière Yvette est large de 8 m environ avec une profondeur d'1 m et un écoulement rapide (Figure 2 - 7a). Tout comme les sites D et E, la station Yvette présente également des buses rejetant sporadiquement des eaux dans la rivière (« Y_{buse} »).

Enfin le dernier site d'échantillonnage est localisé à Viry-Châtillon (noté « V »), juste avant la confluence entre l'Orge et la Seine. La station est représentative d'une zone urbaine très dense et une artificialisation du cours d'eau qui est canalisé à ce niveau avec un contact direct des routes et habitations alentours (Figure 2 - 7b).



Figure 2 - 5: Station de prélèvement de Dourdan (a) et buse de rejet D_{buse} (b)



Figure 2 - 6 : Site d'échantillonnage d'Egly (a) et buse de rejet (b)



Figure 2 - 7 : Stations de prélèvements de l'Yvette (a) et de Viry(b)

5.1.1.2. Stratégie d'échantillonnage

Les prélèvements de rivière se divisaient en deux catégories :

- Des prélèvements ponctuels de 10 L et 1 L d'eau de rivière effectués à moins d'un mètre sous la surface pour le compartiment dissous ($<0,45\mu\text{m}$) et particulaire ($>0,45\mu\text{m}$)
- L'installation de trappes à sédiment disposées à environ 30 cm sous la surface afin de récolter sur plusieurs jours les matières en suspension par sédimentation (Figure 2 - 8)

Une campagne se déroulait donc comme indiqué dans la figure 2-8.



Figure 2 - 8 : Schéma du déroulement d'une campagne de prélèvements

Le choix de l'échantillonnage à la fois ponctuel et sur une plus longue durée par les trappes à sédiments s'explique par plusieurs aspects de l'étude. Tout d'abord, certaines techniques analytiques, en particulier la mesure des radionucléides, nécessitent une quantité de matériel supérieure (plusieurs grammes) à celle collectée habituellement par les échantillonnages ponctuels (quelques dizaines de mg). Ensuite, la représentativité des particules collectées par les trappes à sédiments a été démontrée dans plusieurs études montrant l'équivalence entre la composition géochimique des MES « trappes » et celles des MES collectées par échantillonnage régulier (Bartsch et al., 1996; Gateuille, 2013; Tessier, 2003). En parallèle de l'utilisation des trappes, la collecte d'échantillons ponctuels a été réalisée afin d'analyser le fractionnement entre les phases dissoute et particulaire d'un même échantillon et d'établir la partition des contaminants ainsi que ses variations au cours du temps (Le Pape, 2012). Enfin, l'encadrement de la pose des trappes par des échantillonnages ponctuels permet d'apprécier l'évolution possible de la contamination pendant la campagne, et de multiplier les échantillons afin d'améliorer la robustesse des données.

Compte tenu des contaminants étudiés, un double échantillonnage avec du matériel spécifique à chaque famille, organique et inorganique, a été mis en place. Ainsi, pour la quantification des HAP, des bouteilles de 2 L en verre brun préalablement rincées avec du détergent TFD4 et grillées pendant 4 heures à 500°C ont été utilisées pour les prélèvements ponctuels d'eau de rivière. Tandis que pour les éléments traces, des bidons de 10 L ainsi que des flacons de 1 L en PET, préalablement rincés au HNO₃ (5%), ont été utilisés. De la même manière, les trappes à sédiments ont été doublées pour la quantification des HAP et des éléments traces. Aussi pour les HAP deux bouteilles en aluminium percées ont été disposées dans la rivière, tandis que deux flacons percés en PET sont utilisées pour les éléments traces. Les quatre trappes à sédiments ont été alors accrochées ensemble afin d'avoir une collecte homogène des MES par les deux

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

systèmes. Les MES ont ensuite été récupérés dans des récipients en verre rincés à l'acétone pour les HAP et dans des flacons en PET rincés au HNO₃ pour les éléments traces.



Figure 2 - 9 : Système de trappes à sédiments installées dans la rivière, avec un jeu de deux bouteilles en plastique pour les ETM et deux bouteilles en aluminium pour les HAP. Le dispositif est conçu pour être maintenu verticalement sous la surface. Conception du dispositif, pose et dépose réalisée par Gaël Monvoisin (GEOPS).

En complément des prélèvements d'eau de rivière, les rejets des buses situées à Dourdan, Yvette et Egly ont été échantillonnés et analysés. Etant donné la faible quantité de matières en suspension contenues dans ces échantillons, seules les fractions dissoutes ($< 0.45\mu\text{m}$) ont été analysées en anions, cations majeurs, mineurs et éléments traces. Un seul prélèvement d'eaux de rejets de la buse d'Egly a été effectué avec les flacons bruns pour la mesure des HAP sur le dissous et le particulaire.

Sur les huit campagnes d'échantillonnage effectuées (Figure 2 - 4), les deux campagnes de juin et septembre 2015, préalables à la présente étude, n'ont pas pu être équipées de trappes à sédiments en aluminium et aucun prélèvement ponctuel pour les HAP n'a été effectué. En juin 2016, lors de la crue centennale, seuls des prélèvements ponctuels ont pu être réalisés en raison de l'impossibilité de placer des trappes à sédiments. Au cours de ce même événement, des sédiments déposés par la crue, appelés **laisses de crue**, ont été collectés à Dourdan, Egly et Viry, les laisses de l'Yvette étant trop sableuses. Néanmoins, des sédiments déposés dans une rue submergée par l'Yvette et contaminés par le déversement d'une cuve de fioul voisine ont été collectés à Villebon-sur-Yvette. Enfin, en décembre 2016, des trappes à sédiments ont été placées en continu dans la rivière à Dourdan et Viry, et récoltées régulièrement (au 05/12/2016, 15/12/2016 et 03/01/2016), afin de comparer les résultats des échantillons collectés durant 5 jours et durant plusieurs semaines.

5.1.1.3. *Préparation des échantillons*

Les prélèvements ponctuels de 1 L avec les flacons en PET ont été filtrés avec des filtres en acétate de cellulose (seuil de coupure à 0,45 μm). Une aliquote a été acidifiée (HNO_3 à 67%) pour l'analyse des cations majeurs, mineurs et éléments en traces dissous par absorption atomique et ICP-QMS. Une seconde aliquote non acidifiée a été destinée à la mesure des anions par chromatographie ionique d'échange anionique. Une troisième aliquote non acidifiée a été utilisée pour le dosage des carbonates par titrage ainsi que pour la mesure de silice dissoute par colorimétrie et spectrométrie UV-Visible. Enfin, une quatrième aliquote a été faite pour le dosage de carbone organique dissous (COD) effectué à l'Institut de Physique du Globe de Paris. Le prélèvement ponctuel de 10 L a lui été filtré sur des filtres de 25 cm diamètre en acétate de cellulose afin de récupérer un maximum de MES dans un bécher propre qui ont ensuite été séchées à 40°C. La mesure du taux de matières en suspension a été réalisée en croisant les résultats de la masse de MES récupérées en fonction du volume filtré pour les échantillons de 10 et 1 L. La préparation des échantillons ponctuels d'eau de rivière pour les analyses de HAP est détaillée plus loin (section 3.1.2).

Les matières en suspension collectées par les trappes à sédiments en PET ont été récupérées par centrifugation à 2800 g, puis congelées et lyophilisées. Pour les échantillons provenant des trappes en aluminium, le surnageant a été extrait par pipette jaugée après sédimentation des MES afin d'éviter un maximum la perte de particules très fines potentiellement très contaminées en HAP. Les échantillons ont ensuite été congelés puis lyophilisés avant d'être stockés au sec et à l'obscurité afin d'éviter la photodégradation des molécules.

1.4.2. Retombées atmosphériques

Au cours de l'étude, des dépôts atmosphériques totaux ont été collectés en continu, sur une période s'étendant du 01/02/2016 au 30/03/2016. Les pluviomètres sont situés à proximité de la station Yvette, sur le toit d'un bâtiment universitaire (501) pour faciliter la récupération des échantillons.



Figure 2 - 10 : Pluviomètres installés sur le site de l'Yvette (fabrication par Gaël Monvoisin (GEOPS))

Les pluviomètres sont composés de deux entonnoirs de 23 et 28 cm de diamètre l'un en verre et le second en aluminium ainsi que deux récipients en verre brun, pour protéger un maximum des rayons du soleil (Figure 2 - 10). Les échantillons de dépôts atmosphériques ont été récupérés régulièrement suivant l'importance des précipitations, au total 26 échantillons ont été récoltés (Figure 2 - 11).

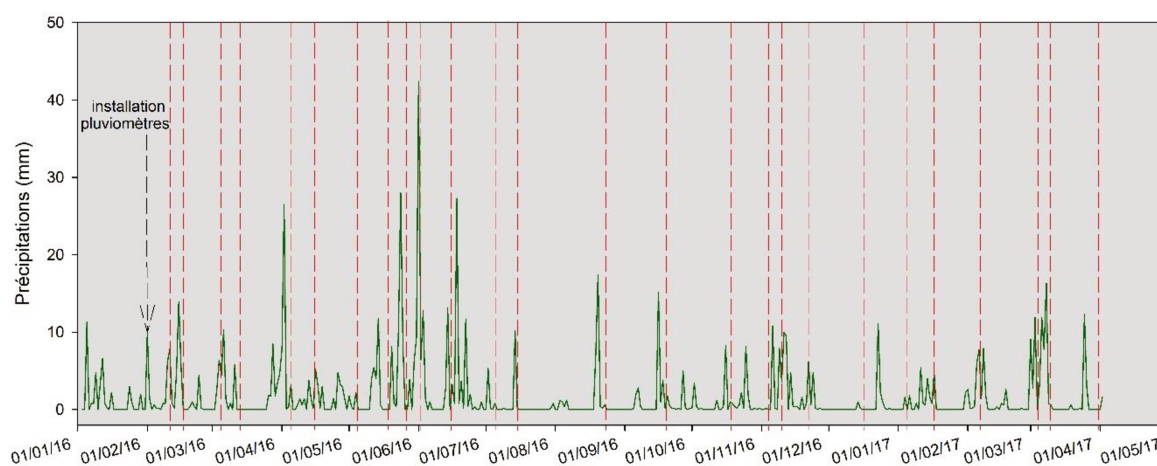


Figure 2 - 11 : Précipitations au cours de l'année 2016 - 2017 et récolte des échantillons atmosphériques associés (trait rouge)

Lors de la récolte des échantillons, deux aliquotes de 60 mL provenant du flacon correspondant à l'entonnoir en verre ont été filtrées sur des filtres en nitrate de cellulose. L'une de ces aliquotes a été acidifiée (HNO_3 concentré) pour la mesure des cations majeurs, mineurs et des traces, la seconde est conservée non acidifiée pour la mesure des anions. Le reste du prélèvement (environ 2 L) est utilisé pour la mesure des HAP sur les fractions particulaire et dissoute (cf

section 3.1.2). Le lavage des entonnoirs est effectué pendant chaque échantillonnage à l'eau distillée.

1.4.3. Sols, sédiments de route et berges

Des prélèvements de sol ont été effectués en juin 2015, dans le cadre d'un stage de master (Coulon, 2015). Ils ont été répartis sur le bassin versant afin de croiser tous les types d'occupation du sol (i.e. agricole, forestier et urbain) avec les types de sols. Des échantillons des horizons organo-minéraux de surface A et L ont ainsi été prélevés pour 10 sols forestiers, 5 sols agricoles et 8 sols « urbains ». Selon la Base Mondiale de Référence de la FAO, les sols agricoles correspondaient principalement à des Luvisols, les sols urbains à des Fluviosols et Luvisols, alors que les sols forestiers étaient majoritairement des Planosols et Luvisols.

A Viry-Châtillon, le site le plus urbanisé, des sédiments de route (RDS pour « Road Deposited Sediments ») ont été récoltés dans une rue adjacente à l'Orge (rue du Pont Godeau) au niveau du bord de la route et des bouches d'égout.

En complément des sols et des RDS, des échantillons de la face érodée des berges (environ 30cm depuis la surface) à Dourdan, Egly et Yvette (Viry étant canalisé) ont été collectés en août 2016.

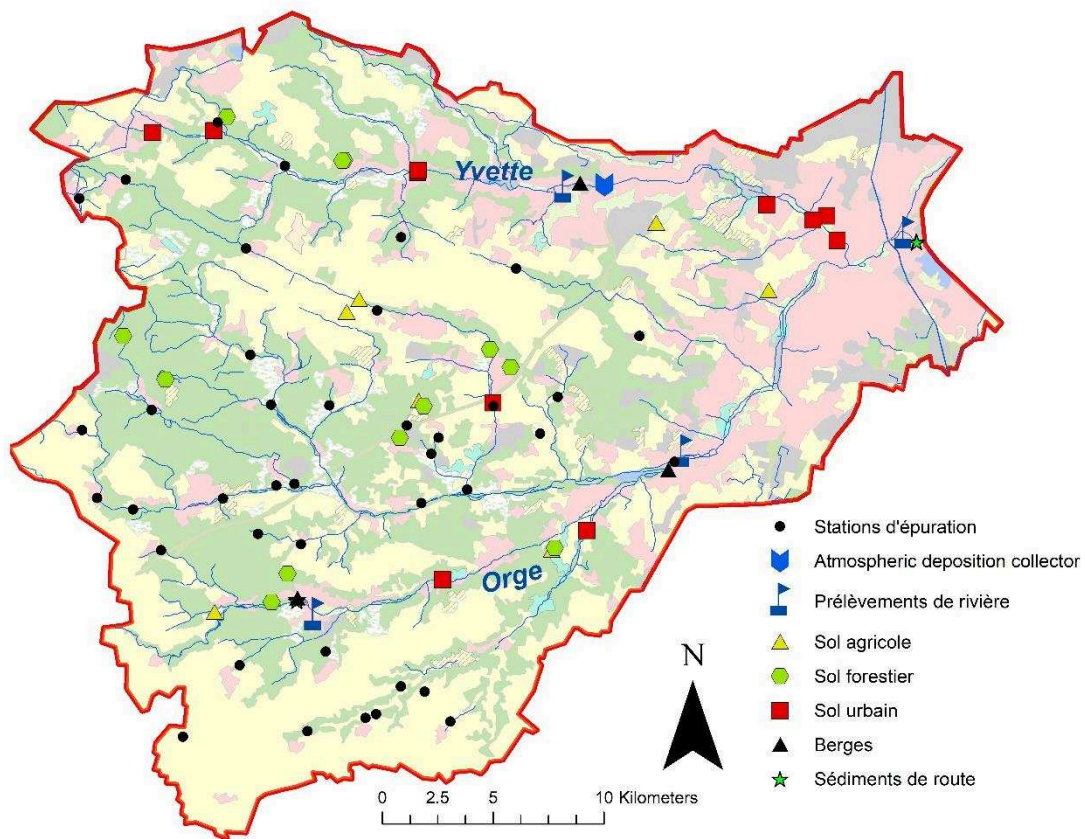


Figure 2 - 12 : Schéma récapitulatif des stations de prélèvements de rivière et des site d'échantillonnages des sols, berges et sédiments de route, ainsi que des stations d'épurations présentes sur le bassin

2. Géochimie des éléments majeurs et traces et isotopie du plomb

La quantification d'éléments présents à l'état de traces ainsi que des différents isotopes du plomb a nécessité une technique de mesure la plus précise possible, c'est pourquoi les mesures ont été faites par ICP – MS. Les échantillons particuliers étant obligatoirement minéralisés, les éléments majeurs ont été mesurés par Absorption Atomique sur les solutions obtenues permettant ainsi de s'affranchir de la mesure de ces éléments par ICP – MS rendue difficile par de nombreuses interférences, et imprécise par les nombreuses dilutions nécessaires.

2.1.1. Minéralisation des échantillons

Les échantillons solides (matières en suspension des prélèvements ponctuels et des trappes à sédiments, ainsi que des RDS, les berges et les sols, séchés en étuve) préalablement tamisés et broyés ont été minéralisés en triplicats suivant le protocole identique à Le Pape, 2012.

Il a été montré que les contaminants (éléments traces et HAP) sont préférentiellement associés à la fraction granulométrique <200 μm (El-Mufleh et al., 2011; Pratt and Lottermoser, 2007). Par ailleurs, afin de comparer MES et sources de particules, les études de traçage sédimentaire utilisent généralement la fraction granulométrique <63 μm (Collins et al., 1997; Motha et al., 2002). Nous avons donc tamisé les échantillons de berges et de sols à 2 mm et les RDS à 200 μm puis 63 μm préalablement aux attaques.

Une minéralisation en trois étapes a été réalisée, optimisée d'après Le Pape (2012). Environ 100 mg d'échantillon ont été disposés dans des flacons en Teflon Savillex®, puis un mélange de 4 mL de HF (30%) et 2 mL d' HClO_4 (67%) a été ajouté. Les échantillons ont été laissés au repos pendant 2 h à température ambiante puis chauffés à 150 °C durant 6 heures sur un bloc Digiprep®. La suite de la digestion a consisté en l'ajout de 3.75 mL de HCl (30%) et 1.25 mL de HNO_3 (67%), laissés au repos durant 8 heures à température ambiante, puis chauffés à 120 °C. Enfin trois attaques successives avec 1 mL de HNO_3 (67%) ont été effectuées suivies d'une évaporation à 110°C. Les solutions ont ensuite été transférées dans des tubes en polypropylène (Falcon) et ajustées à 50 mL avec une solution de HNO_3 0,5 N.

Afin de vérifier l'efficacité des minéralisations et la qualité des analyses des échantillons solides, un standard certifié a été utilisé pour chaque digestion (AIEA - Lake sediment « SL1 ») en plus d'un blanc de minéralisation. Tous les réactifs utilisés sont de qualité ultrapure et les dilutions ont été réalisées avec de l'eau ultrapure (<18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, Elga).

2.1.2. Mesures des concentrations élémentaires

Les éléments majeurs (Ca, Na, K, Mg, Al) des échantillons minéralisés et des fractions dissoutes ont été mesurés par un spectromètre d'absorption atomique (AAS 240 FS Varian) au laboratoire GEOPS. Les concentrations en éléments mineurs et traces, ainsi que Fe et Mn ont été mesurées par ICP-QMS (X – Series, CCT II Thermoelectron, France) localisé au LSCE.

Le principe de la quantification des éléments par ICP-QMS se base sur l'ionisation des éléments grâce à un plasma d'argon, ces ions étant ensuite dirigés par un système de lentilles focales et de cônes vers le spectromètre de masse qui les oriente vers le détecteur en fonction de leur rapport masse/charge. Certaines interférences isobariques liées à la formation d'ions polyatomiques (oxydes, hydroxydes, recombinaison avec Ar, C, H, O), d'ions ionisés ou doublement chargés peuvent induire un biais dans la mesure d'un élément. La réduction de ces interférences est possible avec la technologie Collision Cell Technology (CCT) impliquant l'ajout d'un gaz (mélange H₂ (7%) et He (93%)) qui par collision réduit les interférences. La calibration a été réalisée à partir de solution mono et multi-élémentaires certifiées, un standard NIST 1940a a été utilisé afin de valider la calibration. L'ensemble des mesures réalisées sur le NIST 1940a étaient incluses dans un intervalle de 10% d'erreur, excepté pour As (24,5%), Se (64,8 %) et Tl (64 %). L'erreur moyenne des mesures du standard SL1 permettant de valider les résultats était inférieure à 10% excepté pour As (26 %), Se (25 %), Mo (25 %), Ag (14 %) et Cs (16 %).

L'absorption atomique est basée sur le principe de l'atomisation des éléments contenus dans la solution par une flamme de 2000 à 3000 degrés (mélange acétylène/air). Un rayonnement spécifique à l'élément mesuré est envoyé par une lampe à cathode creuse sur la flamme et l'absorbance mesurée est ainsi proportionnelle à la concentration de ce même élément dans la solution initiale. La calibration de l'appareil a été réalisée à partir de solutions commerciales mono-élémentaires et d'une solution multi-élémentaire, et la dérive des mesures a été vérifiée par le passage régulier de points de gamme dans la séquence de mesures. L'erreur moyenne sur les points de gammes mesurés en tant que témoins était inférieure à 5 % pour K, Na, Mg et Al, et de 5,6 % pour Ca. L'erreur moyenne des concentrations en éléments majeurs mesurées pour le standard SL1 était inférieure à 10% par rapport aux valeurs certifiées, excepté pour Al dont l'erreur était de 20 %.

Les concentrations en anions dans les fractions dissoutes de la colonne d'eau ont été mesurées en chromatographie ionique (DIONEX ICS – 1000) munie d'une colonne AS 14 et utilisant un éluant $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (1 mM et 3.5 mM). La gamme étalon, faite à partir de solutions commerciales a également été utilisée afin d'évaluer la dérive des mesures, donnant une erreur moyenne de moins de 1 % pour Cl, NO_3 , SO_4 et Br et de 2.5% pour F.

Enfin les concentrations totales en C, N et S des MES ont été déterminées par analyse élémentaire (CHNOSO FlashEA 1112 Series analyser, Thermoquest).

2.1.3. Isotopes du plomb

Les mesures des isotopes du plomb ont été effectuées au laboratoire GEOPS sur un ICP – MS Haute Résolution (Thermo Element XR, single collector). La technologie du HR-ICP-MS est basée sur une double focalisation des ions grâce au couplage d'un champ magnétique et d'un champ électrostatique ce qui permet de sélectionner les ions en fonction de leur masse mais également de leur énergie cinétique améliorant alors la sensibilité et la résolution de l'appareil. Dans le cadre de notre étude, la procédure est presque identique à celle développée pour les mesures par ICP - QMS (Gallon et al., 2006). La sensibilité de l'HR-ICP-MS étant supérieure à celle du QMS, les solutions minéralisées ont été diluées à une concentration de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ en plomb, 5 fois moins que les concentrations pour les mesures par ICP-QMS (Le Pape, 2012). La mesure du nombre de coups pour chaque isotope de plomb (^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb , ^{204}Pb) est réalisée en 5 passages pour chaque échantillon. Afin de vérifier la stabilité des mesures et de corriger les résultats obtenus pour les échantillons, un standard de plomb certifié, le standard NIST SRM – 981, a été mesuré tous les trois échantillons afin d'encadrer les mesures des échantillons (« sample standard bracketting »). Enfin, le standard SL1 a également été mesuré afin d'évaluer la fiabilité des mesures sur une matrice similaire aux échantillons, en se basant sur les résultats de la littérature (Farmer et al., 2002; Sugden et al., 1993; Viczian et al., 1990). Les rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ du SL1 (n = 16) mesurés durant notre étude sont de 1.2177 ± 0.0070 et 2.0320 ± 0.0182 et sont en adéquation avec les valeurs de Farmer et al., 2002 de $1,2170 \pm 0,0076$ et $2,0370 \pm 0,0031$.

3. Quantification des HAP

Les mesures des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été réalisées au Laboratoire Eaux Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) de l'Université Paris-Est Créteil, dans le cadre de la cellule analytique supervisée par Emilie Campos. Le protocole analytique a été développé et validé au LEESU, et est utilisé en routine (Bressy, 2011; Jung, 2009). Ce protocole dérive des méthodes analytiques préconisées par la Commission Européenne (Lerda, 2011) et l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis (Eichelberger et al., 1988).

3.1. Extraction des HAP des échantillons

L'analyse des HAP nécessite différentes d'étapes afin d'extraire et de concentrer les HAP contenus dans les matrices. Toute la verrerie utilisée a subi un nettoyage au détergent (TFD4 à 5%) ou à l'acétone, un rinçage à l'eau osmosée puis a été placée au four à 500°C durant 2h.

3.1.1. Etalons et solvants

Tous les solvants utilisés sont de qualité chromatographique. Le dichlorométhane, méthanol et acétone sont de qualité Suprasolv (Merck VWR), l'heptane de Picograde (T.GC Promochem) et l'éthyl-acétate de qualité Pestanal (Riedel-de-Haën).

Un étalon interne a été utilisé pour tous les échantillons et l'établissement des gammes étalon. Il est composé de naphthalène D8, acénaphène D10, phénanthrène D10, chrysène D12, pyrène D12, pérylène D12 conservés dans l'acétone (PAH Mix 31 deuterated, marque : Dr. Ehrenstorfer, fournisseur : LGC). L'étalon interne est indispensable pour vérifier le bon déroulement des étapes pouvant affecter la stabilité des molécules et est utilisé dans le calcul des concentrations finales en HAP.

3.1.2. Extraction

5.1.1.4. *Matrices liquides*

Les échantillons ponctuels de rivière ainsi que les prélèvements de retombées atmosphériques ont tout d'abord été filtrés sur des filtres en fibre de verre préalablement grillés et pesés de type GFD de porosité 2,7µm puis GFF de porosité 0,47 µm, le jour de la collecte, au LSCE sous sorbonne, afin d'éviter toute modification des HAPs et dégradation de la matière organique. Les filtres ont ensuite été conservés au congélateur pour extraction solide. Pour des raisons techniques, une filtration uniquement avec des filtres GFF (sans préfiltration avec des filtres

GFD) a été réalisée pour une partie des échantillons aqueux atmosphériques (du 01/02/2016 au 31/05/2016 inclus).

Immédiatement après la filtration, 25 μ L d'étalon interne ont été ajoutés. L'extraction manuelle a alors été réalisée sur cartouches de silice Chromabond C18 (6mL, 2000 mg, Macherey Nagem) et une visiprep (Figure 2 - 13a). Après conditionnement des cartouches au méthanol suivi d'un rinçage à l'eau ultrapure, les échantillons ont été chargés à une vitesse de 10 mL/min. Les cartouches ont ensuite été rincées, séchées et l'élution a été effectuée avec un mélange dichlorométhane et éthyl-acétate (80/20). Des blancs d'extractions ont été réalisés avec une eau de type Evian afin de vérifier cette étape.

5.1.1.5. Matrices solides

Les matrices solides (MES provenant des trappes, sédiments, RDS tamisés à 200 μ m et filtres) ont été lyophilisées et broyées. Une aliquote d'environ 500 mg a été prélevée pour les sédiments, les filtres ont été découpés et transférés dans des bombes en téflon. Un mélange de 20 mL de dichlorométhane et de méthanol (90/10) a alors été ajouté ainsi que 25 μ L d'étalon interne. L'extraction s'est faite en micro-ondes (Multiwave 3000, Anton Paar), pendant 15 min à 100°C (Figure 2 - 13b). Les solutions des matras ont ensuite été filtrées avec des filtres plissés préalablement nettoyés au dichlorométhane et les filtrats ont été récupérés dans des ballons. Les solutions ont ensuite été évaporées sous vide grâce à un évaporateur rotatif (Rotavapor®, Buchi) jusqu'à un volume de 2 mL environ et conservées au congélateur jusqu'à leur purification. Pour chaque séquence, un blanc d'extraction a été effectué, ainsi qu'un standard certifié, le NIST 1944.



Figure 2 - 13 : (a) Extraction manuelle des matrices liquides sur Visiprep (LSCE, Gif). (b) Micro-ondes utilisé pour les extractions des matrices solides (LEESU, Créteil).

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

3.1.3. Purification des extraits

La purification est une étape identique pour tous les échantillons et permet de séparer les familles de micropolluants à analyser (Polychlorobiphényles, HAP, Alkyl Phénols) et la matière organique. Au préalable, les échantillons ont été évaporés à sec sous azote puis repris dans 300 μL d'heptane. Les colonnes de gel de silice ont été préparées dans des pipettes en verre de 5 mL grillées puis remplies de 2.1 g de silice (Figure 2 - 14). Après un conditionnement à l'heptane, l'échantillon a été ajouté, puis la fraction contenant des PCB a été éliminée par l'ajout de 15 mL d'heptane. La fraction contenant les HAP a ensuite été récoltée par élution avec 10 mL d'un mélange dichlorométhane et heptane (20/80). Une fois la fraction des HAP récupérée, les échantillons ont été conservés au congélateur jusqu'à l'injection.



Figure 2 - 14 : Etape de purification des échantillons sur colonnes de silice (LEESU, Créteil).

3.2. Mesure par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Tous les échantillons ont été mesurés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS, Focus DSQ, Thermo Fisher Scientific) avec une colonne RXI-5SilMS (60 m de longueur, 0,25 mm de diamètre intérieur, 0,25 μm d'épaisseur de film de Restek). L'ionisation est faite par impact électronique et le détecteur est un quadripôle. L'analyse des échantillons a été réalisée en mode de détection d'ions spécifiques (mode SIM) qui se base sur les temps de rétention des molécules permettant d'adapter la gamme de masse balayée. Il a ainsi l'avantage de ne détecter que les ions d'intérêts et de diminuer le bruit de fond.

Juste avant l'injection, les échantillons ont été évaporés à sec et repris dans 50 μL d'heptane et placés dans des restricteurs. Le volume d'injection est d'1 μL , le gaz vecteur est l'hélium avec

un débit de 1 mL.min⁻¹ et le rinçage a été réalisé avec de l'acétone et de l'heptane. La température initiale de la colonne est de 50°C, elle est ensuite chauffée progressivement en deux rampes successives montant à 240 puis 330°C. Le temps d'analyse pour un échantillon est de 45 min au total.

La gamme étalon est effectuée avec une solution commerciale contenant les 16 HAP mesurés : naphtalène, acénaphtylène, acénaphène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène et benzo(g,h,i)pérylène (SV Mix 5, Restek).

3.2.1. Qualité des mesures

Au début de chaque séquence, une gamme étalon de 13 solutions a été réalisée avec des concentrations allant de 0.005 à 20 ng.µL⁻¹. Au cours de la séquence, des points de gamme ont été mesurés tous les 10 échantillons afin de vérifier la stabilité de la mesure, un écart de 20% maximum de la valeur théorique est accepté (Bressy, 2011).

La quantification des HAP est effectuée par l'étalonnage interne. Les aires des pics des molécules sont comparées à l'aire de l'étalon interne dont la quantité ajoutée avant extraction est connue. On considère ici que le comportement des HAP de l'étalon interne et de ceux de l'échantillon sont identiques et donc que l'extraction et la purification donnent un rendement équivalent. La comparaison des pics a pour but de corriger des pertes possibles lors des étapes analytiques et des effets de matrice potentiels. Afin de vérifier la dérive de l'appareil, des contrôles bas (dans la gamme basse de concentrations) et des contrôles hauts (dans la gamme haute des concentrations) sont mesurés tous les 10 échantillons. L'aire de l'étalon interne est vérifiée pour chaque analyse et doit correspondre à 60 % de l'aire observé pour les contrôles. Dans notre étude, le naphtalène, acénaphtylène et acénaphène, présentant des rendements faibles, n'ont pas été pris en compte dans les résultats.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) théoriques sont déterminées suivant la norme française (XP T 90-210) et basé sur les résultats de 5 gammes de calibration (Jung, 2009). Les LD et LQ sont exprimés pour les échantillons aqueux sur la base de 2 L d'échantillons extraits et pour les échantillons particuliers sur la base de 500 mg extraits. Les résultats répertoriés dans le Tableau 2 - 3 s'avèrent être dans les mêmes ordres de grandeur que les travaux sur des matrices similaires (Bressy, 2011; Gateuille, 2013).

Tableau 2 - 3 : *Limites de détection et de quantification pour l'analyse des 13 HAPs*

	LD (ng injectés)	LD (ng/L)*	LD (ng/g)**	LQ (ng injectés)	LQ (ng/L)*	LQ (ng/g)**
Fluorène	0,05	0,9	4,5	0,13	2,6	13,1
Phénanthrène	0,03	0,6	3,1	0,09	1,8	8,8
Anthracène	0,02	0,4	1,8	0,05	1,0	5,1
Fluoranthène	0,01	0,3	1,4	0,04	0,8	3,8
Pyrène	0,01	0,3	1,4	0,04	0,8	3,9
Benzo(a)anthracène	0,02	0,3	1,7	0,03	0,7	3,5
Chrysène	0,01	0,3	1,4	0,04	0,8	3,9
Benzo(b)fluoranthène	0,02	0,3	1,6	0,04	0,9	4,4
Benzo(k)fluoranthène	0,02	0,3	1,6	0,04	0,9	4,4
Benzo(a)pyrène	0,02	0,3	1,5	0,04	0,8	4,0
Indéno(123)pyrène	0,01	0,3	1,3	0,03	0,7	3,3
Dibenzo(ah)anthracène	0,01	0,3	1,4	0,04	0,8	4,0
Benzo(ghi)pérylène	0,02	0,3	1,6	0,05	0,9	4,6

* : pour 2 L d'échantillons extraits

** : pour 500 mg d'échantillon extraits

L'analyse du sédiment de lac standard NIST 1944 a pour but de valider les résultats avec une matrice proche des échantillons mesurés. Ce standard a été mesuré 3 fois au cours des séquences d'analyses, et les erreurs par rapport aux valeurs certifiées ont été comparées à des mesures du même standard faites au LEESU de 2009 à 2013 (n = 36), présentées dans le Tableau 2 - 4. Pour les HAP de 3 et 4 cycles allant du phénanthrène au chrysène, les l'erreur moyenne à la valeur certifiée de 18% ± 9 est comparables à celle du Nist (2009 – 2013) de 14% ± 12. En revanche, pour les HAP lourds notamment indéno(1,2,3)pyrène, et benzo(g,h,i)pérylène l'erreur est de 33% contrairement aux valeurs moyennées sur les résultats entre 2009 et 2013 qui sont de 1 et 3% d'erreur. En ce qui concerne le dibenzo(a,h)anthracène, l'erreur pour les deux séries est de 40 et 99%, ce qui peut en partie s'expliquer par la faible quantité présente dans le matériau standard (i.e. valeur certifiée de 0,42 µg.g⁻¹) engendrant des fortes erreurs. Néanmoins, cette différence pour l'instant inexplicée pour la mesure des HAP lourds dans les standards a déjà été observée pour d'autres études (Gateuille, 2013; Yunker et al., 1990). En considérant toutes les molécules, l'erreur moyenne est de 23% pour notre étude, et est

comparable aux données de la littérature indiquant les mêmes ordres de grandeur (Heemken et al., 1997; Park et al., 2002; Yunker et al., 1991).

Tableau 2 - 4 : Valeurs mesurées, théoriques et erreurs associées du standard de sédiments de lac NIST 1944 mesurées durant la présente étude et à long terme (2009 – 2013) au Laboratoire Leesu

NIST 1944	Valeur certifiée (µg.g⁻¹)	Valeur mesurée (µg.g⁻¹) n = 3			Erreur (%)	Valeur moyennée 2009 - 2013 (µg.g⁻¹) n = 36			Erreur moyenne (%)
Fluorène	-	0,78	±	0,11	58*	0,49	±	0,18	-
Phénanthrène	5,27	4,90	±	0,99	7	5,51	±	0,86	5
Anthracène	1,77	1,36	±	0,61	23	1,15	±	0,32	35
Fluoranthène	8,92	7,79	±	0,87	13	9,07	±	1,47	2
Pyrène	9,7	6,62	±	0,90	32	8,00	±	1,52	17
Benzo(a)anthracène	4,72	3,88	±	0,72	18	4,01	±	0,59	15
Chrysène	4,86	5,63	±	0,89	16	5,43	±	0,90	12
Benzo(b)fluoranthène	3,87	5,20	±	0,48	34	4,72	±	0,89	22
Benzo(k)fluoranthène	2,3	2,56	±	0,77	11	2,14	±	0,39	7
Benzo(a)pyrène	4,3	3,48	±	0,33	19	3,39	±	0,54	21
Indéno(123)pyrène	2,78	1,87	±	0,54	33	2,76	±	0,56	1
Dibenzo(ah)anthracène	0,42	0,59	±	0,16	40	0,85	±	0,22	99
Benzo(ghi)pérylène	2,84	1,91	±	0,38	33	2,76	±	0,55	3

* : erreur estimée en prenant les valeurs moyennées sur 2009 – 2013

4. Mesure des radionucléides par spectrométrie gamma

En complément des analyses géochimiques, l'activité de certains radionucléides, ici ⁷Be, ²¹⁰Pb_{xs} et ¹³⁷Cs a été mesurée par spectrométrie gamma. Cette méthode non destructive repose sur la mesure physique directe des rayonnements gamma émis par les éléments radioactifs présents dans les échantillons. Chaque particule gamma émise présente une énergie d'émission spécifique qui est caractéristique du radio-isotope source. La mesure de l'énergie des particules gamma émises par un échantillon permet alors de déterminer l'activité des radio-isotopes présents.

Les activités des radionucléides ⁷Be, ²¹⁰Pb et ¹³⁷Cs ont été mesurées à respectivement 477,6 keV, 46,5 keV et 661,7 keV. Le temps de demi-vie très court du ⁷Be (53 jours) nécessite la

mesure rapide des échantillons suite au prélèvement. Le plomb-210 ayant deux sources (l'une terrigène dite « supportée », l'autre atmosphérique, dite en « en excès »), l'activité du plomb en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) est calculé en soustrayant à l'activité totale du ^{210}Pb , l'activité supportée, elle-même déterminée grâce à la mesure des deux éléments fils ^{214}Pb (à 295,2 et 609,3 keV) et ^{214}Bi (à 609,3 keV) de la chaîne de désintégration de l' ^{238}U (Evrard et al., 2010; Le Cloarec et al., 2011). Les mesures des activités sont corrigées de la décroissance radioactive survenue entre la date de prélèvement et la date de mesure. Enfin, le bruit de fond est systématiquement déduit du nombre de coups enregistrés. Les incertitudes des analyses sont de 10% à 1σ pour le ^{137}Cs et ^{210}Pb et 20% pour ^7Be .

Les échantillons de sols ont été placés dans des boîtes en polyéthylène de 15 ou 60 mL en fonction de la quantité de matière disponible. Les boîtes ont été scellées avec du ruban adhésif afin d'éviter la contamination extérieure et empêcher la volatilisation des produits de désintégration du ^{222}Rn . Dans le cas où les quantités de matière sont inférieures à 8 g, les échantillons sont placés dans des tubes en polyéthylène fermés avec du parafilm.

La mesure s'effectue avec des détecteurs gamma coaxiaux (Canberra/Ortec, de type N et P) ou des détecteurs de type « puits » pour les tubes. Des cristaux de germanium ultra-pur contenus dans les détecteurs permettent de convertir les rayonnements gamma en signaux électriques, ils sont maintenus à basse température avec un cryostat rempli d'azote liquide. Un château de plomb et un écran de cuivre les entourent afin de minimiser le bruit de fond et d'éliminer les perturbations extérieures. Les signaux électriques mesurés provenant des cristaux sont amplifiés puis convertis en un signal analogique linéaire, lui-même codé en un signal numérique par un analyseur. Ce dernier fait le lien avec l'ordinateur où les spectres sont visualisés et dépouillés. Les temps de mesure sont de 24 à 96 heures pour maximiser le rapport signal sur bruit de fond et limiter les incertitudes des activités mesurées. La qualité des mesures est suivie grâce à la mesure de standards internes du LSCE et de matrices certifiées telles que : IAEA-135, IAEA-375, IAEA-CU-2006-03, IAEA-Soil-6, RGU-1, et RGTh-1, fournies par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA).

5. Analyses minéralogiques

Des analyses minéralogiques ont été réalisées sur les échantillons solides par diffraction des rayons X (DRX) au moyen d'un appareil Panalytical avec une anode de cuivre et un filtre en nickel sous une tension de 45 kV avec une intensité de 40 mA. Les diffractogrammes obtenus permettent d'identifier les différentes espèces cristallines majoritaires présentes dans les échantillons, des variations de composition peuvent être ensuite comparées à la géochimie. Les échantillons de MES dont la quantité de matière était suffisante ont été broyés puis placés sur des supports zéro bruit de fond. Des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) couplé à de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont également été effectuées sur les échantillons de RDS collectés, afin d'identifier des particules porteuses de certains éléments traces.

6. Analyses statistiques

Les analyses statistiques réalisées lors de l'étude ont toutes été faites avec le logiciel R.

Tout d'abord, la distinction des groupes (sites, campagnes etc) à partir des concentrations élémentaires a été réalisée avec des tests de Kruskal-Wallis (Siegel and Castellan, 1988) ou d'analyse de variance (ANOVA). Le choix du test dépend en premier lieu de la distribution normale ou non des données, qui est vérifiée par le test de Shapiro-Wilk (Shapiro and Wilk, 1965). Pour ces trois tests, la limite choisie (ou alpha) était de 0.05, si la p-value était inférieure, l'hypothèse nulle était invalidée. Autrement dit, pour les tests de Kruskal-Wallis et ANOVA, les groupes étaient considérés comme distincts.

D'autres analyses statistiques ont été faites, en particulier les analyses en composantes principale (ACP) et des classifications par ascendance hiérarchique (CAH), afin de mettre en lumière, à partir d'un jeu de données entier et non d'une seule variable, des tendances entre les variables ou les échantillons.

Ainsi, pour l'ACP, les données sont présentées sous la forme d'une matrice de la forme échantillon-variable, soit dans notre cas un tableau avec chaque échantillon en ligne (ex. D1 pour l'échantillon prélevé à Dourdan lors de la campagne 1) et les éléments mesurés en colonne correspondent aux variables. Le calcul de l'ACP se base sur une loi équiprobable impliquant le même poids pour toutes les mesures, ce qui permet d'éviter des biais liés aux fortes variations d'une variable spécifique par exemple. La matrice va alors être diagonalisée puis les valeurs

propres des variables vont être calculées. A partir des corrélations entre les variables, l'ACP génère alors des facteurs communs (appelées composantes principales ou CP), classés suivant leur inertie totale, c'est-à-dire la quantité de données expliquée (en pourcentage). La transposition des variables dans un plan bidimensionnel comportant les CP comme axes permet d'observer les variables corrélées, l'analyse de la composition des CP permet d'en déduire des hypothèses quant à leur signification. L'inertie obtenue pour chaque variable dans le plan factoriel correspond à la qualité de sa représentation par chaque CP. Ainsi, plus l'inertie est faible, plus l'interprétation pour la variable devra être faite avec précaution puisqu'elle n'est pas bien représentée. Sur ce même plan, les échantillons (ou individus) peuvent également être représentés permettant alors une interprétation plus complète des données tenant compte à la fois du comportement des variables entre elles, et de l'association échantillons-variables.

La deuxième analyse de statistiques descriptives est la CAH permet d'organiser les variables et les échantillons en fonction de leurs caractéristiques communes de manière à créer des classes successives qui vont finalement résulter en un arbre binaire de classification (ou dendrogramme). La longueur des traits verticaux reliant les classes de variables ou individus entre eux témoigne de leur distance ou dissimilarité. L'objectif final de la CAH dans notre cas est similaire à l'ACP, c'est-à-dire d'observer des regroupements entre variables (i.e. concentrations élémentaires) et individus (i.e. échantillons). Les différentes classes résultantes permettent alors de déduire par exemple des comportements similaires pour certains éléments, ou des regroupements d'échantillons liés à certains critères, comme le site ou l'hydrologie.

CHAPITRE 3

Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge :

Couplage des approches géochimiques de traçage des sources des éléments traces et du traçage sédimentaire par les radionucléides

Introduction

Le chapitre suivant se focalise sur la dynamique des éléments traces (ET) et leur source et ainsi que sur la dynamique des particules dans le bassin de l'Orge. L'efficacité du couplage des approches de traçage par les radionucléides et par la géochimie élémentaire et isotopique sera mise en avant dans ce chapitre, qui s'articule en trois parties.

Tout d'abord, la première partie sera constituée d'un article intitulé « Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides » publié dans *Environmental Science and Pollution Research* en 2018 (doi : 10.1007/s11356-018-2892-3), traitant de l'impact de l'urbanisation sur les niveaux de contamination particulaire de l'Orge, des variations temporelles des dynamiques des sédiments en relation avec les régimes hydrologiques, et de la source des ET apportés à la rivière.

La seconde partie concerne l'application des résultats obtenus avec les radionucléides aux données d'éléments traces afin d'évaluer la qualité d'un modèle basé sur les radionucléides pour estimer la contamination de la rivière, et les niveaux de contamination des particules porteuses des contaminants.

Enfin, la troisième partie se focalise sur les « road deposited sediments » (RDS), à travers une comparaison des données géochimiques et isotopiques à l'échelle régionale et mondiale, permettant d'apprécier l'homogénéité des contaminations et des signatures de RDS en milieu urbain malgré des contextes géographiques variés.

1. Tracing the sources of suspended sediment and particle-bound trace metal elements in an urban catchment coupling elemental and isotopic geochemistry, and fallout radionuclides

Claire Froger^{1, 2}, Sophie Ayrault¹, Olivier Evrard¹, Gaël Monvoisin², Louise Bordier¹, Irène Lefèvre¹, Cécile Quantin²

Claire Froger

e-mail : claire.froger@lsce.ipsl.fr

¹ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

² Géosciences Paris Sud (GEOPS), Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Orsay, France

Abstract

The excessive supply of contaminants from urban areas to rivers during the last centuries has led to deleterious impacts on aquatic ecosystems. The sources, the behavior and the dynamics of these contaminants must be better understood in order to reduce this excessive anthropogenic pollution. Accordingly, the current research investigated the particle-bound trace element (TE) contamination of the 900-km² Orge River (Seine basin, France) and the potential sources of these particles (agricultural or forest soils, channel banks, road deposited sediments), through the analysis of multiple fallout radionuclides, elemental geochemistry and lead isotopic composition on suspended particulate matter (SPM) collected during a hydrological year at four stations following an increasing urbanization gradient (300 to 5000 inhab.km⁻²). Fallout radionuclide measurements showed an increasing contribution of recently eroded particles from urban areas to the SPM in downstream direction. However, this contribution varied depending on hydrological conditions. A greater contribution of particles originating from urban areas was observed during low stage periods. On the contrary, the contribution of agricultural soils and channel banks that are less enriched in contaminants and fallout radionuclides was higher

during seasonal floods, which explained the dilution of radionuclide contents in sediment transiting the river during those events. Trace element contamination of SPM in Cu, Zn, Pb and Sb increased from moderate to significant levels with urban pressure in downstream direction (with corresponding enrichment factors raising from 2 to 6). In addition, Pb isotopic ratios indicated that the main source of Pb corresponded to the “urban” signature found in road deposited sediments. The low variations in lead isotope ratios found in the SPM for contrasting hydrological conditions demonstrated the occurrence of a single source of Pb contamination. These results demonstrate the need to better manage urban runoff during both flood and low precipitation events to prevent the supply of diffuse particle-bound contamination to rivers draining urban areas.

Keywords

Road Deposited Sediment; lead isotopes; sediment fingerprinting; recent sediment; legacy contamination.

1.1. Introduction

Human activities have strongly disturbed river ecosystems across the world through the significant supply of contaminants including an excess of nutrients and trace elements (TE) to the rivers (Meybeck, 2001; Vörösmarty et al., 2010). When these inputs exceed a certain level, a better management of river pollution is required through the reduction of industrial and domestic discharges or the improvement of wastewater treatment (Middelkoop, 2000; Rabalais et al., 1996; Santschi et al., 2001). The Seine River Basin draining Paris Megacity provides an emblematic example of anthropogenic river basin that has been exposed to significant pollution levels for more than one century (Grosbois et al., 2006; Meybeck et al., 2016).

The temporal evolution of contamination levels in the Seine River basin was previously reconstructed through the calculation of pollutant budgets and fluxes, in particular for metals such as Cu, Zn, Cd and Pb (Thévenot et al., 2007). Another strategy to reconstruct the historical contamination of the basin consists in analyzing sediment cores collected in frequently flooded areas in alluvial plains. These investigations showed that particulate TE contamination in the

Seine River reached a peak in the 1960s when the industrial development in the basin was maximal (Ayrault et al., 2012; Le Cloarec et al., 2011; Lorgeoux et al., 2016b). Since 1980, a global decrease in TE contamination levels has been observed in sediment transiting the Seine River as a result of the deindustrialization of the region and the adoption of environmental protection laws (Meybeck et al., 2016). For instance, the French law on water resources in 1992 and the European Water Framework Directive in 2000 contributed to define target quality requirements at the catchment scale. However, despite these efforts, particulate-bound TE concentrations remain at a high level nowadays (Horowitz et al., 1999; Le Pape et al., 2012; Priadi et al., 2011b; Thévenot et al., 2007).

Accordingly, the current sources and pathways supplying particulate pollutants to the rivers draining the Seine basin should be identified. Their respective contribution should be quantified to properly guide management decisions to improve the water and sediment quality. To this end, sediment tracing or fingerprinting techniques have been developed to identify the sources supplying material to the river through the analysis of conservative physico-chemical properties in both sources and sediment (Haddadchi et al., 2013). However, these methods have mostly been developed and applied in agricultural and rural catchments (Foucher et al., 2015; Le Gall et al., 2017b; Wilkinson et al., 2013). The identification of sediment sources in an urban basin as complex as the Seine River basin requires the inclusion of multiple specific sources of particles and contamination such as waste water treatment plants and urban runoff.

The identification of contamination sources using geochemical tracers including TE concentrations associated with their isotopic composition has been widely used from the late 1980s (Chen et al., 2009; Juillot et al., 2011). In particular, lead isotopic ratios were shown to provide a powerful tool for identifying the lead sources as this isotopic signature is specific of a given ore type and it was demonstrated to remain stable during its transfer with particles in the environment (Gulson et al., 1994; Komárek et al., 2008; Vaasjoki and Gulson, 1985). In France, significant modifications of lead isotopic ratios measured in environmental samples such as airborne particles or river sediments during the last several decades were attributed to changes in anthropogenic inputs of lead (Cloquet et al. 2006; Carignan et al. 2005; Ayrault et al. 2012; Monna et al. 1995). For instance, the increasing proportion of lead originating from the use of leaded gasoline was demonstrated in sediment collected during the 1990s (Elbaz-Poulichet et al., 1986; Monna et al., 1997; Véron et al., 1999). Then, after the ban of leaded gasoline in 2000, a rapid shift in isotopic signatures was found in sediment and indicated the quick and strong reduction of gasoline contribution to the total lead contamination found in the

environment (Ayrault et al., 2012). Accordingly, lead isotopic ratios was measured in association with elemental geochemistry to trace potential changes in contamination sources and magnitude in sediment transiting urban catchments (Le Pape et al., 2013).

Furthermore, the transfer times of sediment and their potential spatial variations within a catchment was investigated to check whether sediment transiting the river has been recently eroded from the sources, or whether it mainly consists of material that was stored in the channel before being resuspended. To this end, sediment fingerprinting techniques based on the measurement of fallout radionuclides (FRN) characterized by different half-lives (^{137}Cs , ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) have been increasingly used, although they were mainly applied in agricultural catchments (Evrard et al., 2010; Gellis et al., 2017; Le Gall et al., 2017a; Matisoff et al., 2002). These natural (^7Be , $T_{1/2}= 53$ d; and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, $T_{1/2}= 22$ y) and artificial (^{137}Cs , $T_{1/2}= 30$ y) FRN are mainly supplied to the soils by wet fallout, and they then quickly and strongly bind to fine particles (Mabit et al., 2008). The input of natural radionuclides is continuous, whereas that of radiocesium was exclusively associated with the thermonuclear bomb testing in the 1950s-1960s and the Chernobyl accident, as the fallout following Fukushima accident was shown to be negligible in France (Evrard et al., 2012). Accordingly, ^{137}Cs is mainly used to discriminate between topsoil material exposed to the fallout, and subsurface material sheltered from the rainfall. In addition, the contrasting half-lives of ^7Be and ^{210}Pb are used to discriminate between material enriched in ^7Be , reflecting their recent exposition to rainfall, and sediment depleted in ^7Be , reflecting their longer storage in the river channel (Evrard et al., 2016, 2010; Matisoff et al., 2005). To the best of our knowledge, the current study would provide one of the first studies coupling the measurement of multiple fallout radionuclides with elemental/isotopic geochemistry in sediment transiting an urban river.

To conduct the current research, one of the most contaminated (Ayrault et al., 2014; Le Pape et al., 2012) sub-catchments of the Seine River Basin (i.e., the Orge River) was selected as it shares most characteristics of the Seine River basin (67,000 km²) while covering a much smaller surface area (900 km²). Furthermore, the Orge River catchment is exposed to a strongly increasing urban pressure in downstream direction, associated with a change in land uses (dominance of cropland and forest in upper catchment parts vs. dominance of urban areas close to the outlet) providing an ideal case-study to investigate the relationship between land-use and contamination processes. Finally, wastewater collected in this catchment is mainly redirected to a single treatment plant located in a nearby catchment, reducing the number of potential sources of sediment to the river (i.e. topsoil, channel banks, urban runoff).

The objectives of the current research were to define the sources and the dynamics of particles transiting the Orge River using fallout radionuclides as well as to quantify the levels and the sources of particle-bound contaminants using elemental geochemistry and lead isotopic ratios. To meet this goal, river sampling was conducted in the Orge River catchment on various occasions to cover variations of hydrological conditions. The implications of these results to improve our understanding of particle transfer in urban catchments and to guide the management of contamination sources will finally be discussed.

1.2. Material and methods

1.2.1. Study site

All samples were collected in the Orge River catchment, a sub-catchment of the Seine River Basin located 30km south of Paris City (Figure 3 - 1). Three sampling sites were selected on the main stem of the Orge River, whereas a fourth site was located on its main tributary, the Yvette River. The proportion of urban areas strongly increases in downstream direction, varying from 1% in upper catchment parts to 56% at the outlet (Table 3 - 1). This change is reflected by the strong increase in population densities in the drainage areas (from 300 inhabitants per km² at the most rural study site – Dourdan (“D”), to 5000 inh.km⁻² at Viry (“V”, nearby the outlet). Although wastewater is mainly treated outside of the catchment, misconnections in the sewage network are widespread especially at the outlet, with connection failures estimated to reach 20% (SAGE Orge-Yvette, 2011). Data on impervious surfaces in France for 2012 were retrieved from the European database CORINE Land Cover on land uses (Gallego et al., 2016) and used to calculate impervious surface proportions in a 2.5, 5 and 10 km radius around stations and in the sub-catchments drained by each monitoring station.

Finally, the geology of the catchment is characterized by Eocene formations including carbonate rocks, marls and gypsum, and Oligocene formations dominated by Fontainebleau sands (Le Pape et al., 2012; Schneider, 2005). Agricultural soils consisted of Luvisols, urban soils mainly corresponded to Fluvisols and some Luvisols, and forest soils to Planosols and Luvisols based on the FAO World Reference Base classification.

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

Table 3 - 1: Land use proportions and population densities in the Orge River sub-catchments drained by the river monitoring sites

Sub-catchments	Dourdan	Egly	Yvette	Viry (outlet)
Urban areas (%)	1	11	20	56
Agricultural land (%)	86	49	42	33
Forests (%)	12	40	38	12
Population density (inhabitants.km ⁻²)	300	1400	2100	5000

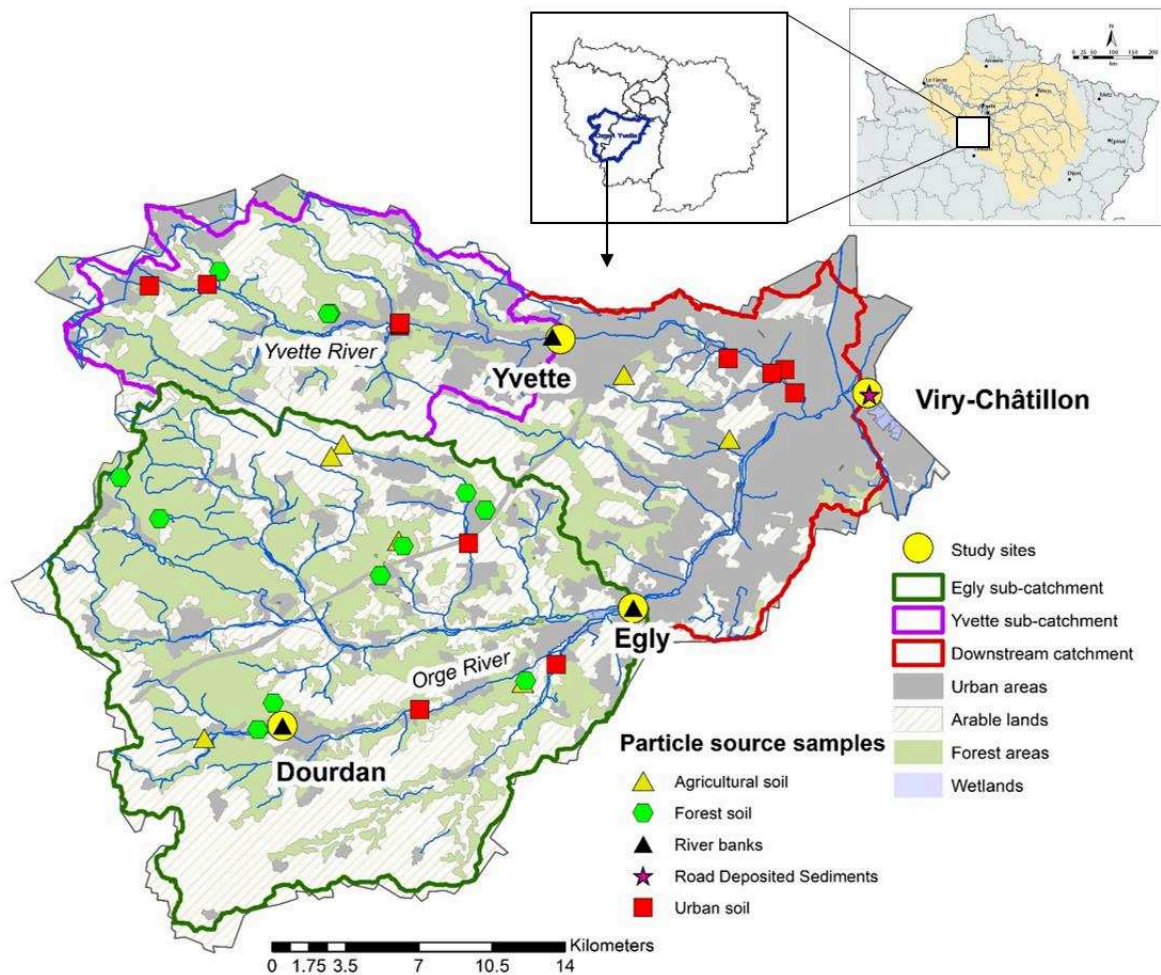


Figure 3 - 1: Orge River catchment: location, land use characteristics and monitoring stations (Source of the land use data: Corine Land Cover, 2012)

1.2.2. Hydrological conditions

Sampling was conducted during a hydrological year with seven campaigns organized from June 2015 to December 2016. Water discharge at the upstream station in Dourdan (“D”) varied from 0.1 to 1.1 m³.s⁻¹ (annual mean of 0.2 m³.s⁻¹ from May 2015 to December 2016). At the downstream station in Viry-Châtillon (“V”), discharge ranged from 1.4 to 20.5 m³.s⁻¹ (mean 3.3 m³.s⁻¹). The discharge of the main tributary, i.e., the Yvette River, varied from 0.7 to 12 m³.s⁻¹, with a mean of 1.8 m³.s⁻¹ (May 2015 –December 2016).

Sampling campaigns were organized to cover the hydrological variations of the Orge River and their seasonality (Figure 3 - 2). Accordingly, two campaigns were conducted during low stage periods with discharge < 2 m³.s⁻¹ in June 2015 and August 2016 (Viry discharge records). Sampling during campaigns with discharge comprised between 3 and 4 m³.s⁻¹ in Viry was conducted in January 2016 and November 2016. Finally, flood campaigns were organised in September 2015 and April 2016 with discharges varying between 6 and 10 m³.s⁻¹ at the outlet.

Furthermore, sediment traps were deployed from November 22, 2016 to January 3, 2017 to compare instantaneous vs. longer term records of sediment characteristics and TE contamination.

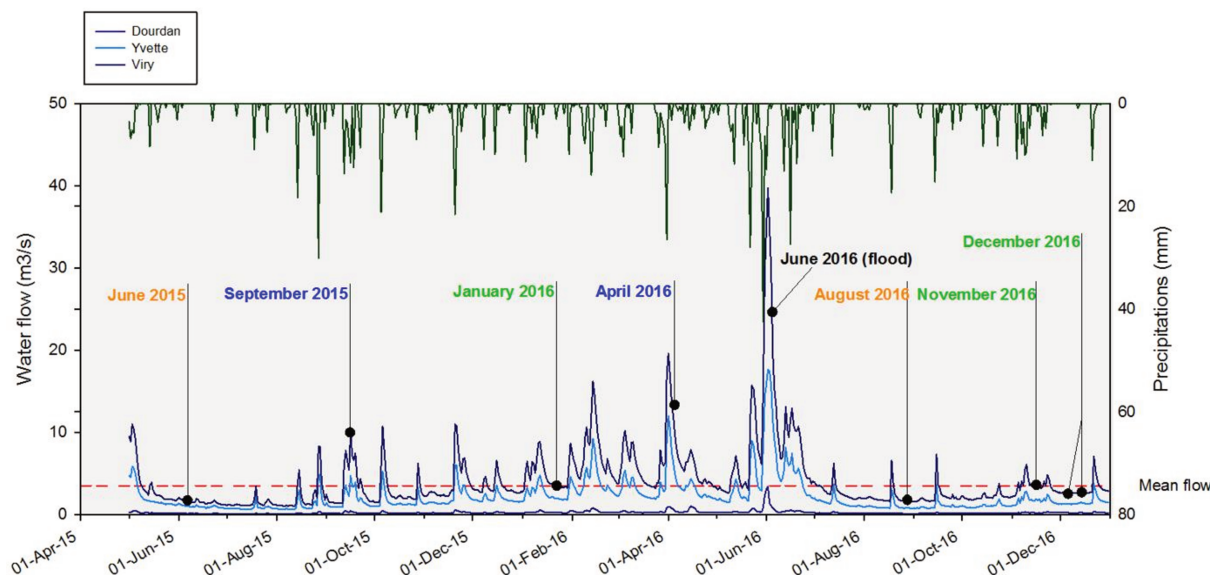


Figure 3 - 2 : River discharge and precipitation recorded in the Orge River catchment from May 2015 to December 2016. Mean water discharge at Viry site (Red dotted line). Low flow campaigns (Orange): June 2015 (28/05/2015 - 03/06/2015) and August 2015 (24/08/2016 - 29/08/2016). Average flow campaigns (Green): January 2016 (21/01/2016 – 25/01/2016), November 2016 (16/11/2016 – 22/11/2016) and December 2016 (5/12 and 15/12/2016). High flow campaigns (Blue): September 2015 (16/09/2015 – 21/09/2015) and April 2016 (07/04/2016 – 11/04/2016). Flood campaign (Black): June 2016 (2, 3 and 6/06/2016).

Precipitation amounts were retrieved from national meteorological records (Météo France, www.meteofrance.com) based on daily rainfall measurements at two rain gauges, one situated in Dourdan and the second in Bretigny-sur-Orge at mid-distance between Egly and Viry-Châtillon (Figure 3 - 1).

1.2.3. Sampling and geochemical analysis

1.2.3.1. *River sampling*

Two types of samples were collected in the river: instantaneous samples of river water including dissolved and particulate phases, and integrative samples of suspended particulate matter collected during 4 to 5 days using sediment traps. The choice of sampling procedures was guided by the requirement of a significant amount of material (several grams) for (conducting) radionuclide measurements, difficult to achieve through the filtering of river water and justified by the representativity of (sediment) material collected in traps as demonstrated in several studies (Gateuille et al., 2014a; Priadi et al., 2011a). Prior to the sampling, all the flasks and bottles were washed with HNO₃ 5% and rinsed three times with ultrapure water. In the field, they were washed again several times before collecting the samples.

On the first day of each campaign, about 10 L of water were sampled at each site to collect instantaneous SPM and 1 L of additional water was sampled for analyzing the dissolved phase only. In Egly (“E”) additional samples were taken from a pipe discharging water directly into the river ($E_{\text{discharge}}$). During each campaign, sediment traps were deployed in the river approximately 30 cm under the surface water level and submerged using ballast to collect suspended particulate matter. These traps consisted of two PET bottles of 1 L with ten drills of 2 cm diameter at their base, tied together to increase SPM collection. Four to five days later, sediment traps were collected and instantaneous river water samples were collected again. Physico-chemical parameters (pH, conductivity and temperature) were recorded during each sampling campaign.

1.2.3.2. *Particulate source sampling*

Samples representative of the potential sediment sources were collected across the catchment (Figure 3 - 1).

First, topsoil samples were taken from A and L horizons in forests (n=10), as well as in agricultural (n=5) and urban (n=8) areas. Most of those samples were collected in June 2015, however three samples located in Dourdan were collected in 2017. Second, the eroding face of the channel banks was sampled in Dourdan, Egly and Yvette in August 2016, at a distance of ~50 cm from the top, the first 2 cm were removed before sampling to avoid the collection of particles originating from topsoil erosion. Channel bank samples could not be taken in the downstream section of the river as it is channelized. Third, Road Deposited Sediments (RDS), consisting of a mixture of particles transported by urban runoff on impervious surfaces, were sampled by sweeping the road with a plastic-made brush at Viry stations in November 2016. Finally, a deep loess-derived Luvisol sample was collected at 135 cm depth in a trench dug under cropland on the Saclay Plateau, north of the Yvette River, to provide the potential background contamination signature in the study area.

1.2.3.3. Sample preparation

River water samples were filtered (<0.45 µm porosity), dissolved aliquots were partly acidified (HNO₃ 0.5 N) for subsequent TE and cation analysis and the remaining water was stored for anion, silica and carbonate analyses. Suspended particulate matter from sediment traps was centrifuged (2800 g) and freeze-dried. Suspended particulate matter and RDS were sieved to 200 µm (Pratt and Lottermoser, 2007), and soil samples to 2 mm.

Approximately 100 mg of finely crushed SPM was mineralized in Teflon beakers and heated by Digiprep block (SCP Science). Three replicates were analyzed for each SPM sample collected in traps and for those instantaneous SPM samples with sufficient material available. Standard errors associated with the measurements were calculated from those analyses conducted on these three replicates.

A three-step digestion was performed with first 4 mL of HF (30%) and 2 mL HClO₄ (67%) left at ambient temperature for 2h then heated at 150°C for 6 hours. The second digestion phase used 3.75 mL of HCl (30%) and 1.25 mL of HNO₃ (67%), added and kept at ambient temperature for 8 hours before heating at 120°C during 3h20. Finally, the last part consisted of three successive evaporations for 1 hour at 110°C after addition of 1mL of HNO₃ (67%). The final solutions were transferred to 50 mL Falcon® (polyethylene) tubes. Each digestion

included a geostandard (Lake Sediment SL1 AIEA) and a blank to control mineralization quality.

1.2.3.4. *Geochemical analysis*

Major elements

Major elements (Ca, Na, Mg, K, Al, Fe) were determined by Atomic Absorption Spectrometry in both mineralized SPM and dissolved phases using a VARIAN AAS240FS instrument.

Trace elements concentrations

Minor and trace element (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Tl) contents of mineralized particulate samples and acidified dissolved samples were measured using an Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometer (ICP-QMS, X-Series, CCT II & Thermoelectron, France). A standard of river water (SRM 1640a, NIST, USA) was used to control ICP-QMS precision, and the correction of instrumental drift was based on the deviation observed on internal standards (Re, Rh and In). To avoid interferences, additional series of analyses were conducted using the Collision Cell Technology mode using gas input (H₂ (7%) and He (93%)) in particular for elements such as Cr, Fe, Ni, Zn, As.

Lead isotope ratio determination

Lead isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) were measured in solutions of mineralized samples by HR-ICP-MS (Thermo Element XR, single collector). Measurement settings were a dwell time of 10 ms, 420 sweeps, and 5 replicates per sample. A Pb reference material NIST NBS 981 was measured every three samples to control instrument drift and mass bias. The 2σ -error average of isotopic ratios was $0.14\% \pm 0.06$ ($n = 60$). The solutions of mineralized sediment lake standard SL1 were measured with samples and presented values of 1.2177 ± 0.0035 in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and 2.0320 ± 0.0091 in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($n = 12$) in agreement with those reference values of 1.217 ± 0.008 in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and 2.037 ± 0.003 in $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Farmer et al., 2002).

1.2.4. Radionuclide measurements

Radionuclides were measured on SPM from sediment traps, RDS and channel banks samples rapidly after sampling (< 21 days). Topsoil samples collected in 2015 were analyzed in February 2017, (unfortunately) after the full decay of ^7Be . In contrast, the 3 samples collected in May 2017 were analyzed within two weeks after sampling. The samples were placed in polyethylene containers and sealed airtight. The activities of ^7Be , ^{210}Pb and ^{137}Cs were quantified at 447.6 keV, 46.5 keV and 661.5 keV by gamma spectrometry using very low-background coaxial N and P type GeHP detectors (Ortec, Canberra) available at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) in Gif-sur-Yvette, France. The excess ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) contribution originating from atmospheric fallout was calculated by subtracting from the total ^{210}Pb activity, the supported activity determined by two ^{222}Ra daughters (^{214}Pb and ^{214}Bi) measured at 295.2 and 351.9 keV for ^{214}Pb and 609.3 keV for ^{214}Bi . Activities were all expressed in Bq.kg^{-1} and decay-corrected to the sampling date. Internal and certified International Atomic Energy Agency (IAEA) standard were used to verify counting efficiency and measurement reliability. The analytical errors were of ca. 10% for ^{137}Cs and ^{210}Pb and of 20% for ^7Be .

1.2.5. Calculation of residence time and contribution of recently eroded particles

The residence time of particles in the river was estimated using the following equation (3 - 1) reported in Matisoff et al., (2005):

$$t = \frac{-1}{(\lambda_{7\text{Be}} - \lambda_{210\text{Pb}})} \ln\left(\frac{A}{B}\right) + \frac{1}{(\lambda_{7\text{Be}} - \lambda_{210\text{Pb}})} \ln\left(\frac{A_0}{B_0}\right) \quad (3 - 1)$$

Where $\lambda_{7\text{Be}}$ and $\lambda_{210\text{Pb}}$ are the decay constants of respectively ^7Be and ^{210}Pb in d^{-1} , A and B are ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities measured in SPM samples in Bq.kg^{-1} and A_0 and B_0 the ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities of recently eroded particles. In the current research, the reference value for the ratio A_0/B_0 was fixed to 3.3, which corresponds to that maximum ratio found in road deposited sediments collected at the Viry site.

The percentage of recently eroded particles was also calculated (Matisoff et al., 2005)(Eq. (3 - 2)):

$$\% \text{ of recently eroded sediment} = 100 \times \frac{(A/B)}{(A_0/B_0)} \quad (3 - 2)$$

The reference value for A_0/B_0 was identical to that used in Eq. (3 - 1).

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

Based on ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities measured in SPM, a two-end-member equation was used to calculate the contribution of “older particles” with low activities in ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) and “recently tagged particles” with high activities in ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. The system of equations is detailed as follows:

$$^7\text{Be}_{\text{SPM}} = x ^7\text{Be}_{\text{old particles}} + y ^7\text{Be}_{\text{recent particles}} \quad (3 - 3)$$

$$^{210}\text{Pb}_{\text{SPM}} = x ^{210}\text{Pb}_{\text{xs old particles}} + y ^{210}\text{Pb}_{\text{xs recent particles}} \quad (3 - 4)$$

Where x and y are the respective proportions of older particles and recently eroded particles, and their ^7Be and ^{210}Pb activities ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$). Contributions are calculated with the function Solver in Excel using a system of two equations with a two-step resolution.

1.2.6. Statistical analysis

Statistical tests were conducted to compare geochemical and radionuclide results between defined groups of samples. First, the Shapiro-Wilk test was used to evaluate the normality of the sample distributions with a selected α value of 0.05 defining the p-value limit (Shapiro and Wilk, 1965). Following the result of Shapiro test, sample comparison was conducted using Student's test (or t-test) to compare two groups of normal distribution datasets or ANOVA to compare more than two groups. For those data with non-normal distributions, Kruskal-Wallis test was performed (Siegel and Castellan, 1988). Those three tests were interpreted using an α value of 0.05.

1.3. Results and discussion

1.3.1. Sources of SPM and particle dynamics

1.3.1.1. *Characterization of SPM sources*

Concentrations in ^{137}Cs measured in SPM and in potential sediment sources are presented in Figure 3 - 3, along with the results of the corresponding statistical comparison.

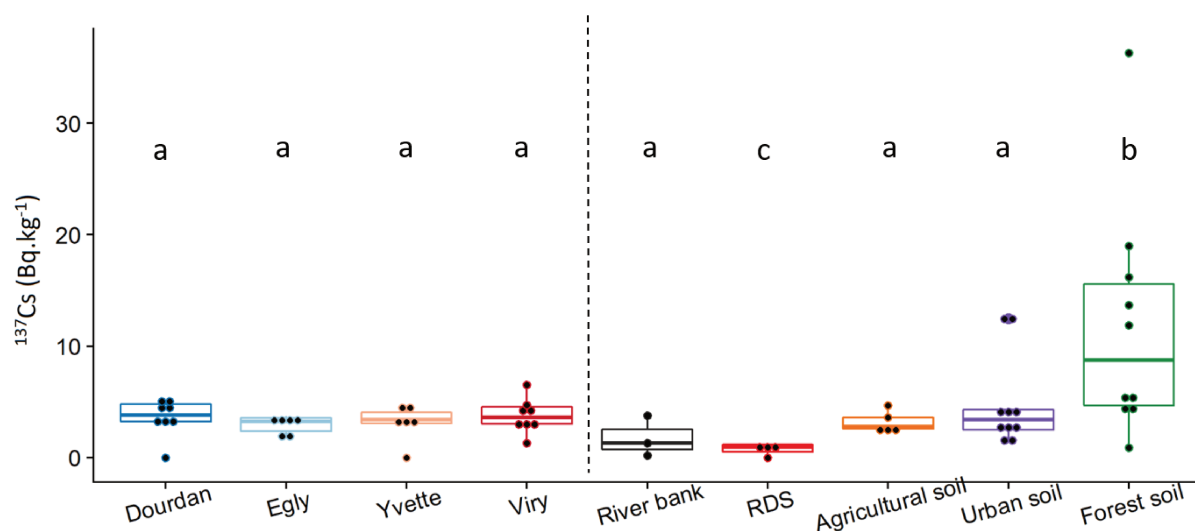


Figure 3 - 3 : ^{137}Cs contents in Bq.kg^{-1} for SPM collected at D, E, Y, V, as well as in potential sources (channel bank, agricultural soil, forest soil and Road Deposited Sediment). Values characterized by the same letter (a, b or c) are not significantly different at the $\alpha = 0.05$ level

Suspended particulate matter from the Orge and Yvette Rivers showed relatively stable ^{137}Cs activities of $3.5 \pm 1.4 \text{ Bq.kg}^{-1}$, similar to those found in most particle sources (i.e. river banks, RDS, agricultural and urban soils), with the exception of forest soils having a median activity of 8.8 Bq.kg^{-1} and a maximum value of 36.3 Bq.kg^{-1} (Table S6). Statistical tests confirmed the significance of this difference, excluding forest soils as a potential major source of particles in upper sections of the Orge River. This exclusion was corroborated by results found for major elements, with a depletion in K, Na and Mg in forest soils compared to those concentrations found in other potential sources (Fig. S1), supporting the conclusion that forest soils did not provide a major source of particles in upper catchment parts. Moreover, RDS showed low ^{137}Cs activities (median 0.5 Bq.kg^{-1}), suggesting that RDS did not provide a dominant source of particles. Channel banks collected along the Orge River showed lower ^{137}Cs activities of $1.4 \pm 1.8 \text{ Bq.kg}^{-1}$ than SPM, although they were not statistically different. Finally, agricultural and urban soils showed a ^{137}Cs activity of $2.8 \pm 0.8 \text{ Bq.kg}^{-1}$ and $4.9 \pm 0.2 \text{ Bq.kg}^{-1}$ very similar to those results found in SPM. Accordingly, channel banks, agricultural soils and urban soils could not be discriminated based on their ^{137}Cs activities, both providing potential significant sources of sediment to the river.

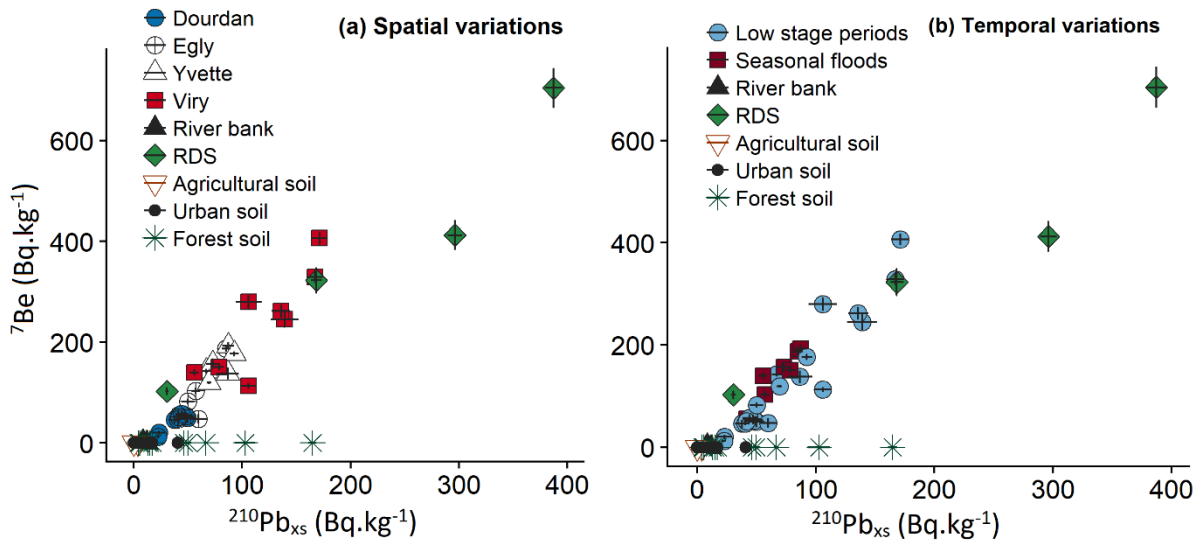


Figure 3 - 4 : ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities measured in SPM collected at the four river stations (a: Spatial variations) during contrasted hydrological regimes (b: Temporal variations), as well as in RDS at the outlet site Viry, and in potential sources (agricultural soils, urban soils, channel banks and forest soils)

A progressive increase in ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ concentrations was measured in SPM collected in downstream direction in the Orge River (Figure 3 - 4a, for a plot of their spatial variations). In Dourdan, SPM signatures ranged between 12 and 57 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ for ^7Be and from 22 to 50 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ for $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. In contrast, in Viry, SPM showed much higher values varying from 113 to 406 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ for ^7Be and from 56 to 171 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ for $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. This increase in radionuclide concentrations measured in SPM indicated the increased supply of recently eroded particles in downstream direction. The suspended particulate matter signatures in ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ plot well along a mixing line between two potential particle sources (Figure 3 - 4): the first end-member corresponded to RDS with respective maximum values in ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ up to 704 ± 40 and $387 \pm 8 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, whereas the second end-member could not be selected between channel banks, agricultural soils and urban soils to identify the main source supplying particles to the river. However, given the virtual absence of urban soils in upper catchment parts and their low connectivity to the river network, it is very unlikely that they provided a potential major source of particles.

The strong affinity of radionuclides to the finest particle fractions including clays has been demonstrated in numerous studies (Blake et al., 2009; Davies and Shaw, 1993; Matisoff et al., 2005), and corrections based on Al or Th that are enriched in the clay fraction are sometimes applied for correcting the particle size effect (Foucher et al., 2015; Sakaguchi et al., 2006). In the current research, similar Al contents were found in SPM ($40 \pm 8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) and agricultural

soils ($38 \pm 11 \text{ g.kg}^{-1}$), and they did not significantly vary from those found in RDS and river banks ($24 \pm 2 \text{ g.kg}^{-1}$ and $26 \pm 5 \text{ g.kg}^{-1}$ respectively). These results demonstrate that the increasing ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities between soils and SPM/RDS (Figure 3 - 4) were not related to a grain size effect, and that these activities could be used for comparing particle sources and SPM. As grain size corrections may result in a bias in source contribution calculations (Smith and Blake, 2014), particle size was not corrected in the current research. During particle transfer, changes in radionuclide content could be caused by either a dilution of the signal with particles depleted in ^7Be or by the radioactive decay during the transport. In the Orge River, the constant positive relationship between ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ in SPM suggests that the dilution effect provides the main factor explaining the difference between those sites located in upper or in lower catchment parts. If the ^7Be significantly decayed during transport as a result of particle storage within the system, sediment would be depleted in this radioisotope resulting in SPM signatures falling outside of the mixing line actually observed (Figure 3 - 4). The fast transfer of particles in the river system is further supported by the estimation of short SPM residence times with a mean of 63 ± 30 days (18–140 days) (Table 3 - 2), with a significant decrease observed for the particles transiting the river at Dourdan (91 ± 22 days) compared to those transported downstream at Viry (41 ± 22 days).

Table 3 - 2 : Mean particle residence times and associated standard errors estimated for SPM samples collected at each river station

	June 2015	September 2015	January 2016	April 2016	August 2016	November 2016	December 2016	Mean value	SD
	Residence time (days)								
Dourdan	105	72	94	83	140	86	78	94	23
Egly	83	32	111	48	77	55	-	68	28
Yvette	35	32	57	34	51	43	-	42	10
Viry	88	22	49	43	18	26	41	41	22

In addition to spatial variation, radionuclide content in SPM also presented variations between low stage periods (mean and low flow periods) and seasonal floods (high waters) (Figure 3 - 4b). The changes in signatures of samples collected during seasonal floods remained limited at all stations with variations from 54 to 192 Bq.kg⁻¹ in ^7Be and 41 to 87 Bq.kg⁻¹ in $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. On the contrary, characteristics of SPM collected during low stage periods were much more scattered, with signatures varying between 12 and 406 Bq.kg⁻¹ in ^7Be and 23 to 171 Bq.kg⁻¹ in $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. During low stage periods, SPM radionuclide signatures in ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ increased strongly in

downstream direction, clearly reflecting the input of recently tagged particles from urban areas in lower catchments parts. However, residence times estimated based the on ${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratios did not vary significantly between seasonal floods and low stage periods for a given site (Table 3 - 2).

1.3.1.2. Proportion of recently eroded particles

According to the results showing a mixing line between ${}^7\text{Be}$ and ${}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Figure 3 - 4), equations (3 - 3) and (3 - 4) were used to estimate the contributions of particle sources. Accordingly, older particles were considered to originate from agricultural soils or channel banks (both showing the same signature) whereas recent particles were assumed to correspond to RDS. The mean ${}^7\text{Be}$ and ${}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities for older particles originating from agricultural soils ($n = 5$, Table S5) and river banks ($n = 3$, Table S5) were 1 Bq.kg^{-1} for ${}^7\text{Be}$ and 4.0 Bq.kg^{-1} for ${}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. Considering the large range of radionuclide activities found in RDS samples, the mean contributions of recent particles were calculated from those results obtained with the highest RDS signature (i.e. 704 Bq.kg^{-1} in ${}^7\text{Be}$ and 387 Bq.kg^{-1} in ${}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$), that closest to the SPM signatures (i.e. 323 Bq.kg^{-1} in ${}^7\text{Be}$ and 168 Bq.kg^{-1} in ${}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$), and the median RDS signature (i.e. 412 Bq.kg^{-1} in ${}^7\text{Be}$ and 232 Bq.kg^{-1} in ${}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) (Table S7). The mean standard error for the three sets of calculated contributions was 10%, with an increase from Dourdan ($4\% \pm 1$) to Viry ($17\% \pm 7$). The comparison of the recently eroded particle contributions estimated from the mixing line model and those calculated with the literature model based on ${}^7\text{Be}/{}^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratios (see section 1.2.5. and Table S8) revealed a similar trend for both approaches (Figure 3 - 5).

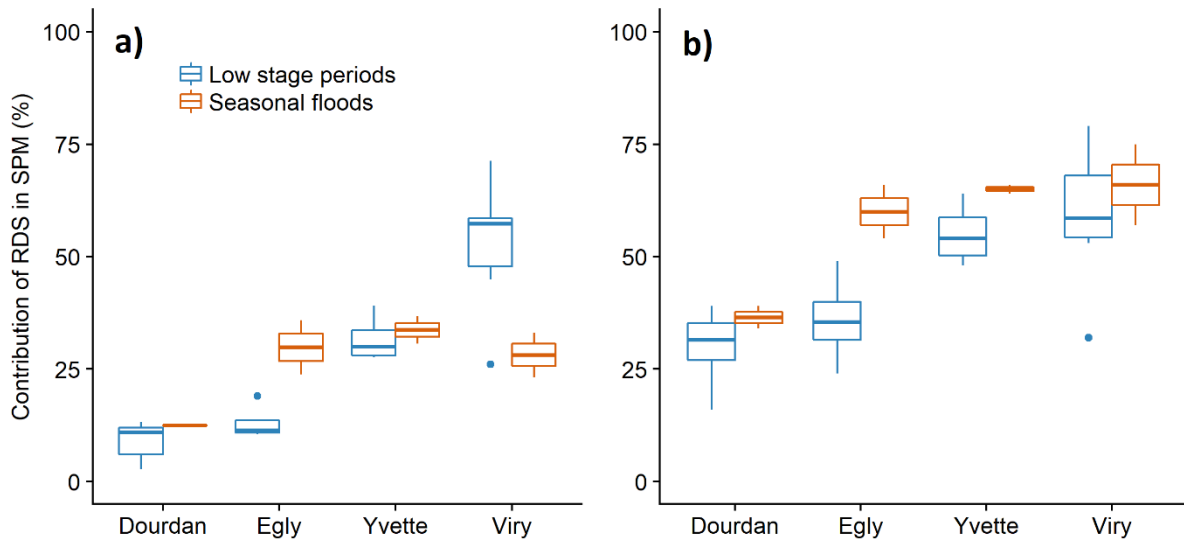


Figure 3 - 5 : Contribution of recently eroded particles to the Orge River particles estimated with the linear mixing model (a) and the $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratio model (b) following the increasing urbanization gradient in the catchment and for different hydrological regimes.

Overall, an increasing contribution of recently eroded particles was observed in downstream direction for both models, with proportions ranging from 3 to 71% (Figure 3 - 5a) for the mixing model and from 16 to 79% (Figure 3 - 5b) for the $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratio model. The main difference between both models is that the mixing model takes into account variations in the hydrological regime (Fig. 5a), which is not the case for the $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratio model (Figure 3 - 5b). For instance, higher contributions of recent particles were observed in Viry during low stage periods (i.e. campaigns of Jan. 2016, Nov. 2016, Dec. 2016, Jun. 2015 and Aug. 2016) with a median value of $57 \pm 15\%$, compared to contributions during seasonal flood (i.e. Sept. 2015 and Apr. 2016) showing a median value of $28 \pm 7\%$. Conversely, the $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratio model did not reveal any temporal differences in the contributions of recent particles. The different pattern observed for particles collected at Egly and Yvette sites showing higher recent particle contributions during seasonal floods, may reflect the current development of building activities which was shown to accelerate soil erosion and the supply of sediment to nearby rivers (Chin, 2006; Huon et al., 2017; Nelson and Booth, 2002). This hypothesis is supported by those lower residence times calculated for particles transiting the river at Egly and Yvette sites during seasonal floods (40 ± 11 days and 33 ± 2 days respectively) compared to those found during low stage periods (82 ± 23 days for Egly SPM and 47 ± 10 days for Yvette).

1.3.1.3. *Impact of urban surfaces and precipitation regime on the contribution of recently tagged particles*

The increasing urban pressure in downstream direction is demonstrated when comparing the proportions of urban surface areas found in a 2.5, 5 and 10 km radius from each sampling station (Table 3 - 3). Urban pressure is the highest in Viry draining the entire Orge catchment. As impervious surface rates evolution is similar for the three radius tested and comprised between 2.5 and 10 km, those values corresponding to the mid-distance of 5 km were retained for further analysis.

Table 3 - 3 : Proportions of impervious surfaces in the area located in a 2.5, 5 and 10km radius from each river monitoring station as well as in the drainage area of each station

Site	Impervious surfaces proportion (%)			
	2.5km	5km	10km	Sub-watershed
Dourdan	8	3	2	3
Egly	19	13	11	4
Yvette	25	17	15	9
Viry	52	48	43	12

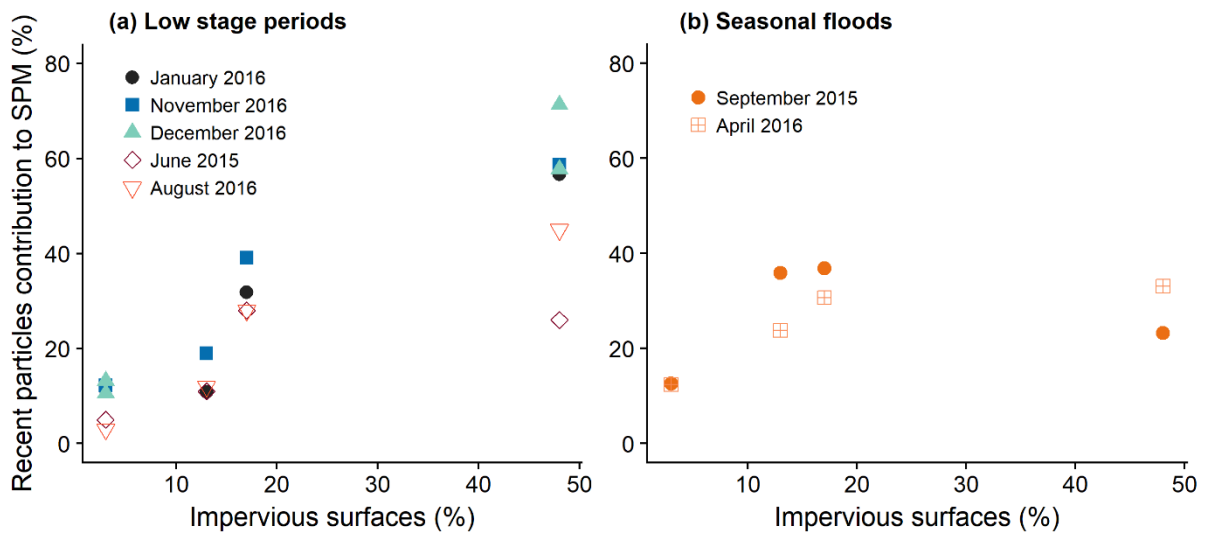


Figure 3 - 6 : Relationship between the proportion of recently tagged particles and of impervious surfaces in a 5-km wide area around each monitoring station and for various hydrological regimes ((a) Low stage periods: Janv.2016, Nov.2016, Dec.2016, Jun.2015, Aug.2016 and (b) Seasonal floods: Sept.2015, Apr.2016).

The relationship between the proportion of impervious surfaces and the contribution of recently tagged particles varied with hydrological conditions (Figure 3 - 6). During low stage periods, a

positive relationship was observed between both variables. However, contributions of recent particles showed larger variations at Viry compared to those observed at D, E and Y with an increase between low flow periods (Jun 2015, Aug 2016) and average flow periods (Jan 2016, Nov 2016 and Dec 2016). On the contrary, no relationship could be observed between the contribution of recent particles and the impervious surface areas during seasonal floods. As streamflow in the Orge River shows a rapid response to rainfall (Figure 3 - 2), those contrasted particle transfer processes observed for different hydrological regimes (i.e., low stage periods and seasonal floods) may be explained by different timing in precipitations across the entire catchment and variations in land use patterns of each station (Table 3 - 4).

Table 3 - 4 : Characteristics of antecedent precipitation recorded before sampling campaigns during the study period in Dourdan (upstream part) and Bretigny-sur-Orge (downstream part), with water flow measured at the outlet.

	Water flow at the outlet ($m^3.s^{-1}$)	Antecedent precipitation during the 7 previous days (mm)		Mean precipitation per day (mm.d ⁻¹)		Percentage of rainy days during the 2 weeks prior to sampling (rainfall amount > 2 mm)	
		Dourdan	Bretigny-sur-Orge	Dourdan	Bretigny-sur-Orge	Dourdan	Bretigny-sur-Orge
September 2015	6.5	58.7	22.8	12	6	33	33
April 2016	6.0	24.4	33.8	5	7	25	25
June 2015	1.9	1.4	1.4	0	1	0	0
August 2016	1.7	5.2	24.5	1	8	8	17
January 2016	3.5	1.4	1.8	0	1	25	25
November 2016	3.5	5	15.3	1	3	50	50
December 2016	3.1	6	2.4	1	0	17	4

To explore this hypothesis, antecedent precipitation records were compared for the sequence of sampling campaigns. The amount of antecedent precipitation varied depending on hydrological regimes and locations, with low stage periods occurring after very low mean precipitation records varying from 1 mm per day in upper catchments parts and up 8 mm per day in downstream parts. On the contrary, seasonal floods were triggered by higher rainfall varying between 5 and 12 mm per day (Table 3 - 4), suggesting variations in sediment dynamics depending on the hydrological regime. During seasonal floods (i.e. in Sept. 2015 and Apr.

2016), high intensity rainfall impacted differently upper and lower catchment parts. In upper parts mainly occupied by agricultural land, rainfall generated extensive soil erosion and supplied recently eroded particles to the river, particularly in Egly, resulting in low residence times of particles (Table 3 - 2, section 1.3.1.1.). Moreover, the short and homogenous residence times found for particles at Egly, Yvette and Viry during those flood events (Table 3 - 2) reflected the occurrence of a clear connection between upstream and downstream river sections, explaining the steady contribution of recent particles observed at these three sites. During low stage periods (i.e. Jun. 2015 and Aug. 2016), soil erosion was low in upper catchment parts (Fig. 6a) as reflected by the long residence times observed in Dourdan during both campaigns and in Viry during the June 2015 campaign (Table 3 - 2). The contribution of the recently eroded particles up to 45% observed in Viry in August 2018 could be due to the occurrence of a storm that generated extensive urban runoff one week before the sampling (Figure 3 - 2) whereas, in June 2015, sampling was conducted after 2 weeks of dry weather explaining the lower contribution of 26% of recent particles for this campaign. Finally, average flow periods (i.e., Jan. 2016, Nov. 2016 and Dec. 2016), characterized by frequent although low-intensity rainfall events (Figure 3 - 2, Table 3 - 4) showed an intermediary behaviour. In upper parts, the low contribution of recent particles (Figure 3 - 6) reflected low soil erosion, supported by a longer residence time of particles (Table 3 - 2), whereas the highest contribution of recently eroded particles (Figure 3 - 6) was found in lower river sections at Viry, reflecting the higher contribution of urban runoff in this area.

1.3.2. Contamination sources and magnitude

1.3.2.1. *Local background*

The local background signature was determined by the current research for the Orge catchment (Table 3 - 5). The comparison with the literature shows the similarity of these values with those estimated for the entire Seine Basin background. The latter values were estimated based on the analysis of riverbed sediment samples collected in 56 small rural, agricultural and forested catchments across the Seine River basin and two additional riverbed sediment samples collected in an archeological site (aged of 5000 BP) in Bercy (Paris intramuros) (Horowitz et al., 1999; Thévenot et al., 2002). These background values were used in numerous studies investigating the metallic contamination of sediment transiting the Seine River (Le Cloarec et al., 2011; Meybeck et al., 2007; Thévenot et al., 2007).

Table 3 - 5 : Comparison of the metal background values defined for the Seine River (Thévenot et al., 2002) for the Orge River (this study) and the Upper Continental Crust ((Taylor and McLennan, 1995))

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb	Al
	mg.kg⁻¹							
Luvisol (Saclay plateau soil)	69	10	31	11	74	0.6	18	49700
Seine background ^{a, b}	40	9	16	15	60	0.8	20	33000
Upper Continental Crust ^c	35	10	20	25	71	0.2	20	80400

^a: Thévenot et al. 2002; ^b: Le Cloarec et al. 2011; ^c: Taylor & McLennan 1995

The values of 11, 74, 0.6, 18 and 10 mg.kg⁻¹ respectively in Cu, Zn, Sb, Pb and Co measured in the Luvisol of the Orge River catchment are similar with both UCC values and the Seine River background. However, higher values in Cr and Ni of 69 and 32 mg.kg⁻¹, found in the Orge River catchment, could indicate a contamination of the Luvisol by agricultural fertilizers especially for Cr (Le Pape et al., 2012).

1.3.2.2. Contamination on suspended particulate matter and particle sources

Enrichment factors (EF) were calculated (Chester & Stoner 1973) based on trace element concentrations in SPM, agricultural soils, river bank and RDS provided in the Supplementary Material (Tables S1 and S3 for SPM, Table S5 for potential particle sources):

$$EF = \frac{[TE]_{SPM}/[Al]_{SPM}}{[TE]_{background}/[Al]_{background}} \quad (3 - 5)$$

With [TE] the trace element concentration and [Al] the aluminum concentration in in mg.kg⁻¹ measured in SPM and in the local Orge geochemical background as defined in Table 3 - 5.

Trace element concentrations and EF calculated in SPM collected in the Orge River (Table S1 and 3) did not show any significant temporal variation throughout seasons or for different hydrological regimes.

In contrast, spatial variations were significant and they showed that changes in EF in SPM followed two trends. First, Cu, Zn, Sb, Pb showed increasing EF values in downstream direction, with values ranging from 3 to 9 for Cu, 2 to 7 for Zn, 3 to 6 for Pb and 2 to 7 for Sb.

Significance of the differences observed between sites was verified with a Kruskal-Wallis test and conclusive for all four contaminants. According to the literature (Sutherland, 2000; Szuszkiewicz et al., 2016), an EF lower than 2 indicates a minimal contamination, moderate contamination corresponds to EF varying between 2 and 5 and significant contamination is observed when EF exceed 5. Accordingly, SPM from the Orge River catchment appears to be moderately contaminated in Dourdan, Egly, Yvette, whereas it is considered to be significantly contaminated in Viry for Cu, Zn, Sb and Pb. Furthermore, a significant correlation was observed between Cu-Zn-Sb-Pb with $r^2 > 0.9$ (Table A1 - S10, Annexe 1) suggesting the supply of these four contaminants by a common source likely located in urban areas found in the lower catchment parts. Second, Ni, Co and Cr showed stable EF values ~ 1 throughout time for all three contaminants, which likely indicates that these elements are provided by the geochemical background, and no enrichment is observed in downstream direction.

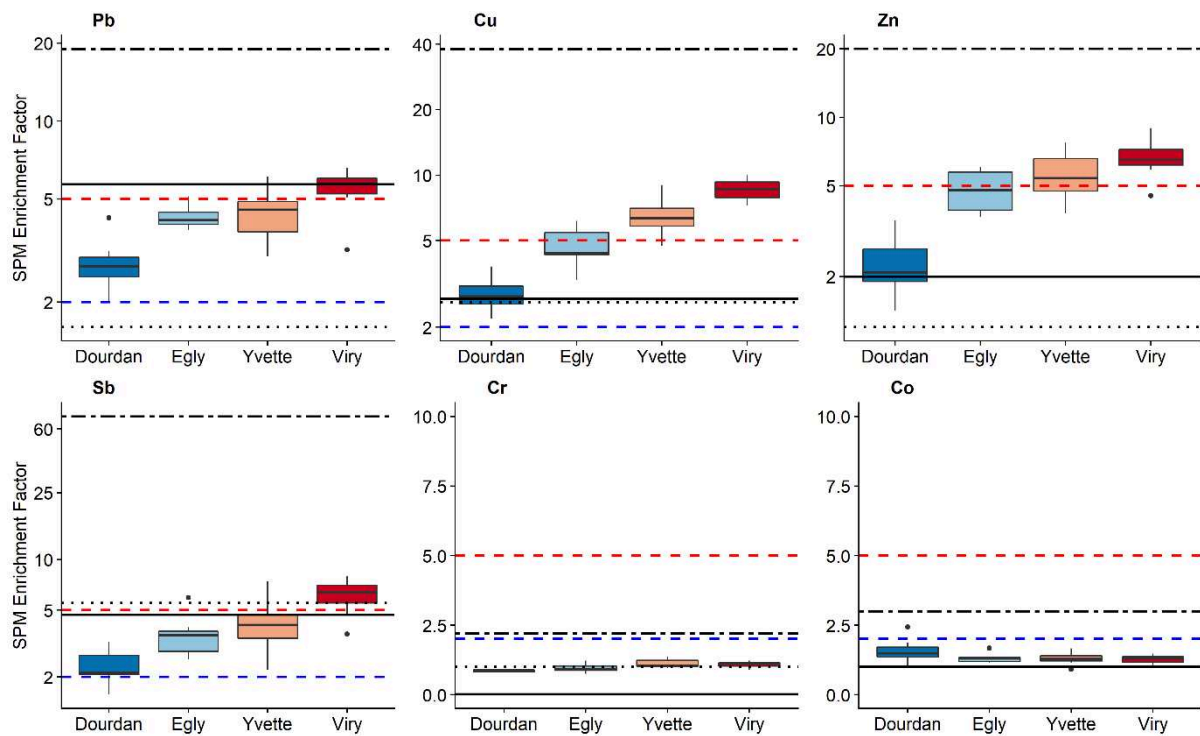


Figure 3 - 7 : Enrichment Factors in trace elements in Suspended Particulate Matter collected at the 4 monitoring stations in the Orge River along with EF of agricultural soils (black dotted line), river bank samples (black solid line), and RDS (black double dashed line). Blue dashed line: lower limit of moderate contamination; Red dashed line: lower limit of the significant contamination level.

Agricultural soils showed EF in Pb, Cu, Zn of respectively 2,3 and 1, which were lower than those found in particles transiting the Orge River at the most upstream site in Dourdan (Figure 3 - 7). In contrast, a significant contamination in Sb was observed in agricultural soils, with an

EF exceeding 5. As a comparison, channel banks showed a significant contamination in Pb with an EF of 6 (Table S5), and EF similar to those found in agricultural soils for Cu, Zn and Sb. Finally, road deposited sediments presented very high EF, beyond the range of those found in the Orge SPM (Fig. 7), of 19 ± 7 for Pb, 38 ± 13 for Cu, 20 ± 11 for Zn and 71 ± 34 for Sb (Table S5). Despite those disparities, agricultural soils and river banks showed EF in Co and Cr similar to those found in SPM values, whereas slightly higher values were observed for RDS samples being moderately contaminated. Accordingly, contamination rates found in RDS were in agreement with those results based on radionuclide concentrations and demonstrated that urban areas provide a significant source of contaminated particles.

1.3.2.3. Lead isotopic signature of SPM and potential sources

All the lead isotope ratios are reported in Figure 3 - 8 and in Supplementary Material (Tables S2 and S10).

Lead isotopic ratios measured in SPM varied between 1.1845 ± 0.0010 and 1.1525 ± 0.0077 for $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, and from 2.0780 ± 0.0019 to 2.1143 ± 0.0071 for $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Lead isotopic signatures in SPM plotted along a single line in the three isotope space diagram (Figure 3 - 8), which indicates that the SPM signature results from a simple binary mixing of two sources of lead: a “natural source” and an “urban source”. After the quick decrease of the gasoline contribution to the lead signature since 2000 (Ayrault et al., 2012; Le Pape et al., 2013), the results of the current research confirm that leaded gasoline is not a dominant contamination source any more in the sediment transiting the Orge River more than 15 years after the ban.

The local background measured in the current research (Table 3 - 5) provides relevant values to calculate the natural background contribution. These background values remain close to those estimated for the Seine River background (Elbaz-Poulichet et al., 1986). In contrast, RDS showed isotopic signatures similar to those found in municipal solid waste combustors (MSWC) samples collected in Paris and Sète (southern France). The characteristics of MSWC fly ashes are considered to provide an “urban lead signature” (Ayrault et al., 2012; Carignan et al., 2005; Cloquet et al., 2006; Monna et al., 1997). The similar values found for French MSWC and RDS collected in the Orge River catchment confirm the relevance of using the latter values to characterize “urban lead” contaminating SPM transiting the Orge River.

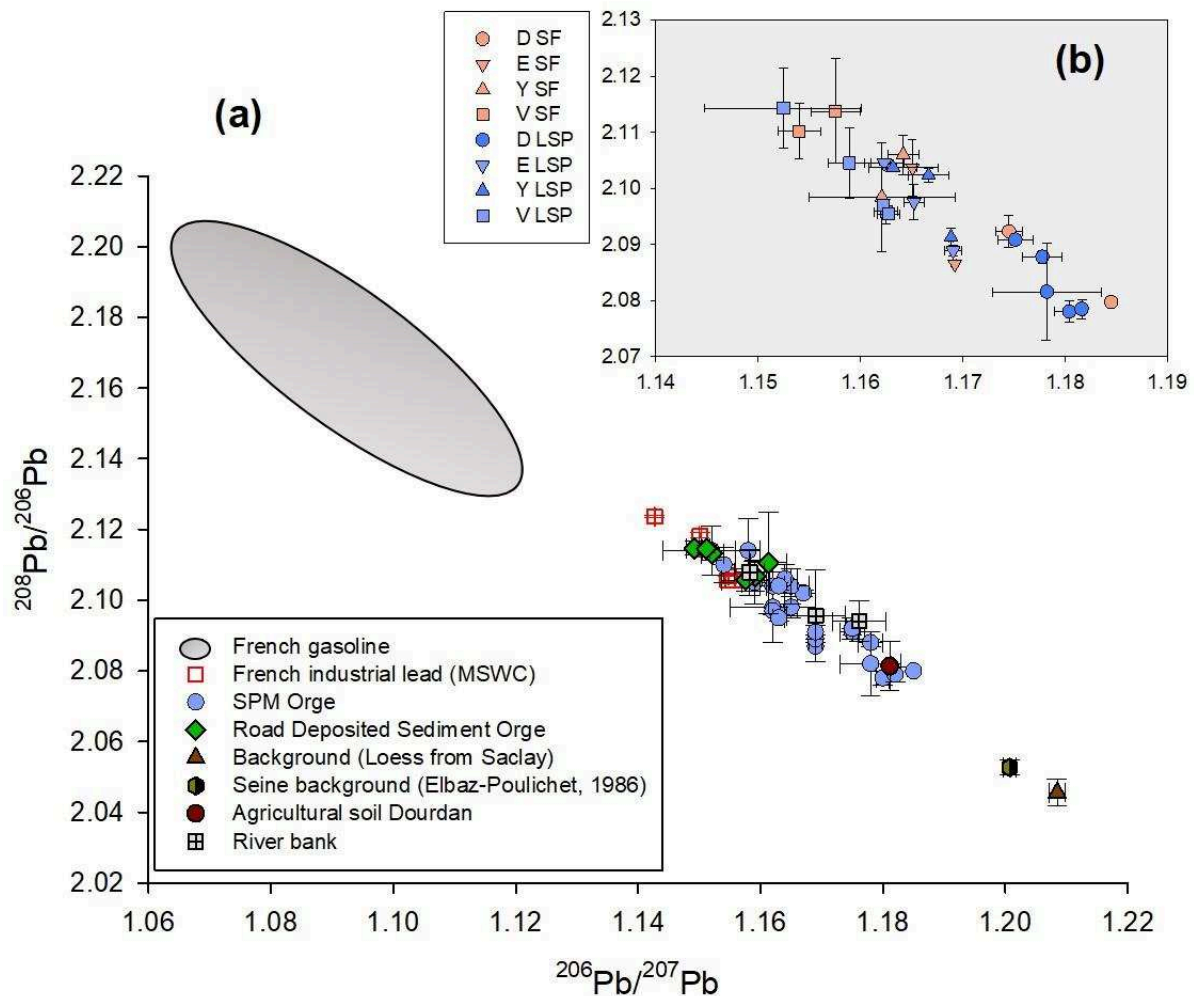


Figure 3 - 8 : Lead isotopic signatures found in contrasted soil/sediment samples collected in the Orge River catchment and in potential sources: (a) Lead isotopic signatures of French gasoline (Monna et al., 1997; Roy, 1996); Industrial lead estimated from French Municipal Solid Waste Combustors from Sete and Paris (Monna et al., 1997; Widory et al., 2004); Road Deposit from the Orge (this study); Suspended Particulate Matter from the Orge River (this study); Local background (this study); Agricultural soil from Dourdan (this study) and channel bank (this study). (b) SPM lead signatures obtained at each river monitoring site (Dourdan (D): circle, Egly (E): inverted triangle, Yvette (Y): triangle, Viry (V): square) and for contrasted hydrological regimes (seasonal floods (SF): orange, low stage periods (LSP): blue)

These values suggest that RDS provide the major source of lead contamination to SPM transiting downstream sections of the Orge River. This result corroborates the findings derived from radionuclide measurements (section 1.3.1.1). Finally, the lead isotopic compositions provide a tool to discriminate between agricultural soil and channel banks that were characterized by similar radionuclide activities. Agricultural soils were characterized by higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signatures (1.1811 ± 0.0003) compared to channel banks (1.1761 ± 0.0043 to 1.1582

± 0.0024). Furthermore, lower $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios were found in an agricultural soil sample (2.0813 ± 0.0069) compared to channel banks (2.0940 ± 0.0057 to 2.1079 ± 0.0065). The signatures measured in the SPM collected at the upstream site (Dourdan) were very close to that of agricultural soil (Figure 3 - 8a), suggesting that cropland provided the major source of particles supplied to upper sections of the Orge River.

Finally, lead isotopic compositions in SPM did not change significantly for various hydrological regimes (low stage waters vs. seasonal floods), demonstrating the occurrence of a steady source of Pb contamination in the Orge River catchment despite those variations in particle transfer dynamics illustrated by changes in radionuclide signatures.

1.4. Conclusions

The current research demonstrated based on multiple fallout radionuclide measurements that road deposited sediments (RDS) provided a significant source of particles transiting an urban river representative of those tributaries found in the Seine River basin, France, and in similar regions of the world characterized by extensive legacy contamination. RDS were also shown to supply a major source of particle-bound contamination to the river based on the examination of lead isotopic signatures. Furthermore, fallout radionuclide signatures indicated that the contribution of sediment supplied by urban runoff increased when larger urban surfaces were drained, although variations were observed for contrasting hydrological regimes. This trend was mainly observed during low stage periods with a dominant contribution of urban areas, whereas a homogenization in SPM signatures was found during seasonal floods with higher contributions of agricultural soils and channel banks. This research also demonstrated the interest of coupling measurements of fallout radionuclides, elemental and isotopic geochemistry to trace both particle-bound contamination sources and sediment dynamics in urban catchments. In the future, this type of sediment tracing techniques could usefully be applied to organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). This would improve our understanding of their complex transfer in the environment and guide the implementation of effective management measures in order to reduce the deleterious impacts generated by the supply of both organic and inorganic contaminants to urban rivers.

Acknowledgements

This research was financially supported by the Paris-Sud University (PhD grant), the "Initiative de Recherche Stratégique" ACE-ICSEN funded by the University Paris-Saclay and the Seine River research program PIREN-Seine.

2. Application du modèle « radionucléides » aux concentrations en éléments traces

Les travaux décrits dans la section précédente (Froger et al., 2018) ont mis en évidence la convergence entre les résultats du traçage des sédiments en utilisant les radionucléides et ceux du traçage de sources grâce à l'isotopie du plomb. Tous deux ont ainsi pointé les RDS comme source majoritaire de particules contaminées provenant des zones urbaines. L'intérêt est maintenant de **coupler les deux approches, et d'évaluer le potentiel des résultats du traçage obtenus par les radionucléides (RDN) pour construire un modèle de flux permettant d'estimer la contamination des MES de l'Orge en éléments traces apportés par la zone urbaine (Cu, Zn, Sb et Pb), sur la base des flux de particules**. Dans un premier temps, les proportions de particules récemment mobilisées d'une part, et anciennement sédimentées d'autre part, (proportions issues du traçage par les radionucléides) ont été utilisées afin de calculer des concentrations théoriques en Cu, Zn, Sb et Pb dans les MES. Les particules récemment mobilisées sont représentées par les RDS et les particules anciennement sédimentées sont représentées par les sols agricoles de l'amont. La comparaison de ces concentrations théoriques des MES avec les concentrations observées permet d'évaluer la validité de l'hypothèse des RDS comme source principale d'ET particulaires, ainsi que l'influence du régime hydrologique sur la qualité des résultats du modèle. Dans un second temps, les proportions de particules récentes serviront à estimer les concentrations en ET des particules réellement apportées à la rivière, et de comparer ces concentrations calculées à celles mesurées dans les RDS.

1.5. Estimation des concentrations en éléments traces des matières en suspension

Comme montré dans la section 1.3 (Froger et al., 2018), les radionucléides ont permis d'identifier deux sources majeures de particules : les sols agricoles en amont du bassin versant (particules anciennes) et les RDS apportés en aval (particules récentes).

A partir des proportions en particules récentes et anciennes de chaque échantillon de MES, et des concentrations des deux sources d'ET considérés, les concentrations en ET des MES ont été estimées à partir de l'équation suivante :

$$[ET]_{MES} = x[ET]_{SA} + y[ET]_{RDS} \quad (3 - 6)$$

Avec x et y les proportions respectives de particules anciennes et récemment érodées en % obtenues à partir des radionucléides ; $[ET]_{SA}$ et $[ET]_{RDS}$ les concentrations en mg.kg^{-1} des sols agricoles de Dourdan et des RDS de Viry. Le Tableau 3 - 6 présente les concentrations en Cu, Zn, Sb et Pb des RDS et du sol agricole de Dourdan, utilisés pour le modèle RDN.

Tableau 3 - 6 : Concentrations (mg.kg^{-1}) en éléments traces des RDS de Viry et du sol agricole de Dourdan utilisées pour l'application du modèle RDN

	Cu	Zn	Sb	Pb
Sol agricole Dourdan (n = 2)	14.3 ± 0.02	74.2 ± 1.2	1.7 ± 1.3	33.9 ± 0.4
RDS Viry				
RDS V1	228	581	6.9	235
RDS V2	308	1323	30.6	183
RDS V3	186	826	19.9	148
RDS V4	192	552	12.8	122
Moyenne (± SD)	210 ± 56	703 ± 356	16.4 ± 10.2	165 ± 49

Compte tenu de la dispersion importante des valeurs pour les RDS, les estimations des concentrations en ET des MES ont été effectuées en utilisant d'une part, les valeurs maximales et d'autre part, les valeurs minimales de $[ET]_{RDS}$ et $[ET]_{SA}$, afin de pouvoir en déduire l'écart type associé à chaque estimation (Figure 3 - 9). L'article Froger et al. (2018) ayant démontré l'impact des variations hydrologiques sur la dynamique des particules, les concentrations théoriques en ET des MES sont présentées par régime hydrologique.

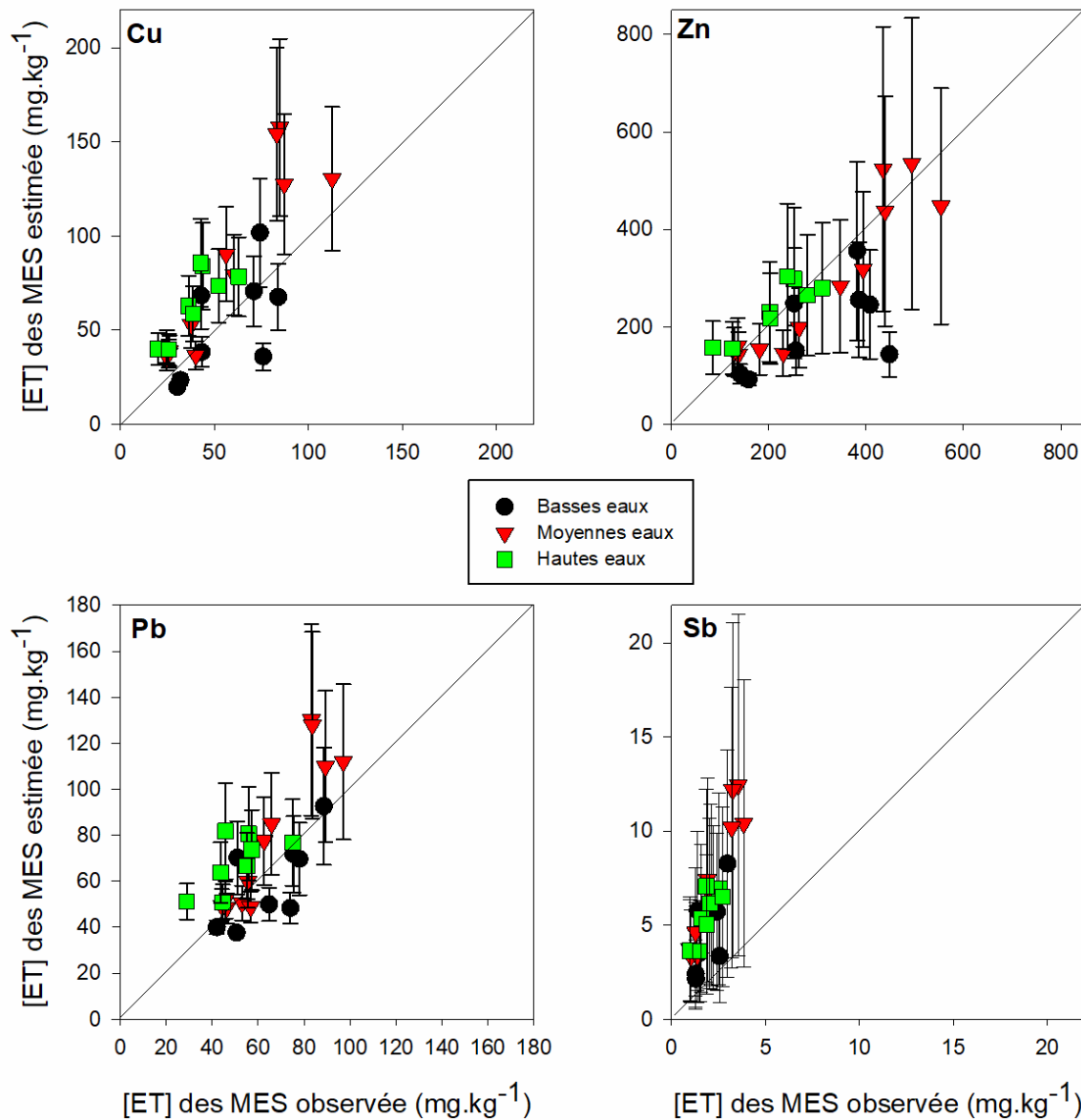


Figure 3 - 9 : Comparaison des concentrations en ET observées et des valeurs estimées à partir du modèle radionucléides en fonction des régimes hydrologiques (Basses eaux : juin 2015, août 2016 ; Moyennes eaux : janvier 2016, novembre 2016 ; Hautes eaux : septembre 2015, avril 2016).

Les valeurs estimées sont équivalentes aux concentrations mesurées pour Cu et Pb, ce qui est moins le cas pour Sb et Zn. On observe également que la qualité du modèle dépend du régime hydrologique considéré. La moins bonne correspondance entre les concentrations théoriques et observées pour Zn et Sb pourrait traduire un problème de représentativité des RDS pour ces éléments, en particulier pour le Sb. Cette hypothèse est corroborée par les variations importantes des concentrations en Sb dans les RDS (Tableau 3 - 6), qui résultent en une surestimation des concentrations théoriques en Sb des MES. Ces résultats suggèrent une sur-

contamination des RDS de Viry par rapport aux particules réellement apportées à la rivière, posant le problème de la représentativité des RDS collectées à Viry dans le cas du Sb. L'antimoine étant rejeté majoritairement par l'usure des plaquettes de freins (Hjortenkrans et al., 2007; Von Uexküll et al., 2005), les RDS à Viry ont pu être directement exposés à cette contamination en Sb. Compte tenu de l'absence d'augmentation de la concentration en Sb dans la phase dissoute d'amont en aval (Annexe 2), l'hypothèse d'une dissolution des particules porteuses de Sb lors du transfert en aval semble minime, mais nécessiterait une investigation plus poussée en laboratoire.

Dans le cas du Zn, son affinité plus faible pour la phase particulaire comparée au Pb (Evans and Davies, 1994) pourrait expliquer la moins bonne corrélation entre les concentrations théoriques et observées, qui serait liée à des changements de spéciation, mais aussi à des apports ponctuels de Zn déjà observés dans le bassin (Le Pape et al., 2014, 2012). Ces apports ponctuels, non pris en compte dans le modèle RDN, pourraient expliquer la sous-estimation des concentrations modélisées en période de basses eaux, durant laquelle la contribution des apports anthropiques ponctuels de Zn est plus importante (Le Pape et al., 2014). En revanche, en période de hautes et moyennes eaux, l'apport de Zn particulaire proviendrait du ruissellement sur les surfaces urbaines, ce qui expliquerait la similitude des concentrations estimées avec celles mesurées (Helmreich et al., 2010; Maniquiz-Redillas and Kim, 2014). Le Cu montre également une disparité plus importante des concentrations théoriques en basses eaux, pouvant donc témoigner de sources anthropiques ponctuelles ou de changements de spéciation. Outre les sources ponctuelles de Zn et Cu en période d'étiage pouvant modifier et apporter une contamination particulaire supplémentaire, la présence de zones réductrices dans l'Orge pourrait entraîner un piégeage de ces deux éléments dans les phases solides réduites comme les sulfures et ainsi modifier les équilibres dans la colonne d'eau.

Contrairement au Zn et au Cu, les concentrations en Pb estimées ne présentent pas de variations significatives suivant les régimes hydrologiques, et s'avèrent proches des concentrations mesurées, excepté pour quelques points à Viry en moyennes eaux. L'affinité très forte du Pb avec la phase particulaire expliquerait la stabilité de la spéciation du Pb dans le système (Le Pape et al., 2012; Ollivier et al., 2011) et indiquerait également une source diffuse et continue de Pb. Les valeurs surestimées à Viry lors des moyennes eaux seraient alors majoritairement liées à un phénomène de dilution du Pb dans les particules urbaines ou dans la rivière plutôt qu'à des processus d'échange particulaire/dissous suggérés pour le Cu et Zn.

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

Dans l'application du modèle au bassin de l'Orge, la variable correspondant aux particules récentes (ici les RDS) est déterminante pour l'estimation des concentrations en éléments traces des MES. Leur représentativité et la variabilité des concentrations ont un impact significatif sur la justesse des estimations (Fig. 1). Dans les travaux suivants, l'évaluation de la représentativité des RDS comme particules sources en termes de niveaux de concentrations en ET a été testée grâce à une modélisation inverse, permettant de générer des concentrations 'théoriques' des ET dans les particules RDS.

1.6. Concentrations théoriques en éléments traces des road deposited sediments

La modélisation des teneurs en ET théoriques des particules urbaines ($[ET]_{PU\ theo}$) s'est faite à partir des concentrations en Cu, Zn, Sb et Pb des MES ($[ET]_{MES}$) et du sol agricole ($[ET]_{SA}$), ainsi que des proportions de particules anciennes et récentes calculées avec les radionucléides (x et y). Pour chaque échantillon de MES, le calcul suivant a été effectué (Eq. 3 - 7):

$$[ET]_{PU\ theo} = \frac{[ET]_{MES} - x[ET]_{SA}}{y} \quad (3 - 7)$$

Les concentrations théoriques des particules urbaines ont ensuite été comparées statistiquement aux données des RDS de Viry (Figure 3 - 10).

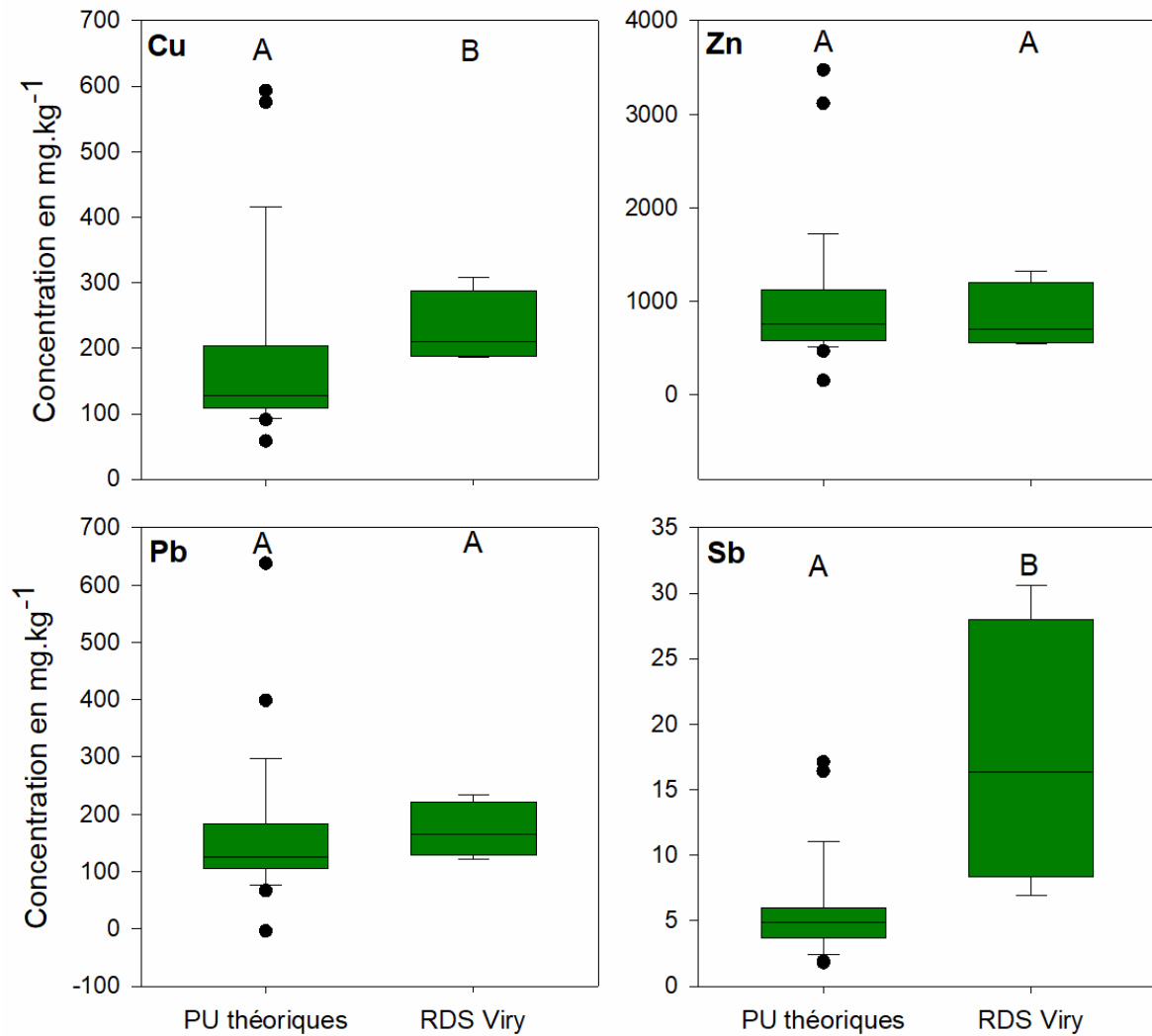


Figure 3 - 10 : Comparaison des concentrations estimées en Cu, Zn, Sb et Pb des particules urbaines (PU théoriques) et des RDS collectés à Viry (A et B : valeurs statistiquement différentes, test de Kruskal-Wallis, $p < 0,05$)

Les concentrations en Pb et Zn des particules urbaines théoriques sont donc équivalentes à celles des RDS de Viry, tandis que les concentrations en Cu et Sb calculées pour les particules urbaines sont inférieures aux concentrations des RDS de Viry. Ces résultats montrent ainsi la représentativité des RDS de Viry comme les particules transférées à la rivière pour Pb et Zn, mais suggèrent une source supplémentaire locale en Cu et surtout en Sb pour ces RDS. Dans le cas d'une étude des apports de Cu et Sb à la rivière, il serait donc nécessaire de prélever des particules en sortie de collecteur d'eaux pluviales par exemple, pour prendre en compte les particules réellement transférées à la rivière.

1.7. Limites et perspectives du modèle « radionucléides »

L'application du modèle de mélange basé sur l'utilisation des radionucléides pour estimer les concentrations en éléments traces présente des résultats prometteurs, et a permis de montrer que les particules tracées grâce aux mesures de radionucléides correspondaient bien aux particules apportant la majorité des ET à la rivière.

Plusieurs limites peuvent toutefois être soulevées. Tout d'abord, ce modèle est spécifique au bassin versant de l'Orge, celui-ci présentant des caractéristiques particulières : un fort gradient d'urbanisation, associé à une chenalisation du cours d'eau en aval et un réseau majoritairement séparatif, permettant la mise en évidence des apports par le ruissellement urbain par un modèle simple à deux termes sources : les sols agricoles de l'amont et les zones urbaines de l'aval. Ainsi, l'application directe de ce type de modèle à d'autres bassins est délicate, voire impossible. En effet, dans des contextes différents, il serait nécessaire d'inclure les apports de particules provenant de l'érosion des berges et de la remise en suspension de sédiments de fond (absents en aval dans le bassin de l'Orge). De plus, comme évoqué précédemment, les apports par la phase dissoute et les échanges entre les phases particulaire et dissoute, tout comme les apports éventuels d'eaux usées (traitées ou non) sont également primordiaux à considérer dans la création d'un modèle plus universel. Enfin, la définition des sources et la collecte d'échantillons représentatifs des particules transférées à la rivière déterminent la qualité du modèle et des résultats obtenus. Néanmoins, dans des bassins dont les cours d'eau sont très modifiés et sujets à une pollution diffuse importante, l'utilisation des radionucléides associée aux données géochimiques peut s'avérer un outil puissant dans la détermination des sources majoritaires de particules et d'éléments traces aux systèmes aquatiques et permettre de guider les prises de décision sur les aménagements et la gestion des pollutions.

Nous avons pu constater que l'application du modèle « radionucléides » afin d'identifier la contamination en éléments traces des MES de l'Orge met en évidence un apport majoritaire de contaminants provenant du ruissellement urbain. Les sédiments de route, i.e. « road deposited sediment » (RDS), ont ainsi été identifiés comme les particules majeures du transfert de contaminants en zone urbaine. Néanmoins, si leur représentativité en tant que particules urbaines transitant dans le bassin de l'Orge a été démontrée, la question de leur similarité en termes de composition granulométrique et géochimique à des RDS provenant de zones urbaines denses en Europe et dans le monde se pose. Observe-t-on une homogénéité des compositions des RDS dans des zones urbaines en contextes divers ? Les caractéristiques de ces RDS varient-elles avec l'occupation du sol ?

2. Les sédiments de route (RDS) : porteurs majeurs de la contamination urbaine particulaire en éléments traces

Dans cette partie, la composition granulométrique et géochimique des RDS prélevés à Viry et Dourdan va être détaillée, et leurs différences et similarités vont être discutées. Une sélection de données de la littérature va ensuite permettre une évaluation de la représentativité des RDS de l'Orge en termes de niveaux de contamination mais aussi de signatures isotopiques en comparaison à des RDS collectés dans les zones urbaines.

2.1. Composition granulométrique et géochimique des RDS

Les RDS de Viry et de Dourdan se composent majoritairement de particules supérieures à 200 μm contribuant de 50 à 90 % à la masse totale de l'échantillon (Figure 3 - 11). Des compositions granulométriques similaires ont été observées pour des particules urbaines en Pologne (Adamiec et al., 2016), en Australie (Al-Chalabi and Hawker, 1996; Gunawardana et al., 2012) ainsi qu'au Canada (Owens et al., 2011). La composition minéralogique est dominée par le quartz, la calcite, des feldspaths potassiques et des plagioclases, pour tous les échantillons de RDS. L'étude des échantillons au microscope électronique à balayage a permis d'identifier certaines particules porteuses d'ET comme les oxydes de Fer contenant du Cu et Zn, des alliages métalliques, des sulfures de fer associés à du Cu ou encore des oxydes de titane.

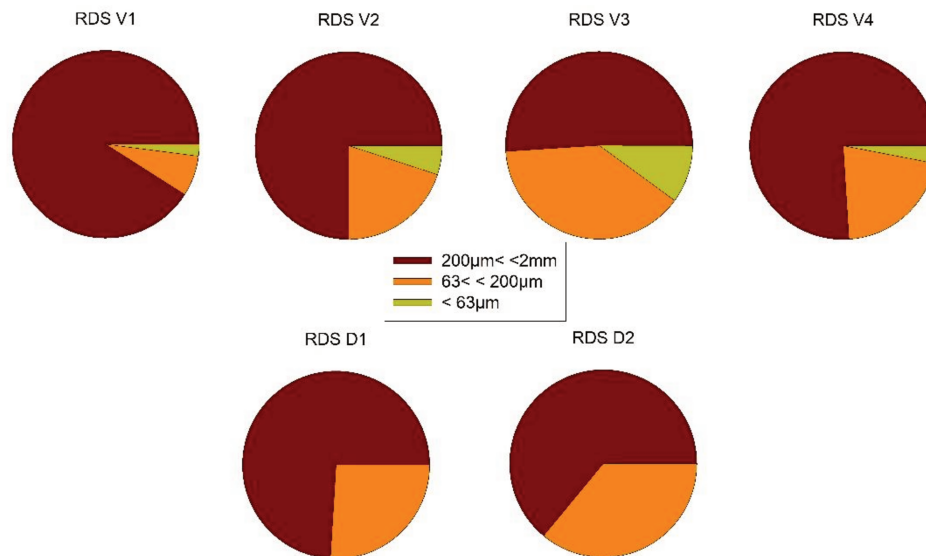


Figure 3 - 11 : Proportions des différentes fractions (i.e. inférieure à 2 mm, entre 200 et 63 μm et inférieure à 63 μm) pour les RDS de Viry et Dourdan

D'après la littérature, les contaminants (organiques ou inorganiques) sont considérés comme présents préférentiellement dans la fraction inférieure à 200 μm pour les particules de route (Pratt and Lottermoser, 2007). De plus, les particules issues du ruissellement urbain, donc mobilisables au sein du système urbain, sont majoritairement inférieures à 300 μm (El-Mufleh et al., 2011; Furumai et al., 2001; Murakami et al., 2003; Revitt et al., 2014). C'est pourquoi, dans ces travaux, nous avons considéré la fraction « $< 200 \mu\text{m}$ ». Par ailleurs, de nombreuses études sur le traçage des sédiments recommandent le tamisage à 63 μm de l'ensemble des échantillons afin d'être le plus proche possible de la granulométrie des matières en suspension de la rivière (Collins and Walling, 2002; Motha et al., 2003; Walling et al., 2000) : cette fraction « $< 63 \mu\text{m}$ » a également été considérée pour les RDS de Viry.

2.1.1. Niveaux de contamination

Le Tableau 3 - 7 présente les résultats des facteurs d'enrichissement (EF) en éléments majeurs et traces des RDS de Viry, Dourdan et du sol agricole prélevé à Dourdan en utilisant les valeurs du fond géochimique local et l'Al comme élément de référence.

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

Tableau 3 - 7 : Facteurs d'enrichissement calculés pour les éléments majeurs et traces des RDS de Viry et Dourdan (fractions <200 µm et <63 µm), et le sol agricole de Dourdan (<2 mm), ainsi que les concentrations brutes du fond géochimique

			g.kg ⁻¹		Facteurs d'enrichissement (EF)												
			Al	SD	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb	
RDS Viry	RDS V1	<200µm	23.4	0.4	1.4	2.3	1.8	2.4	1.9	1.6	1.9	1.3	42.6	16.7	24.0	27.8	
		<63µm	29.0		1.2	5.3	2.3	2.5	2.0	2.1	2.0	1.3	24.9	15.2	27.2	24.6	
	RDS V2	<200µm	22.6	1.1	1.5	2.2	1.8	2.7	2.2	1.8	2.1	1.8	59.3	39.3	110.0	22.4	
		<63µm	30.5	1.0	1.2	2.1	1.6	2.5	2.2	2.1	2.1	2.2	46.3	28.1	86.5	17.1	
	RDS V3	<200µm	25.4	2.7	1.5	2.4	1.8	2.7	2.2	1.9	2.1	1.8	32.0	21.9	63.8	16.1	
		<63µm	31.0	0.9	1.3	2.2	1.7	2.6	2.3	2.2	2.2	2.1	36.5	19.8	58.2	16.5	
	RDS V4	<200µm	25.5	0.3	1.4	1.9	2.1	2.1	1.5	1.3	2.0	2.1	32.7	14.5	40.7	13.3	
		<63µm	34.0	0.4	1.1	1.7	2.4	2.3	1.9	1.9	2.2	2.1	52.2	18.5	55.1	17.6	
RDS Dourdan	RDS D1	<200µm	16.1	0.9	1.8	2.5	1.9	1.6	1.3	1.3	1.2	0.9	37.6	8.2	31.0	5.9	
	RDS D2	<200µm	14.7	0.4	1.6	2.5	1.7	1.6	1.1	1.1	1.1	0.7	17.4	5.6	18.3	6.2	
Sol agricole de Dourdan			27.2	0.02	1.4	1.3	0.1	0.6	0.9	0.8	1.9	0.7	2.3	1.8	5.2	3.4	
Concentrations			g.kg ⁻¹					mg.kg ⁻¹									
Fond géochimique local			49.7		13.4	5.0	46.4	4.8	28.0	69.1	9.5	31.2	11.4	73.9	0.6	18.0	

Les facteurs d'enrichissement en éléments majeurs et en certains éléments traces (Cr, Co, Ni) sont similaires (entre 1 et 2) entre les fractions <200 µm et <63 µm des RDS de Viry et Dourdan (Tableau 2). Une légère différence s'observe entre les RDS de Viry et Dourdan, ces derniers présentant des concentrations plus proches du fond géochimique (EF ~1) pour Mg, Fe, Co et Ni quand les RDS de Viry ont un EF de 2. Le sol agricole de Dourdan est lui, appauvri en Mg, Fe, Ca, Cr et Ni puisque les facteurs d'enrichissement sont inférieurs à 1.

La contamination des RDS de Viry et Dourdan en Cu, Zn, Sb et Pb est, elle, significative, avec toutefois un enrichissement en Pb et Zn des échantillons Viry supérieurs d'un facteur respectif de 3 et 2 par rapport à ceux de Dourdan. Les EF en Cu et Sb sont, eux, dans les mêmes ordres de grandeur pour les deux sites. Cet enrichissement lié à l'occupation du sol a déjà été constaté dans plusieurs études montrant l'effet de l'urbanisation et la densité de population sur la contamination des RDS (Gunawardana et al., 2012; Trujillo-González et al., 2016).

Des différences d'enrichissement entre les fractions <200 µm et <63 µm existent, mais sont variables d'un échantillon à l'autre. Ainsi, on observe pour le RDS V4 un enrichissement en Cu, Zn, Sb et Pb dans la fraction <63 µm, quand RDS V1 et RDS V2 sont enrichis dans la fraction 200 – 63 µm, et que de RDS V3 présente des EF équivalents pour les deux fractions. Cet enrichissement variable entre les différentes fractions a déjà été constaté dans plusieurs études, certaines montrant un enrichissement en ET dans la fraction fine (Robertson and Taylor, 2007), d'autres ayant mesuré une contamination plus importante des fractions grossières (Clozel et al., 2006). Ces résultats montrent la complexité du comportement des éléments au sein de la matrice RDS et l'hétérogénéité de ceux-ci, en termes de niveau de contamination pour des échantillons ayant été prélevés au même endroit (Deocampo et al., 2012; LeGalley et al., 2013). Cette hétérogénéité peut également s'observer en termes de spéciation, comme pour le Cu dont la distribution entre les fractions (échangeable, réductible, oxydable, résiduelle) varie drastiquement d'un échantillon de RDS à l'autre (Kumar et al., 2013).

2.2. Représentativité des RDS

La comparaison des niveaux de concentrations des RDS de l'Orge permet d'évaluer leur ressemblance avec des RDS provenant de villes en Europe et dans le monde. Le Tableau 3 - 8 présente des données non exhaustives de la littérature ainsi que les valeurs moyennées des RDS

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

de l'Orge. On note que les données de concentration en Sb sont rares, témoignant de l'intérêt récent pour cet élément.

Tableau 3 - 8 : Comparaison des niveaux de contaminations en Pb, Cu, Zn et Sb et des concentrations en Al et Fe des RDS de l'Orge avec des données de la littérature

	Fraction granulo.	Type d'environ ^t	Pb	Cu	Zn	Sb	Al	Fe	Référence
			mg.kg ⁻¹			g.kg ⁻¹			
Viry-Châtillon, France	<200 µm	RDS Viry	172 ±49	229 ±56	820 ±357	18±10	24	26	Cette étude
		RDS Viry	212 ±33	289 ±102	945 ±254	22±9	31	37	
	RDS Dourdan	34 ± 1	99 ±57	159 ±52	5 ± 2	15	11		
Manchester, Angleterre	<250 µm	Urbain (2001)	354	92	706	-	-	11	(Robertson et al., 2003)
		Autoroute (2001)	185	132	606	-	-	6	
	<63 µm	Urbain (2001)	169 ±69	214 ±52	477 ±315	-	-	7	(Robertson and Taylor, 2007)
Edimbourg, Ecosse	<63 µm	Urbain	117 ±51	141 ±35	435 ±28	-	-	14	(Pal et al., 2010)
Londres, Angleterre	<2 mm	Urbain	188 ±303	288 ±169	137 ±147	13 ±15	6	14	(Dong et al., 2017)
Atlanta, Etats-Unis	<250 µm	Urbain/Commercial	63	70	204	-	-	-	(Deocampo et al., 2012)
Porto Alegre, Brésil	<63 µm	Industriel	140	-	491	-	-	-	(Martínez and Poleto, 2014)
		Résidentiel	146	-	724	-	-	-	
		Commercial	665	-	744	-	-	-	
Villavicencio, Colombie	<2 mm	Autoroute	87	126	133	-	-	-	(Trujillo-González et al., 2016)
		Résidentiel	26	24	108	-	-	-	
		Commercial	1289	490	388	-	-	-	
Dunedin, Nouvelle-Zélande	<2 mm	Urbain	289	129	528	-	-	-	(Brown and Peake, 2006)
Gold Coast, Australie	<450 µm	Résidentiel	33	131	297	-	6	7	(Gunawardana et al., 2012)
		Industriel	26	66	176	-	2	4	
		Résid./Comm./Indus.	29	98	237	-	4	6	
		Commercial	38	71	90	-	1	3	
Japon	<50 µm	Tokyo	245	-	1888	-	-	-	(Wijaya et al., 2012)
		Osaka	157	-	935	-	-	-	
		Kyoto	73	-	1170	-	-	-	
Bangkok, Thaïlande	< 50 µm	Mo Chit	66	117	872	-	-	-	(Wijaya et al., 2013)
		Victory Monument	38	387	414	-	-	-	
		Siam Square	64	171	526	-	-	-	
		Taksin	150	339	2571	-	-	-	

De manière générale, les concentrations en ET des RDS sont du même ordre de grandeur pour toutes les régions urbaines présentées. Ce constat intéressant nous informe sur les similitudes

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

de contaminations observées dans des systèmes urbains divers, indiquant des sources similaires de rejets de contaminants impactant de manière comparable l'environnement. Cependant, des différences peuvent s'observer entre les grandes villes européennes (Manchester, Londres, Edimbourg), asiatiques et sud-américaines (Porto-Alegre) présentant des niveaux de contamination supérieurs aux villes de la Gold Coast en Australie, à Atlanta et au quartier résidentiel de Villavicencio (Tableau 3 - 8).

Néanmoins, en prenant en compte les concentrations en Al et Fe disponibles dans la littérature, on constate des similitudes dans les rapports ET/Fe entre les villes de la Gold Coast (moyennes de 18 en Cu/Fe, 39 en Zn/Fe et 7 en Pb/Fe) et des villes comme Edimbourg (10, 32 et 9 en Cu/Fe, Zn/Fe et Pb/Fe) ou Londres (13, 21 et 10 en Cu/Fe, Zn/Fe et Pb/Fe). Les niveaux de Cu/Fe, Zn/Fe et Pb/Fe des RDS de Viry sont également dans le même ordre de grandeur avec des valeurs à 9, 31 et 7, ce qui démontre que les RDS de Viry sont bien comparables à des RDS provenant de grandes mégapoles. Seuls les échantillons de la ville de Manchester présentent des niveaux bien plus élevés, atteignant 274 en Cu/Fe, 477 en Zn/Fe et 169 en Pb/Fe, que l'on pourrait rapprocher de son histoire, puisque c'est une ville qui a joué un rôle important lors de la révolution industrielle et l'armement durant la seconde guerre mondiale, et a été l'une des premières à avoir été industrialisée.

L'absence de données en Al et Fe pour les villes asiatiques et sud-américaines rend délicate la comparaison des niveaux de contamination. Néanmoins, les concentrations brutes permettent une première comparaison des contaminations en milieu urbain.

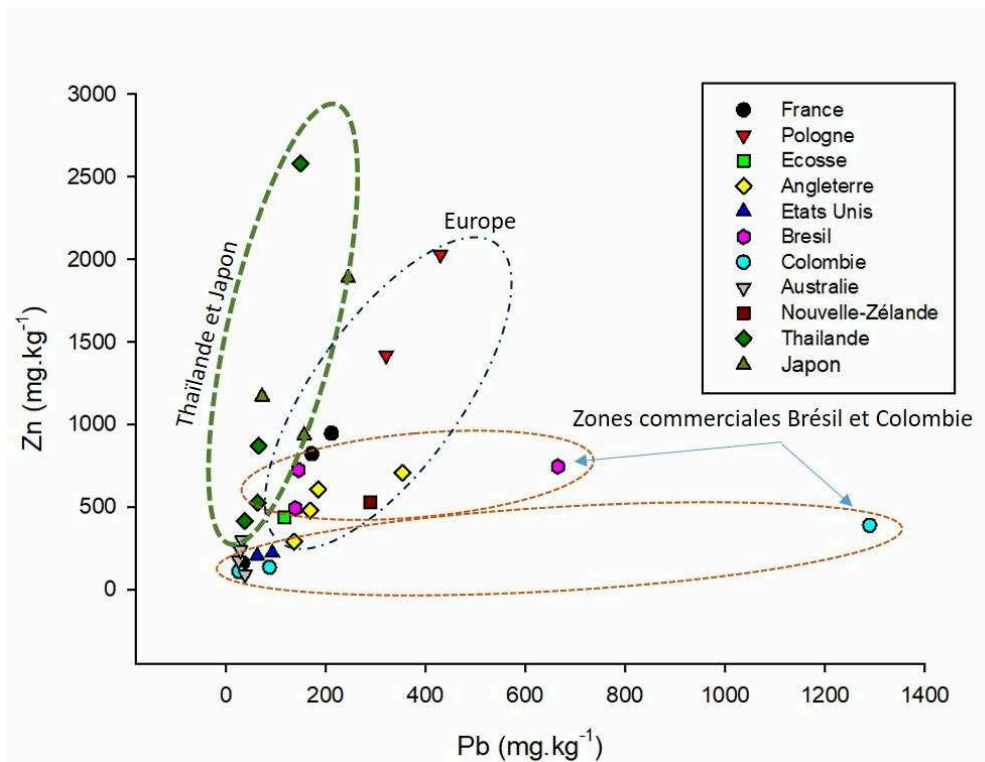


Figure 3 - 12 : Relation Zn-Pb dans les particules urbaines en Europe et dans le monde (références : cf Tableau 3 - 8).

Des profils différents peuvent s'observer (Fig. 4) entre les niveaux de contamination des RDS des villes du Japon et à Bangkok en Thaïlande s'enrichissant fortement en Zn, tout en restant relativement stables en Pb. Les RDS du Brésil et de la Colombie présentent deux points extrêmes très contaminés en Pb, tous deux correspondant à des zones commerciales. Enfin, les villes européennes présentent, elles, une contamination proportionnelle en Pb et Zn. Les variations de niveaux de contamination et de compositions peuvent ainsi être liées à de nombreux facteurs locaux (proximité des sources locales, niveau d'industrialisation de la ville ...). On peut également se demander si les corrélations en Zn et Pb différentes entre l'Asie et l'Europe ne seraient pas liées aux matières premières utilisées pour l'industrie et les matériaux ainsi qu'au développement économique des différentes régions.

L'enrichissement en éléments traces des RDS provient majoritairement du trafic routier (usure des freins, des pneus, de la route, ou encore gaz d'échappement) (Loganathan et al., 2013). De nombreux facteurs influencent les niveaux de contamination des RDS par le trafic routier, notamment la proximité de routes, la densité du trafic ou la vitesse de circulation conditionnant la quantité de polluants rejetés sur les surfaces (Davis and Birch, 2011). Une vitesse de

circulation importante va ainsi augmenter les contaminants rejetés par les gaz d'échappement (Duong and Lee, 2011). Néanmoins, dans des zones de fortes décélérations/accélérations (carrefours, feux, intersections) les concentrations en éléments traces des RDS seraient plus importantes, en particuliers en Cu et Sb liés à l'usure des plaquettes de freins (Hjortenkrans et al., 2006). Ces conclusions sont corroborées par les données des RDS de Viry, collectés zone de circulation dense et discontinue, présentant des fortes concentrations en Sb ($18 \pm 10 \text{ mg.kg}^{-1}$) quand le fond géochimique du bassin de l'Orge n'est qu'à $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$. Les fortes contaminations observées dans les zones commerciales (Tableau 3 - 8) pourraient s'expliquer par ce même phénomène.

2.3. Signature isotopique du plomb

Parmi les outils de traçage des sources de contamination, l'isotopie du plomb a été largement utilisée au sein de nombreuses matrices (Petit et al., 1984; Véron et al., 1999). Les signatures de RDS provenant de différentes zones urbaines en Europe et dans le monde ainsi que les signatures des sources potentielles de Pb comme les poussières d'incinérateur, l'industrie et l'automobile (essence, pneus...) ont alors été répertoriées. En étudiant les compositions isotopiques des RDS ainsi que de leurs sources possibles (Figure 3 - 13), on observe une signature similaire pour tous les RDS, qui se placent entre le fond géochimique local et les signatures des essences. Les particules de frein de voiture, ainsi que celles des pneus et des surfaces de route ne constituent sans doute pas une source majoritaire dans le cas des RDS de Londres.

Tableau 3 - 9).

En étudiant les compositions isotopiques des RDS ainsi que de leurs sources possibles (Figure 3 - 13), on observe une signature similaire pour tous les RDS, qui se placent entre le fond géochimique local et les signatures des essences. Les particules de frein de voiture, ainsi que celles des pneus et des surfaces de route ne constituent sans doute pas une source majoritaire dans le cas des RDS de Londres.

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

Tableau 3 - 9 : Isotopie du plomb des RDS du bassin de l'Orge et dans le monde, associée aux sources potentielles de Pb

	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$			
	2s	2s	2s	2s		
Bassin de l'Orge, France	RDS1 Viry	1,1591	0,0019	2,1069	0,0044	Cette étude
	RDS2 Viry	1,1521	0,0018	2,1132	0,0018	
	RDS3 Viry	1,1492	0,0012	2,1146	0,0020	
	RDS4 Viry	1,1512	0,0006	2,1146	0,0011	
	RDS Dourdan 1	1,1613	0,0029	2,1105	0,0145	
	RDS Dourdan 2	1,1576	0,0039	2,1057	0,0032	
	Incinérateurs (n = 24)	1,1530	0,0037	2,1087	0,0052	(Carignan et al., 2005; Monna et al., 1997; Widory et al., 2004)
	Essence (n = 9)	1,0839	0,0096	2,1817	0,0097	(Monna et al., 1997)
	Industriel	1,155		2,112		
	Fond géoch.	1,2080		2,0460		Présente étude
Londres, Angleterre	RDS (N = 6)	1,1332	0,0112	2,1289	0,0109	(Duong and Lee, 2011)
	Freins (n = 3)	1,2200	0,0452	1,9598	0,0994	
	Pneus (n = 4)	1,1633	0,0073	2,0989	0,0047	
	Surface de route (n = 2)	1,1664	0,0044	2,0911	0,0059	
	Essence, UK	1,067		2,193		(Monna et al., 1997)
	Fond géoch. UK	1,184		2,082		
Japon	RDS Tokyo	1,145		2,124		(Wijaya et al., 2012)
	RDS Osaka	1,147		2,117		
	RDS Kyoto	1,152		2,115		
	Essence (Broken Hill)	1,0504		2,2182		
	Essence (Mississippi Valley)	1,2195		2,0172		
	Fond géoch.	1,1820		2,0966		
Bangkok, Thaïlande	Mo Chit	1,147		2,116		(Wijaya et al., 2013)
	Victory Monument	1,144		2,115		
	Siam Square	1,153		2,108		
	Taksin	1,145		2,118		
	Essence	1,072		2,187		
	Incinérateurs	1,151	0,003	2,110	0,014	
	Fond. Géoch (sédiments en amont)	1,199		2,080		

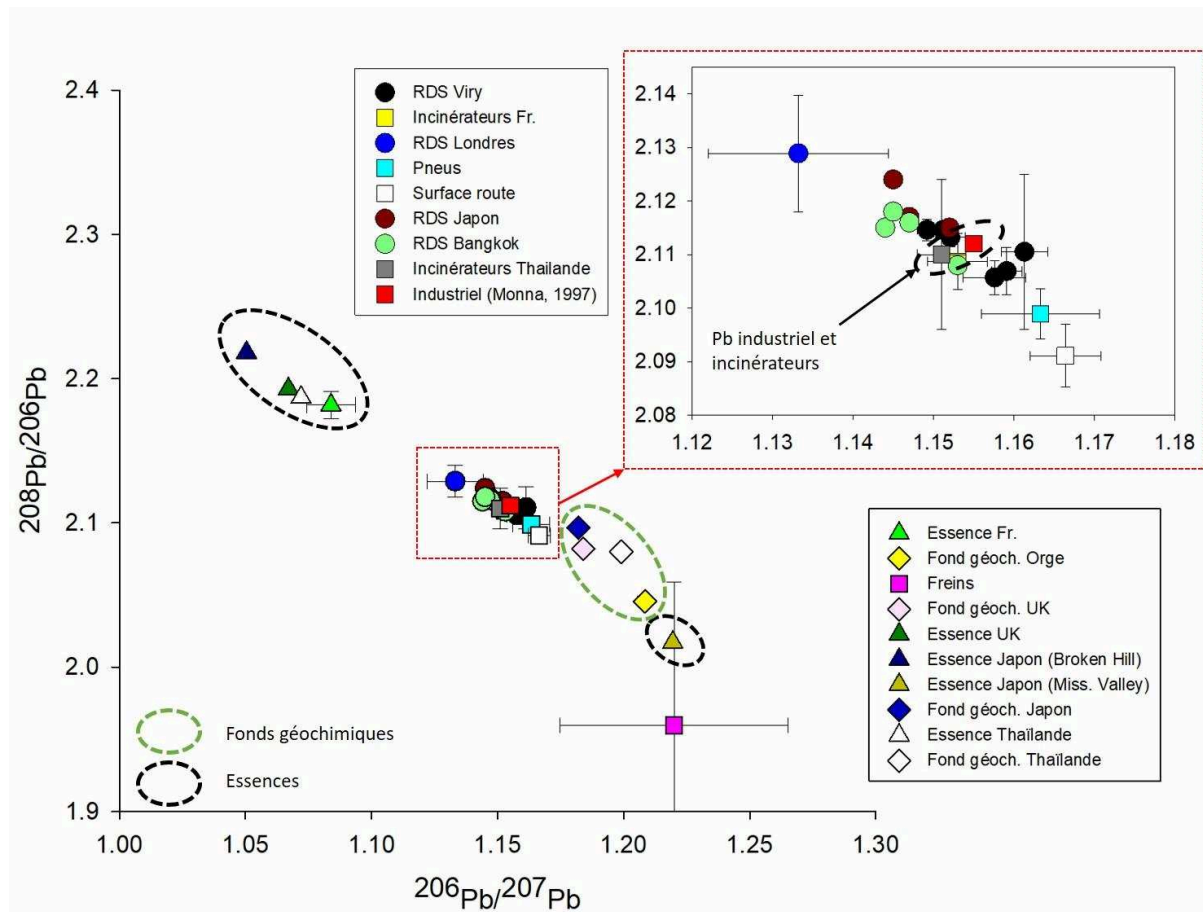


Figure 3 - 13 : Isotopie du plomb des RDS de l'Orge et dans le monde, et de plusieurs sources potentielles (références : cf Tableau 3 - 9)

On aurait donc une signature isotopique en Pb des RDS homogènes pour des contextes et des localisations très différents. De plus, les similitudes des signatures d'essences indiquent des additifs plombés similaires pour les villes asiatiques et européennes, qui ont toutes été impactées par cette contamination dans les années 1980 (Véron et al., 1998; Wijaya et al., 2013, 2012). Les signatures relativement proches des fonds géochimiques pourraient expliquer les compositions isotopiques actuelles des RDS et témoigner d'une évolution comparable des villes européennes et asiatiques.

En effet, suite aux dispositions de réduction du Pb dans les additifs de carburants, les signatures en Pb dans les différents compartiments environnementaux se sont éloignées des valeurs de l'essence (Ayrault et al., 2012), permettant alors de distinguer les sources industrielles (Cloquet et al., 2015; Monna et al., 1997). La signature du plomb industriel définie par Monna et al. (1997) pour la France et l'Angleterre, s'avère être identique à celle des incinérateurs (français et thaïlandais), ainsi qu'à celle des RDS. Selon plusieurs auteurs, les incinérateurs seraient donc

à l'origine d'une signature homogénéisée de plomb « urbain » ayant émergé à partir des contaminations multiples en Pb du milieu urbain (Carignan et al., 2005; Christophe Cloquet et al., 2006b). Ainsi, les RDS, particules spécifiques des zones urbaines, sont les réceptacles de ces différentes contaminations et présentent cette signature isotopique « urbaine » en plomb dont les valeurs se situeraient entre 1.14 et 1.16 pour $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et entre 2,10 et 2,13 en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Si le Pb de l'essence a été interdit depuis 2000 en France, la rémanence de cette contamination ne peut être exclue par l'étude des signatures isotopiques des RDS, situées sur ligne de mélange entre le fond géochimique local et l'essence plombée (Ayrault et al., 2014; Christophe Cloquet et al., 2006a). Il est d'ailleurs possible que le plomb d'essence, bien que minoritaire, compose en partie la signature de Pb « urbain » observée aujourd'hui. Cette possibilité est de plus mise en évidence par la signature des RDS de Londres, s'éloignant du Pb urbain vers la signature du Pb de l'essence (Fig. 3).

En considérant les signatures isotopiques des RDS comme un mélange entre le Pb de l'essence et le fond géochimique, on peut alors estimer la proportion de chacune des deux sources de la manière suivante (Eq. 3 - 8 et 3 - 9):

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{RDS}} = A \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{FG}} + B \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{Essence}} \quad (3 - 8)$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{RDS}} = A \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{FG}} + B \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{Essence}} \quad (3 - 9)$$

Où A et B sont les deux contributions respectives du fond géochimique (FG) et de l'essence à la signature des RDS en %. Ce système d'équations à deux inconnues est alors résolu grâce à l'option Solveur du logiciel Microsoft Excel.

Une autre manière de calculer la contribution de l'essence est celle décrite par Monna et al., (1997)(Eq. 3 - 10 et 3 - 11) :

$$B_1 = \frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{RDS}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{FG}}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{Essence}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{FG}}} \quad (3 - 10)$$

$$B_2 = \frac{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{RDS}} - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{FG}}}{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{Essence}} - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)_{\text{FG}}} \quad (3 - 11)$$

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

Où B_1 et B_2 sont les contributions du Pb de l'essence (en %) en considérant indépendamment les ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pour B_1 et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pour B_2 . Pour un même échantillon, on obtiendra donc deux résultats.

La contribution finale obtenue pour chaque site ou pays considéré (Bassin de l'Orge, Japon, Bangkok, Londres) correspond alors à la moyenne des trois estimations obtenues avec les deux méthodes de calcul, en utilisant les signatures de fond géochimique locaux et d'essence (Tableau 3 - 10, Figure 3 - 14). Dans le cas du Japon, où deux signatures d'essence sont présentes, seule celle similaire aux signatures européennes et thaïlandaises a été utilisée.

Tableau 3 - 10 : Détail des proportions de Pb de l'essence calculées à partir d'un modèle de mélange et des calculs de Monna et al. (1997)

		Contribution du Pb de l'essence (%)		
		Modèle 1 (Eq. 1 et 2)	Signatures $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Eq. 3)	Signatures $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Eq. 4)
Bassin de l'Orge	RDS V1	39	39	45
	RDS V2	45	45	49
	RDS V3	47	47	51
	RDS V4	46	46	51
	RDS D1	38	38	48
	RDS D2	41	41	44
Japon	Tokyo	28	28	23
	Osaka	27	27	17
	Kyoto	23	23	15
Thaïlande	Mo Chit	41	41	34
	Victory Monument	43	43	33
	Siam Square	36	36	26
	Taksin	43	43	36
Angleterre	Londres	43	43	42

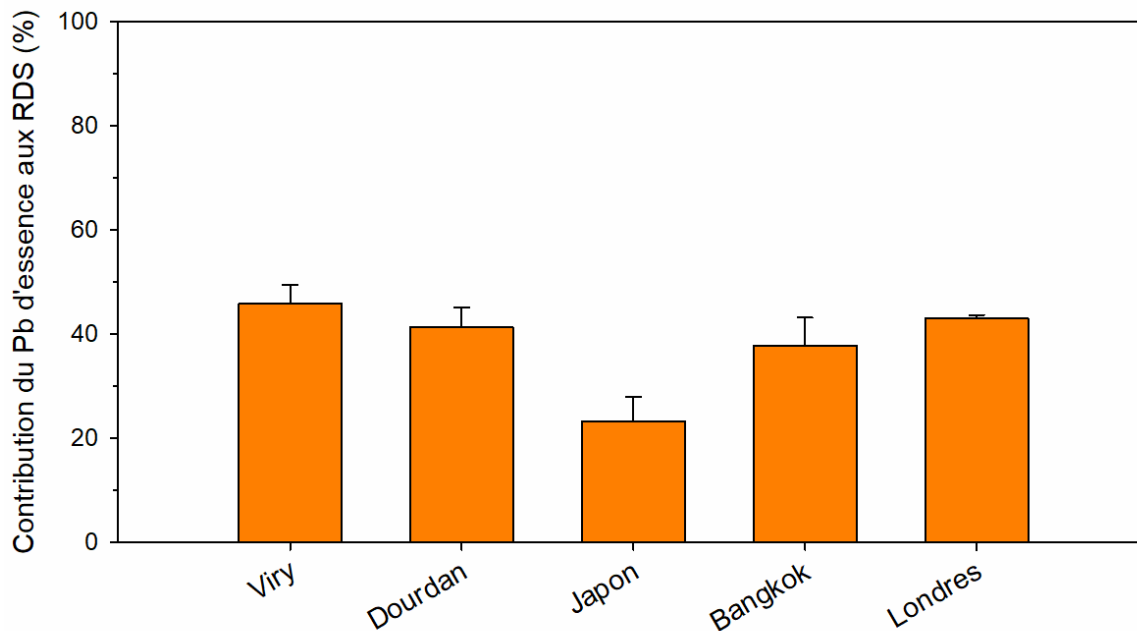


Figure 3 - 14 : Contribution du Pb de l'essence aux signatures des RDS du bassin de l'Orge (Viry, Dourdan), des villes japonaises (Tokyo, Osaka, Kyoto), de Bangkok et de Londres

On constate ainsi des contributions de Pb d'essence aux signatures des RDS similaires entre les RDS du Bassin versant de l'Orge (46 % \pm 4 pour Viry et 41 % \pm 4 pour Dourdan), les RDS de Bangkok (38 % \pm 5) et ceux de Londres (43 % \pm 1). En revanche, les RDS des villes japonaises présentent des contributions du Pb d'essence plus faibles de l'ordre de 23 % \pm 5. Ainsi malgré les différences de signatures de fond géochimique relativement importantes, notamment entre l'Angleterre et le bassin de l'Orge (Figure 3 - 13), les contributions des additifs plombés de l'essence à la contamination en Pb des RDS s'avèrent équivalentes pour les différentes villes considérées. La plus faible contribution des additifs de l'essence pour les RDS du Japon pourrait s'expliquer par le fait que deux sources différentes de plomb ont été utilisées pour les additifs de l'essence : l'une correspondant à la mine de Broken Hill en Australie, possédant une signature équivalente à celles des essences européennes et thaïlandaises, la seconde étant la mine de Mississippi Valley aux Etats-Unis, possédant elle une signature beaucoup plus

Chapitre 3 : Sources et dynamique des particules et éléments traces dans le bassin versant de l'Orge

radiogénique (Fig. 5). Ainsi, une contribution non négligeable de cette seconde source de Pb d'essence pourrait expliquer la signature des RDS des villes japonaises.

Au vu des correspondances entre les sites, il n'est donc pas impossible que la signature historique du Pb de l'essence se retrouve dans les systèmes urbains actuels, et se mêle aux différentes sources plus contemporaines, voire plus anciennes puisque les sédiments de la Seine présentent encore à certains endroits des signatures en Pb spécifiques de la mine de Rio Tinto dont l'utilisation date de 1915 (Ayrault et al., 2012). Cependant, les signatures similaires des sources contemporaines et des sources historiques rendent difficile la distinction de la contribution de chacune des sources.

La comparaison des RDS du bassin versant de l'Orge avec les RDS de plusieurs villes d'Europe et du monde nous a permis de constater des similitudes importantes en termes de caractéristiques granulométriques, géochimiques et isotopiques, malgré des contextes urbains très différents. Ainsi, les RDS urbains semblent posséder une certaine universalité dans leur niveau de contamination, avec néanmoins des variations liées aux proximités des sources et à la nature de ces sources (densité et type de trafic routier notamment) ainsi qu'au contexte économique et social des villes. De plus, la signature isotopique en Pb homogène pour des RDS de localisation variées, et la similitude des contributions du plomb de l'essence à la contamination actuelle des RDS soulève la question de la rémanence de cette contamination en Pb malgré sa réduction dans les années 1990, (puis sa suppression dès 2000) à l'échelle mondiale.

Malgré un développement différent des sociétés et des contextes géographiques très différents, on aurait donc une mondialisation de la contamination urbaine observable à travers les RDS

CHAPITRE 4

Dynamique et bilan des flux d'éléments traces particulaires à l'échelle du bassin

Introduction

Le chapitre précédent présentait l'impact de l'urbanisation sur les concentrations en Cu, Zn, Sb et Pb particulières, et l'influence des conditions hydrologiques sur la variabilité de la dynamique des particules. Plusieurs questions demeurent :

- Observe-t-on également l'influence de l'hydrologie sur les flux d'ET particulières exportés hors du bassin ?
- A l'échelle annuelle, le système exporte-t-il plus qu'il ne reçoit de contaminants par les retombées atmosphériques ?
- Qu'en est-il des sols et du stock de ces éléments dans le bassin ?
- Enfin, comment se positionne le bassin de l'Orge par rapport à d'autres bassins, et comment comparer l'impact anthropique entre des bassins aux tailles et fonctionnements sédimentaires variés ?

Le chapitre suivant va ainsi permettre de répondre tout d'abord à la question de l'impact des variations hydrologiques sur les flux d'ET apportés par la zone urbaine grâce aux flux journaliers calculés pour chaque sous bassin et chaque campagne. Ensuite, le bilan des flux annuels au sein du continuum atmosphère – sol – rivière nous permettra d'évaluer le cycle des ET dans le bassin (accumulation, stock...). Enfin, la comparaison avec les flux spécifiques en ET de bassins localisés en Europe et dans le monde aura pour but la construction d'un indice permettant d'évaluer l'impact anthropique sur le flux de contaminants tout en intégrant la dynamique sédimentaire des bassins.

Dans ce chapitre, l'accent est mis sur les flux d'éléments traces particulières. Les variations temporelles des flux d'éléments majeurs et traces dans la phase dissoute ne sont donc pas présentées ici en détails. Elles sont présentées dans l'Annexe 2. Cependant, les flux annuels d'ET dissous sont intégrés au bilan annuel établi pour le bassin.

1. Calculs de flux d'éléments majeurs et traces

Les mesures (géo)chimiques dans les phases particulaire et dissoute de la rivière Orge au cours d'une année hydrologique ont permis de calculer des flux d'éléments majeurs et traces transportés par le cours d'eau et d'étudier leur dynamique. De plus, la distribution des stations d'échantillonnage le long d'un gradient amont-aval a permis d'évaluer les apports de chaque sous-bassin versant au flux à l'exutoire. Ainsi, les quatre sous-bassins drainés par les stations de prélèvements se répartissent de la manière suivante :

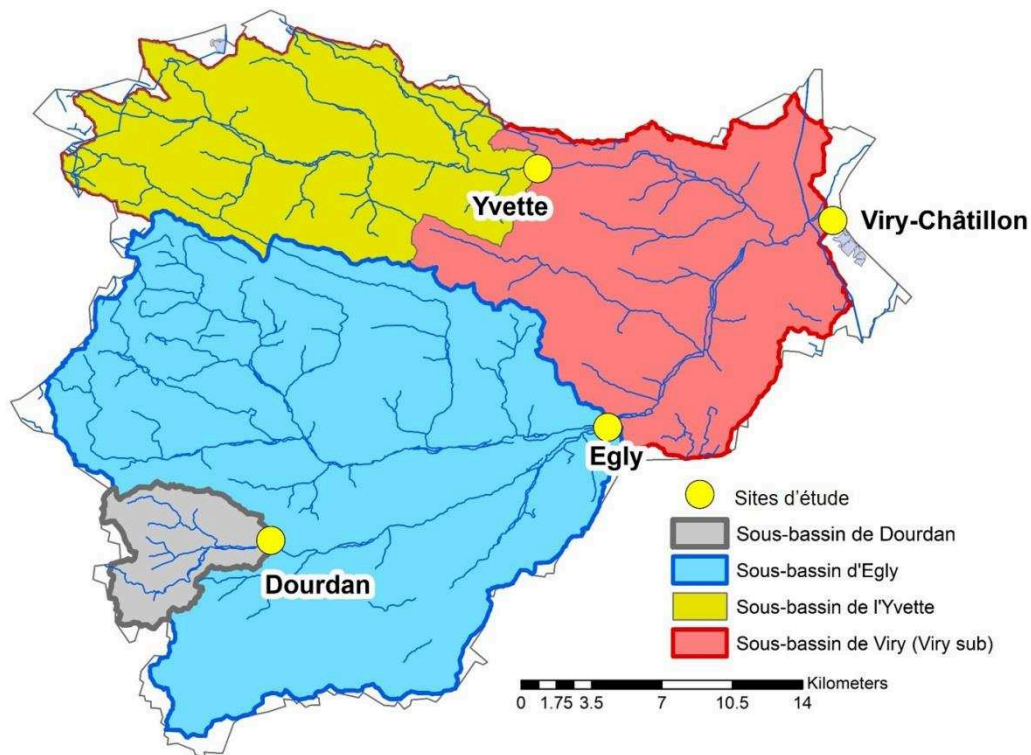


Figure 4 - 1 : Répartition des sous-bassins drainés par les différentes stations de prélèvements du bassin de l'Orge

La surface des sous-bassins d'Egly, Yvette et Viry est relativement homogène (Tableau 4 – 1), alors qu'en comparaison, la surface drainée par la station Dourdan est très faible (4%).

Tableau 4 - 1 : Répartition des surfaces des sous-bassins versant drainés par les quatre stations

	Surface (km ²)	Répartition de la surface par rapport au total (%)			
		Total	Agricole	Forestier	Urbain
Dourdan	37	4	4	6	1
Egly	480	50	58	65	21
Yvette	179	19	18	23	14
Viry_{sub}	295	31	24	12	65

Ainsi, les sous bassins de Dourdan et d'Egly sont majoritairement composés de surfaces agricoles et forestières, concentrant, dans le cas d'Egly, 58 % de la surface agricole totale du bassin de l'Orge et 65 % des surfaces forestières (Tableau 4 – 1). Le sous bassin de l'Yvette est intermédiaire avec une répartition proportionnelle des surfaces agricoles (18 %), forestières (23 %) et urbaines (14 %) correspondant à la couverture totale de 19 % de la surface totale du bassin. Enfin, le sous bassin de Viry_{sub} concentre lui 65 % des surfaces urbaines pour 31% du bassin. Les apports correspondant à chaque sous bassin vont donc représenter majoritairement les surfaces agricoles et forestières pour Egly et urbaines pour Viry_{sub}, le bassin de l'Yvette étant caractérisé par une occupation mixte.

1.1. Flux journaliers par campagne de la phase particulière

Les flux journaliers d'éléments traces (Cu, Zn, Sb, Pb) pour la phase particulière ont été calculés à partir des données de chaque campagne (Eq. 4 – 1) :

$$\Phi_{ET,part.,S,j} = \frac{([ET]_{med,part.,S,j} \times [MES]_{med,S,j} \times Q_{med,S,j} \times 10^{-6}) + ([ET]_{moy,part.,S,j} \times [MES]_{moy,S,j} \times Q_{moy,S,j} \times 10^{-6})}{2} \quad (4 - 1)$$

Avec

- $\Phi_{ET,part.,S,j}$: le flux moyen d'éléments traces en g.j⁻¹ pour le site S et la campagne j ;
- $[ET]_{med,part.,S,j}$ et $[ET]_{moy,part.,S,j}$: les concentrations médianes et moyennes en éléments traces des MES (n = 3) prélevées au site S à la campagne j en µg.g⁻¹ ;
- $[MES]_{med,S,j}$ et $[MES]_{moy,S,j}$ les teneurs en MES médianes et moyennes mesurées au site S et lors de la campagne j (n = 5) en g.m⁻³ ;
- $Q_{med,S,j}$ et $Q_{moy,S,j}$: le débit médian et moyen mesuré lors de la campagne S au site j en m³.j⁻¹.

Le choix d'intégrer les valeurs médianes et moyennes permet d'obtenir des gammes de variations des flux sans les surestimer, ce qui serait le cas en considérant des valeurs extrêmes notamment pour les teneurs en MES, et engendrerait des écart types supérieurs aux flux eux-mêmes.

1.2. Flux moyen annuel d'éléments traces

Le flux moyen annuel en ET a été calculé de deux manières différentes : la première considère des classes de débit associées à des concentrations respectives en ET, la seconde utilise les données médianes d'éléments traces et de MES pour chaque site.

5.1.1.6. Flux basé sur les classes de débit

Les classes de débit ont été déterminées en fonction des campagnes effectuées et des valeurs de l'hydrogramme (Tableau 4 - 2).

Tableau 4 - 2 : Répartition des classes de débit déterminées

	Basses eaux	Moyennes eaux	Hautes eaux
Débit à l'exutoire (m ³ .s ⁻¹)	<2	2 - 5	<5
Campagnes correspondantes	Juin 2015, Août 2016	Janvier 2016, Novembre 2016	Septembre 2016, Avril 2016

Les flux moyens par station de prélèvement basés sur ces différentes classes sont calculés de selon les équations 4-2 et 4-3 :

$$\Phi_{part,A1,S} = \sum_{i=1}^n ([ET]_{part,c,S} \times [MES]_{c,S} \times Q_{i,c,S} \times 10^{-6}) \quad (4 - 2)$$

$$\Phi_{dis,A1,S} = \sum_{i=1}^n ([ET]_{dis,c,S} \times Q_{i,c,S} \times 10^{-3}) \quad (4 - 3)$$

Avec

- $\Phi_{part,A1,S}$ et $\Phi_{dis,A1,S}$: les flux annuels d'éléments traces exportés par les phases particulaire et dissoute en kg.an⁻¹ pour chaque site S;
- les $[ET]_{part,c,S}$ et $[ET]_{dis,c,S}$: les concentrations en ET en µg.g⁻¹ et mg.m⁻³ pour chaque site S, correspondant aux campagnes associées à de la classe de débit du jour i,

- $[MES]_{c,S}$: les concentrations en MES en g.m^{-3} sélectionnées suivant la classe de débit du jour i ;
- $Q_{i,S}$: le débit journalier en $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$.

5.1.1.7. Flux annuel basé sur les mesures médianes

La seconde estimation du flux annuel est indépendante du régime hydrologique, et se base sur l'utilisation des mesures de chaque campagne, étendues à toute la période de transition entre deux collectes (Eq. 4-4 et 4-5) :

$$\Phi_{part,A2,S} = \sum_{i=1}^n ([ET]_{part,med,S} \times [MES]_{med,S} \times Q_{i,S} \times 10^{-6}) \quad (4-4)$$

$$\Phi_{dis,A2,S} = \sum_{i=1}^n ([ET]_{dis,med,S} \times Q_{i,S} \times 10^{-3}) \quad (4-5)$$

Avec

- $\Phi_{part,A2,S}$ et $\Phi_{dis,A2,S}$: les flux d'éléments traces exportés par les phases particulaire et dissoute en kg.an^{-1} pour chaque site S ;
- $[ET]_{part,med,S}$ et $[ET]_{dis,med,S}$: les concentrations en éléments traces en $\mu\text{g.g}^{-1}$ et mg.m^{-3}
- $[MES]_{med,S}$: les teneurs en MES médianes pour chaque site S en g.m^{-3} ;
- $Q_{i,S}$: le débit journalier en $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$.

Les flux annuels finaux $\Phi_{part,A,S}$ et $\Phi_{dis,A,S}$ ainsi que leurs erreurs respectives sont calculés à partir des deux estimations $\Phi_{part,A1,S}$ et $\Phi_{part,A2,S}$ pour le flux particulaire et $\Phi_{dis,A1,S}$ et $\Phi_{part,A2,S}$ pour le flux dissous. L'utilisation de deux méthodes différentes, l'une intégrant les régimes hydrologiques et la seconde se basant sur les valeurs médianes des mesures permet d'évaluer l'impact des variations temporelles sur l'estimation des flux annuels.

2. Impact des conditions hydrologiques sur les exports particulaires d'éléments traces

2.1. Export journalier par la phase particulaire

Les résultats des flux journaliers d'éléments traces particulaires (Cu, Z, Sb et Pb) sont présentés dans le Tableau 4 - 3 et la Figure 4 – 2.

Tableau 4 - 3 : *Flux d'éléments traces Cu, Zn, Sb et Pb exportés par la phase particulaire pour les sous bassins de Dourdan, Egly et Yvette ainsi qu'à l'exutoire à Viry*

Site	Campagne	Débit (m ³ .s ⁻¹)	MES (mg.L ⁻¹)	Cu	Zn	Sb	Pb
Dourdan	Juin 2015	0,17	117 ± 35	57	247	2,3	73,1
	Sept. 2015	0,29	30,2	15,4	65	0,8	22,2
	Janv. 2016	0,24	31,4 ± 17,5	44 ± 13,8	257 ± 35	1,0 ± 0,1	37,3 ± 2,6
	Avr. 2016	0,32	11,2 ± 1,3	12,1 ± 0,7	60 ± 0,1	0,6	15,1 ± 0,3
	Août 2016	0,14	34,1 ± 11,5	66 ± 12	27 ± 8,5	0,5	22,0 ± 0,2
	Nov. 2016	0,24	7,7 ± 5,4	12,8 ± 9,6	63 ± 0,8	0,2	8,9 ± 0,8
Egly	Juin 2015	1,2	84 ± 2	675	3972	22,7	652
	Sept. 2015	3,2	42	506	2908	29,3	646
	Janv. 2016	1,9	14 ± 7,3	119 ± 4	827 ± 16	3,7 ± 0,2	178 ± 3
	Avr. 2016	3,2	11,5 ± 0,5	153 ± 5	998 ± 84	5,6 ± 0,1	222 ± 15
	Août 2016	0,8	17,4 ± 8,1	308 ± 53	111 ± 55	1,9	88 ± 2
	Nov. 2016	1,8	7,3 ± 2,5	72 ± 7	470 ± 38	1,7	83 ± 2
Yvette	Juin 2015	0,6	76 ± 2,8	167	974	5,4	197
	Sept. 2015	1,7	144	891	4963	38,6	953
	Janv. 2016	1,0	16,9 ± 14,6	115 ± 19	536 ± 89	2,5 ± 0,4	98 ± 16
	Avr. 2016	1,4	13,8 ± 1,3	134 ± 13	666 ± 67	4,2 ± 0,9	142 ± 17
	Août 2016	0,5	22,7 ± 4,7	334 ± 60	121 ± 69	2,0	79
	Nov. 2016	1,0	13,2 ± 12,1	114 ± 14	627 ± 157	2,1 ± 0,3	83 ± 13
Viry (exut.)	Juin 2015	1,8	8,5 ± 3,5	111	539	3,2	103
	Sept. 2015	6,5	49	1065	5583	51,5	1202
	Janv. 2016	3,5	29 ± 28,4	810 ± 170	4828 ± 1021	24,4 ± 5,4	880 ± 223
	Avr. 2016	6,0	11 ± 2,9	460 ± 34	2243 ± 96	16,9 ± 2,9	487 ± 25
	Août 2016	1,7	8,4 ± 5,7	484 ± 7	196 ± 74	2,7 ± 0,5	115 ± 14
	Nov. 2016	3,5	12,8 ± 7,3	479 ± 29	2410 ± 113	12,9 ± 1,5	377 ± 31

Les flux d'éléments traces pour tout le bassin versant varient respectivement de 111 à 1065 g.j⁻¹ pour le Cu , de 196 à 5583 g.j⁻¹ pour le Zn, de 2,7 à 51,2 g.j⁻¹ pour le Sb et de 103 à 1202 g.j⁻¹ pour le Pb soit d'un facteur de 10 (Cu et Pb) à 30 (Zn). Les flux les plus importants ont été observés lors de la crue de septembre 2015, durant laquelle se sont combinés une teneur élevée en MES (49 mg.L⁻¹ à Viry contre 12 mg.L⁻¹ en moyenne) et un débit important (6,5 m³.s⁻¹ contre 3,4 m³.s⁻¹ de débit moyen annuel). La crue de juin 2016 n'est pas présentée ici, les résultats de

cette campagne sont détaillés plus loin dans le chapitre (§2.2) étant donné son caractère exceptionnel. Les flux à l'exutoire les plus bas ont, eux, été constatés durant les étiages de juin 2015 (pour Cu et Pb) et août 2016 (pour Zn et Sb) pour lesquels le taux de MES était faible (8,5 et 8,4 mg.L⁻¹).

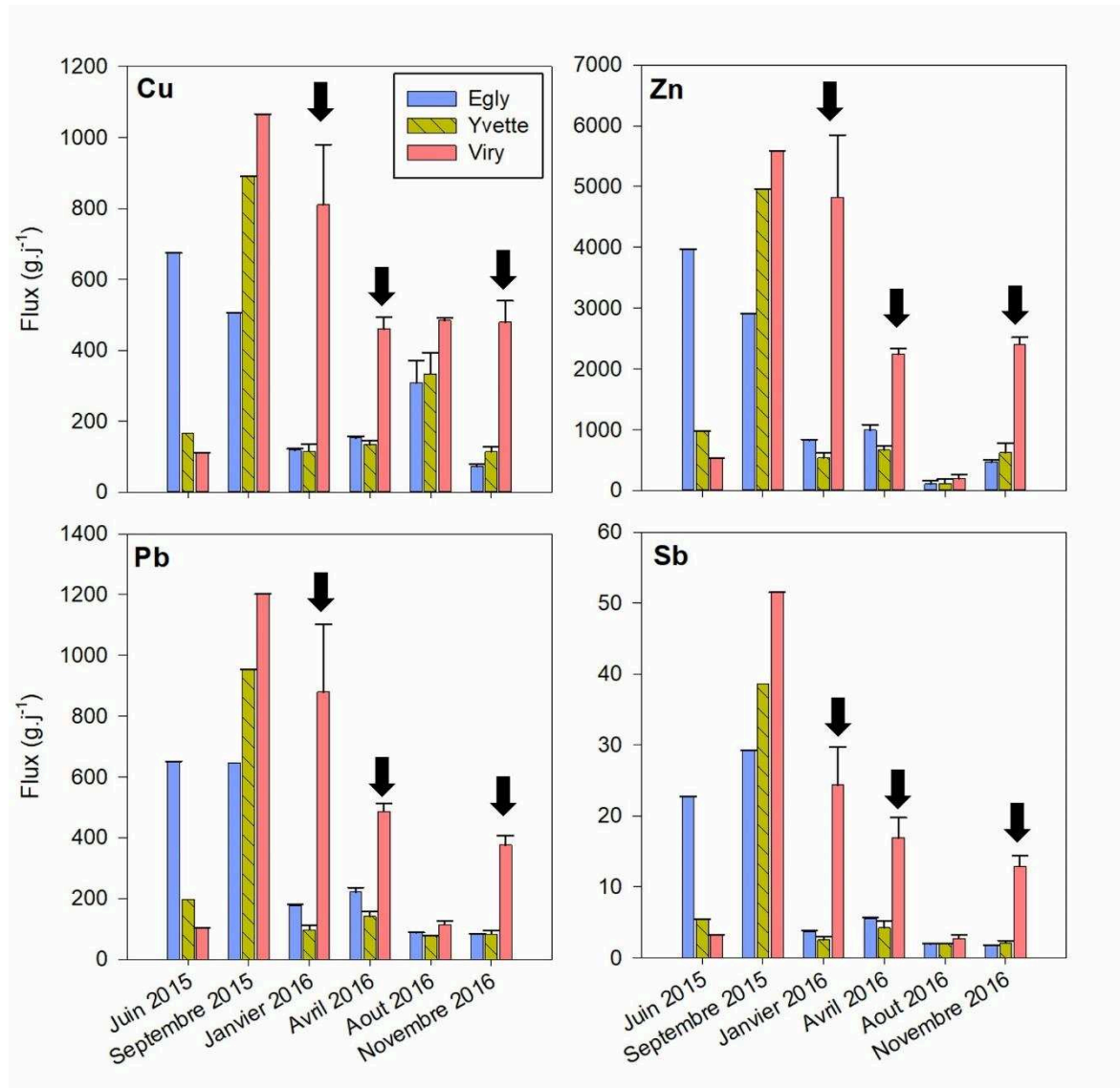


Figure 4 - 2 : Flux de Cu, Zn, Sb et Pb en g.j⁻¹ estimés à Egly, Yvette et Viry (exutoire) pour chaque campagne. Les flèches noires désignent les campagnes pour lesquelles l'apport en ET par la zone aval du bassin est significativement plus élevé que la somme des flux en provenance des sous-bassins amont (Egly et Yvette).

Les flux à Dourdan représentent en moyenne 3 % du flux exporté, et, étant donné qu'ils sont intégrés dans les flux exportés par le sous-bassin d'Egly, la comparaison des flux a été effectuée

entre les sous-bassins d'Egley, d'Yvette et les flux à l'exutoire (i.e. Viry). Les résultats présentés dans la Figure 4 – 2 montrent tout d'abord des variations de flux similaires pour Cu, Zn, Sb et Pb, et permettent de discerner deux groupes de campagnes. Le premier groupe se compose des campagnes d'étiage (juin 2015 et août 2016) et de la campagne durant le pic de crue de septembre 2015. Pour ces trois périodes, les flux des sous-bassins en amont (i.e. Egley et Yvette) sont presque identiques aux flux à l'exutoire, signifiant ainsi un apport très minoritaire de la partie urbaine en aval du bassin. Cette observation s'explique par la teneur en MES très importante en amont comparée à l'aval (Tableau 4 – 3), ce qui suggère une sédimentation des particules lors de leur transport, et expliquerait l'absence d'observation d'un flux provenant du sous-bassin en aval (i.e. Viry_{sub}). Cela signifie donc que l'apport potentiel provenant de cette partie du bassin est minoritaire et insuffisant pour compenser la diminution du flux causée par la sédimentation des particules.

A l'inverse, le second groupe composé des campagnes de moyennes eaux (janvier et novembre 2016) et de la campagne lors de la décrue d'avril 2016, indiquées par les flèches noires dans la Figure 4 – 2, montre une différence significative des flux entre l'exutoire et les sous-bassins en amont. Ces résultats démontrent l'impact de la zone urbaine en aval contribuant à 53 %, 41 % et 11 % du flux total d'ET pour les trois campagnes citées, avec des teneurs en MES similaires pour tous les sites (Tableau 4 – 3).

La contribution majoritaire des zones urbaines aux flux de Zn et Pb corrobore les conclusions de plusieurs études, notamment celle de Thévenot et al. (2007) qui a identifié le ruissellement urbain comme source principale de ces éléments avec des contributions à hauteur de 75 % et 65 % au flux annuel de la Seine pour Zn et Pb, respectivement.

2.2. Cas de la crue de Juin 2016

Les évènements exceptionnels, tels que la crue de juin 2016, ayant engendré des pics de débits atteignant $39,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à Viry, soit 10 fois le débit moyen (hydro.eaufrance.fr), doivent être considérés avec attention lors de l'étude des flux. En effet, il est admis qu'une part importante des ET peut être exportée durant ces crues (Ollivier et al., 2011). Trois prélèvements, deux sur l'Yvette et un à Viry, ont été réalisés respectivement les 2 et 3 juin 2016, soit pendant le débit maximal. Des prélèvements ponctuels et la collecte de laisses ont pu être effectués sur les quatre sites, redevenus accessibles, le 6 juin, soit lors de la décrue, avec un débit à l'exutoire de $15,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 4 – 3).

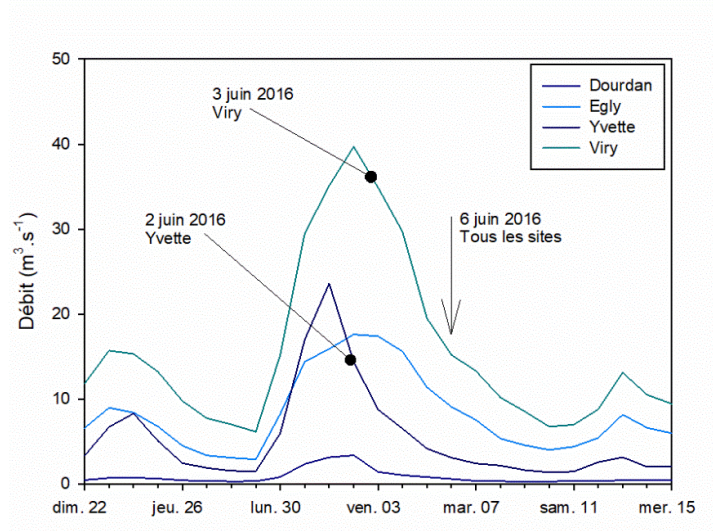


Figure 4 - 3 : Hydrogramme de la crue de juin 2016 et dates des prélèvements dans le bassin de l'Orge

De la même manière que précédemment, des flux ont été calculés pour la phase particulaire pour chaque prélèvement (Tableau 4 – 4) et sont présentés en kg.j^{-1} , tandis que les flux journaliers des autres campagnes étaient en g.j^{-1} . La comparaison des exports des différents sous-bassins pour la date du 6 juin 2016 sont présentés dans la Figure 4 – 4Figure A2 - 14.

Tableau 4 - 4 : Flux journaliers exportés par la phase particulaire pour les éléments traces (kg.j^{-1}) lors de la crue de juin 2016

Site	Date	Débit $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$	MES mg.L^{-1}	Flux MES T.j^{-1}	Cu	Zn	Sb	Pb
Yvette2a	02/06/2016	14.4	74.5	92.7	8.4	36.3	0.17	7.0
Yvette2b	02/06/2016	14.4	81.9	101.9	8.8	49.3	0.20	9.2
Viry3	03/06/2016	34.9	46.6	140.6	18.6	75.0	0.49	12.9
Dourdan	06/06/2016	0.6	75.6	3.9	0.3	1.5	0.01	0.3
Egly	06/06/2016	9.1	95.9	75.3	4.2	50.1	0.17	9.1
Yvette	06/06/2016	3.1	80.0	21.4	2.7	11.6	0.03	1.6
Viry	06/06/2016	15.2	81.0	106.4	11.5	50.2	0.22	8.9

Les flux d'éléments traces exportés par la phase particulaire (Tableau 4 – 4) lors de la crue sont supérieurs au maximum observé lors de la campagne de septembre 2015 d'un facteur 9 (pour le Sb) à 17 (pour le Cu), pour un débit 6 fois plus important et un taux de MES similaire (49 mg.L^{-1} en Septembre 2015 et 46.6 mg.L^{-1} le 3 juin 2016). Cette observation montre ainsi que les crues de cette importance charrient une contamination qui n'est pas obligatoirement

proportionnelle à l'augmentation du débit et de la turbidité, témoignant d'un apport supplémentaire de contaminants notamment par les sédiments de fond ou le lessivage accidentel des surfaces contaminées.

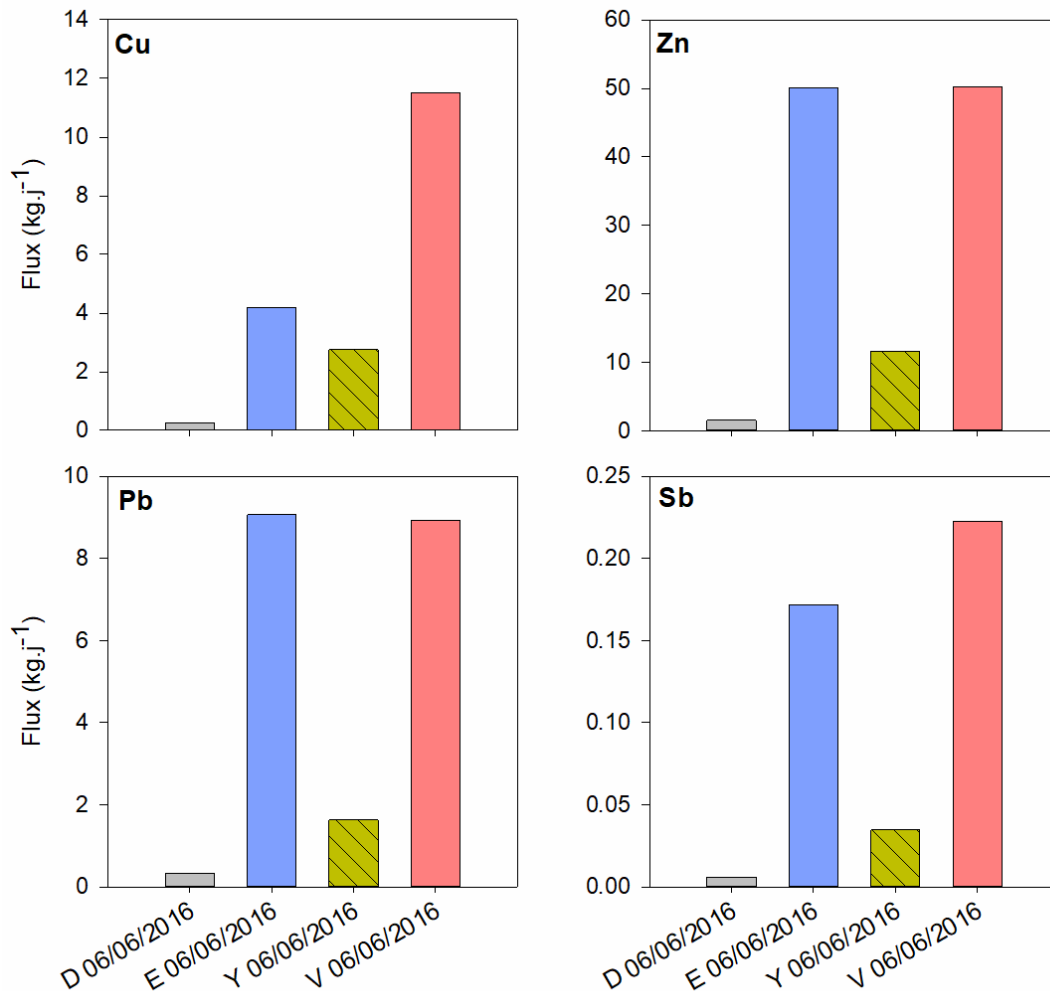


Figure 4 - 4 : Flux d'ET exportés à Dourdan, Egly, Yvette et Viry (exutoire) par la phase particulaire le 06/06/2016 (début de décrue)

La comparaison des flux journaliers d'ET exportés aux différents sites de prélèvements lors de la crue de juin 2016 (Figure 4 – 4) montre un apport très important en Pb, Zn et Sb provenant de l'amont et notamment le sous-bassin d'Egy, tandis que le Cu est apporté par la partie aval du bassin, à hauteur de 40 %.

Les sédiments transportés lors de la crue ont été identifiés comme majoritairement issus de la remobilisation de sédiments « anciens », d'après l'analyse des radionucléides dans des laisses

de crue également collectées le 6 juin sur les mêmes sites (Le Gall et al., 2018). Ils proviendraient de la remobilisation de particules contaminées stockés dans le bassin correspondant à la charge de fond. Cette interprétation expliquerait l'apport significatif de Pb et Zn par l'amont du bassin. Dans le cas du Cu, le flux significatif provenant de l'aval du bassin pourrait s'expliquer par un lessivage de surfaces urbaines habituellement non lessivées, associé à des rejets industriels importants causés par la crue.

Conclusions concernant les variations spatiales et temporelles des flux :

- Dans la phase particulaire, Cu, Zn, Sb et Pb sont apportés par la zone urbaine, essentiellement en période de moyennes eaux lorsque le ruissellement urbain est le plus important. En hautes eaux, ces ETs sont apportés par l'amont au maximum du débit, puis on observe une contribution significative de la zone urbaine en décrue. En étiage, l'apport urbain n'a pas été mis en évidence.
- Lors de la crue de juin 2016, le Cu particulaire est apporté par la zone urbaine tandis que Pb et Zn proviennent de l'amont du bassin et sont issus de la remobilisation de particules de fond.

3. Bilans de flux annuels

3.1. Flux atmosphérique et stock dans les sols

Les flux de retombées atmosphériques en ET ont été calculés en utilisant les concentrations dans les retombées totales annuelles présentées dans l'article de Azimi et al. (2005) sur le bassin de la Seine en Cu ($8 - 15 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), Zn ($20 - 50 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$), Pb ($5 - 10 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et celui de Ayrault et al. (2013) pour Sb ($0,055 \text{ mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$). En faisant l'hypothèse préalable de retombées homogènes sur l'ensemble du bassin de la Seine, et donc sur le bassin de l'Orge, les retombées annuelles en ET ont été estimées comme allant de 7,6 à 14,3 T.a⁻¹ en Cu, de 19 à 47 T.a⁻¹ en Zn, de 4,8 à 9,5 T.a⁻¹ en Pb et de 52 kg.a⁻¹ en Sb (Figure 4 – 5). Ces flux calculés à partir de données relativement anciennes, peuvent être surestimés puisque des relevés de retombées plus récentes dans une zone urbaine en Pologne ont présenté des flux atmosphériques plus faibles de 8,5 mg.m⁻².a⁻¹ en Zn, 4,2 mg.m⁻².a⁻¹ en Cu et 2,2 mg.m⁻².a⁻¹ en Pb (Siudek and Frankowski, 2017).

Afin de pouvoir effectuer un bilan des flux en Cu, Zn, Pb et Sb à l'échelle du bassin, il est nécessaire de les comparer aux stocks d'ET déjà présents dans les sols, qui intègrent cette accumulation annuelle. Les résultats des analyses de sols du bassin (cf Chapitre 2, section 1.4.3) prélevés sous différentes occupations du sol (forestier, agricole, urbain) sont présentés dans le Tableau 4 - 5. Les concentrations en Sb n'ont pu être mesurées que pour deux sols forestiers et 1 sol agricole, prélevés en 2017 à Dourdan. Le fond géochimique local de l'Orge est représenté par l'horizon C d'un luvisol de lœss du plateau de Saclay (cf Chapitre 3, section 1.3.2).

Tableau 4 - 5 : Concentrations en éléments traces des sols (0 - 10 cm) du bassin versant par occupation du sol

	Pb		Cu		Zn		Sb
	mg.kg ⁻¹						
Sols forestiers (n = 14)	38,7	± 81,3	8,6	± 10,1	24,0	± 27,5	0,6 ± 0,05 (n = 2)
Sols agricoles (n = 7)	27,6	± 14,9	15,9	± 8,5	57,3	± 20,4	1,7 ± 1,3 (n = 1)
Sols urbains (n = 11)	32,7	± 25,6	24,7	± 13,2	58,3	± 24,4	-
Fond géochimique local	18		11		74		0,6
Sols du bassin de la Seine (Gasperi et al, 2016) (n = 32)	210 ± 799,3		28,0 ± 22,6		102,8 ± 60,0		1,8 ± 3,5

On peut observer une contamination plus importante en Cu dans les sols urbains de l'Orge comparés aux sols agricoles et forestiers, ces derniers étant plus proches des valeurs du fond géochimique. Les moyennes des concentrations en Pb sont similaires pour les trois occupations du sol, avec néanmoins des variations plus importantes pour les sols forestiers (i.e. écart type de 81,3 mg.kg⁻¹). Le zinc, néanmoins, présente des valeurs équivalentes pour les sols agricoles et urbains, proches du fond géochimique, tandis que les sols forestiers en sont appauvris. Enfin Sb présente un enrichissement dans les sols agricoles, bien qu'une seule valeur soit disponible, en comparaison aux sols forestiers et au fond géochimique. Les différentes tendances de contamination des sols suggèrent des dynamiques et des sources de contamination variables suivant les éléments. Cependant, les gammes de valeurs restent similaires en Cu, Zn et Pb pour les trois types d'occupation du sol, indiquant une source commune et stable, pouvant s'expliquer par l'influence urbaine globale de Paris sur les zones périphériques, rassemblant de multiples sources générant des retombées d'ET de fond (Azimi et al., 2005; Poulakis et al., 2015).

La comparaison avec le bassin de la Seine (Gaspéri et al., 2018) montre des concentrations similaires en Cu pour les sols du bassin de l'Orge et ceux de la Seine, tandis que les concentrations en Pb et Zn sont inférieures pour les sols de l'Orge. Dans le cas de Sb, la valeur du sol agricole prélevé dans l'Orge est comparable à celle de l'ensemble des sols du bassin de la Seine. Cette observation suggère une contamination en Cu des sols relativement homogène, sans doute diffuse, tandis que le Pb et Zn seraient liés à des contaminations localisées (Cloquet et al., 2015).

A partir de ces données, il est ensuite possible de calculer un stock pour chaque ET dans les sols (Eq. 4 – 8) :

$$Stock = [ET] \times D_i \times \rho_{soil} \quad (4 - 8)$$

Avec le Stock en $g.m^{-2}$; [ET] les concentrations en Cu, Zn et Pb en $mg.kg^{-1}$; D_i la profondeur de sol considérée, ici la profondeur d'échantillonnage (0,1 m) ; ρ_{soil} la densité apparente du sol, fixée à $2000 kg.m^{-3}$.

Les stocks dans les sols, pour chaque occupation du sol, ont ainsi été comparés aux retombées atmosphériques globales sur le bassin (Tableau 4 – 6).

Tableau 4 - 6 : Retombées atmosphériques totales et stocks d'éléments traces dans les sols du bassin versant

		Cu	Zn	Pb	Sb
Retombées atmosphériques	$g.m^{-2}.an^{-1}$	0,008 – 0,015 ^a	0,020 – 0,050 ^a	0,005 – 0,010 ^a	0,055 ^b *10 ⁻³
Stock sol forestier	$g.m^{-2}$	1,7	4,8	7,7	0,1
Stock sol agricole		3,2	11,5	5,5	0,3
Stock sol urbain		4,9	11,7	6,5	-

^aAzimi et al., 2005 ; ^bAyrault et al., 2013

Ces résultats montrent que les retombées atmosphériques actuelles ne sont équivalentes qu'à 0,5% des stocks dans les sols et qu'il faudrait respectivement pour Cu, Zn, Pb et Sb, 114, 96, 553, et 1200 ans de retombées actuelles pour atteindre le niveau de contamination des sols les moins contaminés, sachant que ces derniers peuvent présenter des valeurs identiques au fond géochimique. Les similitudes entre les stocks d'éléments traces des sols agricoles et urbains s'expliquent par le fait que les sols urbains sont généralement des parcelles agricoles ayant été urbanisées, par des remblais souvent déjà contaminés. La contamination des parcelles agricoles pourrait s'expliquer par l'épandage des boues de station d'épuration qui s'est répandu dans les années 1920 afin de palier à l'importante pollution du cours d'eau (Fromon and Zuindeau,

2000), par la recrudescence de l'usage des pesticides, des engrais, le passage des machines agricoles mais également par certaines industries qui se sont développées sur le territoire. Dans le cas des sols forestier, l'hypothèse la plus probable est celle d'une accumulation de contaminants provenant des retombées atmosphériques, dont le stockage à long terme est exacerbé par la faible érosion de ces sols (Froger et al., 2018).

3.2. Flux exportés : contribution de la zone urbaine aux flux d'éléments traces
 Les flux annuels exportés par la rivière à l'exutoire et pour chaque sous bassin versant ont été estimés, en additionnant les flux dissous et particuliers (Tableau 4 - 7).

Tableau 4 - 7 : Flux annuels d'éléments traces dans la phase dissoute et particulaire du bassin de l'Orge et de ses sous-bassins

kg.an ⁻¹	Particulaire					Dissous				Total			
	MES (t.a ⁻¹)	Cu	Zn	Sb	Pb	Cu	Zn	Sb	Pb	Cu	Zn	Sb	Pb
Ourdan	150 ± 4	7 ±0,1	27 ±3	0,20 ±0,01	8 ±0,02	9 ±0,5	24 ±1,8	8 ±0,5	0,5 ±0,01	15 ±2,3	47 ±10	7,8 ±0,5	6,5 ±0,01
Egly	850 ± 32	53 ±3,2	292 ±33	1,6 ±0,2	61 ±0,9	82 ±4,5	212 ±31	49 ±5,9	5,2 ±0,7	132 ±13	483 ±29	50 ±6,1	62 ±0,2
Yvette	614 ± 28	56 ±0,6	209 ±12	1,3 ±0,01	45 ±5,1	67 ±4,2	231 ±46	33 ±6,2	4,0 ±0,9	122 ±7,7	432 ±46	34 ±6,1	48 ±4,2
Exutoire	1695 ± 38	150 ±30	718 ±138	4,7 ±0,04	147 ±0,3	268 ±29	1049 ±97	94 ±20	17,5 ±1,7	389 ±39	1632 ±150	98 ±20	135 ±2,0
Virysub	232 ± 43	40 ±35	218 ±80	1,9 ±0,4	40 ±9	118 ±53	606 ±246	13 ±45	8,2 ±5	136 ±19	718 ±76	14 ±7,5	25 ±6,0

A partir de ces flux, la contribution de chaque sous bassin à l'export total en ET a pu être déduite pour la phase dissoute et pour la phase particulaire (Figure 4 - 5). On peut ainsi constater l'apport important de Cu, Zn, Pb dissous provenant de la zone urbaine Virysub, allant de 45% (pour Cu) à 60% (pour Zn), malgré une contribution de 20% au débit total de l'Orge à l'exutoire. En ce qui concerne la contamination particulaire, l'apport de Virysub varie de 14% à 30% pour Cu, Zn, Sb et Pb avec moins de 10% des MES apportées par cette zone. Ces résultats montrent ainsi qu'à l'échelle annuelle, l'apport de la zone urbaine est significatif en Cu, Zn et Pb sous forme dissoute et particulaire et uniquement sous forme particulaire en Sb, au regard de sa contribution au flux de MES et au débit à l'exutoire.

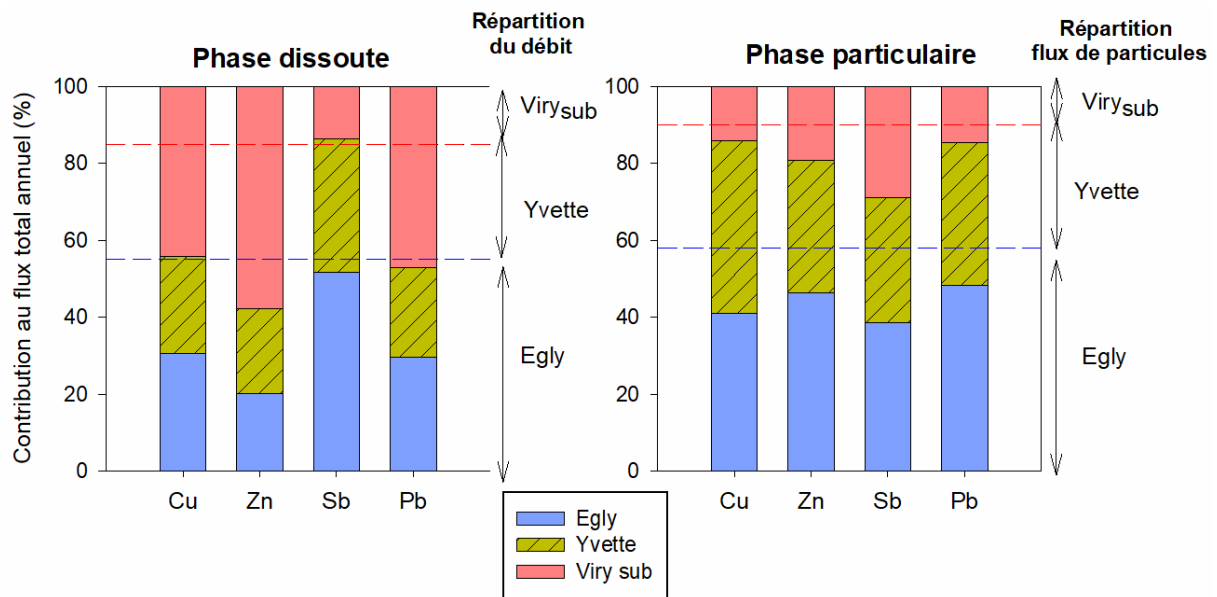


Figure 4 - 5 : Répartition du flux d'éléments traces exportés annuellement par les phases dissoute et particulaire pour chaque sous bassin

3.3. Bilan de flux d'éléments traces annuel

Le bilan de flux global en Cu, Zn, Sb, Pb, prenant en compte les apports atmosphériques et les exports par la rivière pour les différents sous-bassins est présenté dans la Figure 4 – 6.

On observe ainsi que l'apport atmosphérique en Cu, Zn, Pb, bien que minime comparé au stock dans les sols, est cependant supérieur au flux exporté, qui ne représente 5 %, 9 % et 3% du flux atmosphérique entrant. En revanche, le flux sortant de Sb est bien supérieur au flux apporté par les retombées atmosphériques, d'un facteur 2 (52 kg.an^{-1} apporté par l'atmosphère contre 98 kg.an^{-1} exporté par la rivière) ce qui montre une source additionnelle significative pour cet élément.

Ce bilan permet ainsi de mettre en évidence l'accumulation des ET (Cu, Zn, Pb) au sein du bassin, ce qui pose la question de la contribution réelle des apports atmosphériques au flux exporté par la rivière notamment par le ruissellement sur les surfaces urbaines (Sabin et al., 2005). A l'échelle du bassin, les flux annuels des retombées sur les surfaces imperméabilisées en Cu, Zn et Pb seraient respectivement de 840 , 2100 et 520 kg.a^{-1} , ce qui se rapproche des flux exportés. Cependant, compte tenu du stock important d'ET et de la dynamique de transport des particules (i.e. particules « anciennes » en amont et plus « récentes » en aval), on peut émettre l'hypothèse d'un stockage à long terme des ET en amont dans les sols agricoles et forestiers et dans les sédiments de fond, tandis qu'en aval, la présence de surfaces imperméabilisées suggère

un stockage à court terme des ET sur les toitures et surfaces lessivables, mais également dans les ouvrages de gestion des eaux de pluie et dans les stations d'épurations raccordées au réseau pluvial.

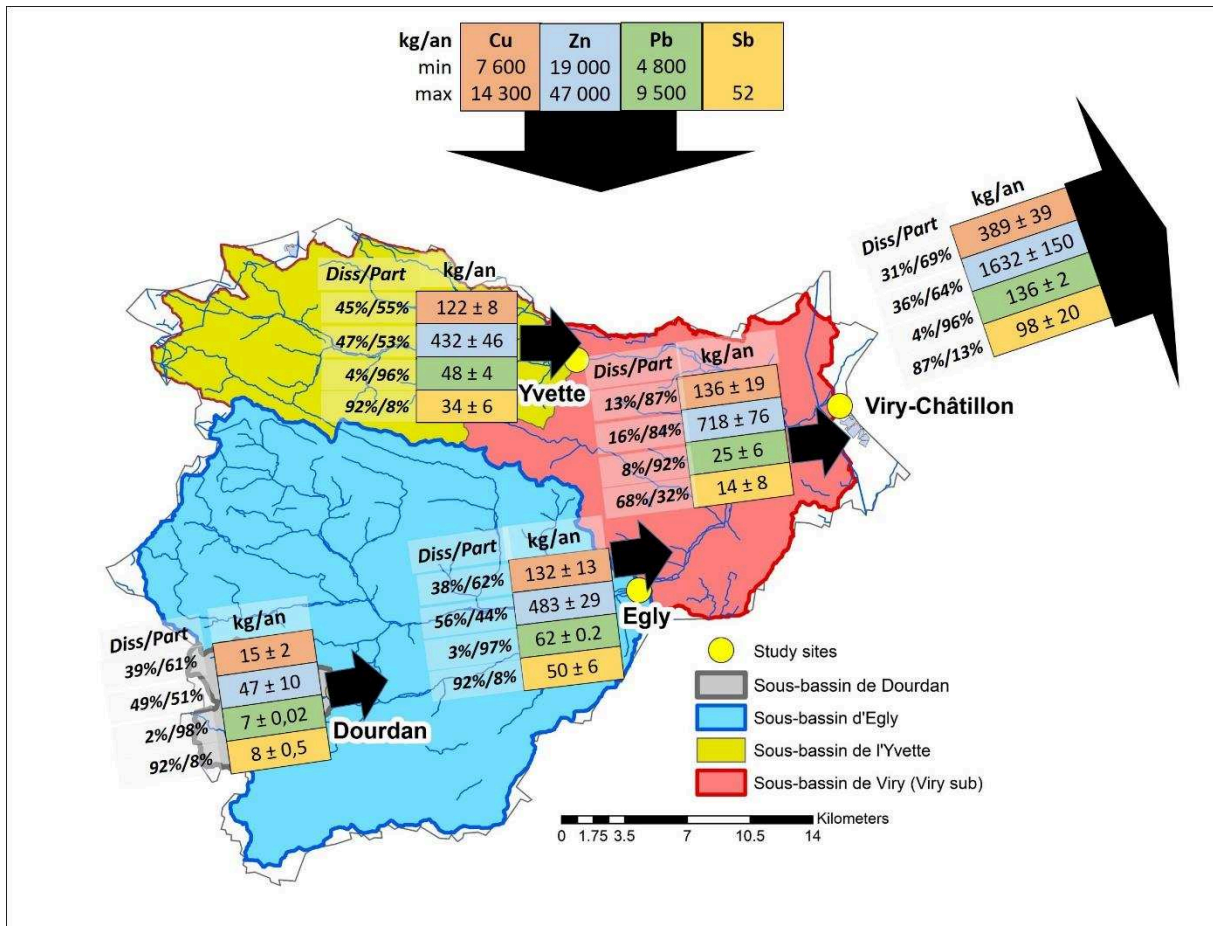


Figure 4 - 6 : Schéma récapitulatif des flux de Cu, Zn, Sb et Pb à l'échelle du bassin de l'Orge et de ses sous-bassins

4. Comparaison des flux spécifiques d'éléments traces du bassin de l'Orge avec ceux de la littérature

Les flux spécifiques d'éléments traces exportés par le bassin de l'Orge, ainsi que ceux de plusieurs bassins sélectionnés parmi la littérature sont présentés dans le Tableau 4 - 8. Les résultats montrent tout d'abord de fortes variations des flux spécifiques en éléments traces allant de 39 à plus de 15000 g.km⁻².an⁻¹ pour le Cu, de 137 à 101000 g.km⁻².an⁻¹ en Zn, de 3 à 210 g.km⁻².an⁻¹ pour Sb et de 37 à 13000 g.km⁻².an⁻¹ pour Pb. Ils sont donc très difficilement comparables tels quels, compte tenu des variations importantes de flux sédimentaires allant de 0,03 à 198 t.km⁻².an⁻¹ selon les bassins.

En effet, un bassin exportant beaucoup de sédiments, qui apparaîtront peu contaminés du fait de la dilution, peut présenter un flux d'éléments traces supérieur à un bassin présentant un flux sédimentaire moindre et des particules très contaminées. C'est pourquoi, le rapport de flux spécifique d'ET exportés (FS_{ET} en g.km⁻².an⁻¹) et de MES exportées (FS_{MES} en t.km⁻².an⁻¹) permet de représenter la pression anthropique globale subie par le bassin. Ce rapport a été calculé pour cette étude et pour d'autres bassins quand les données de flux spécifiques sont disponibles (Tableau 4 - 8).

On constate alors, grâce à ce rapport, la différenciation de deux groupes (Figure 4 – 7). Le premier est constitué des bassins urbains et industriels (Orge, Seine, Garonne, Tamise, Ipojuca et les bassins d'Atlanta et San Francisco) et le second est constitué des bassins mixtes et ruraux (Rhône, Mississipi, rivière Columbia, Colorado, Fleuve Jaune). Les bassins urbains/industriels présentent ainsi des rapports spécifiques 2 à 3 fois plus élevés que ceux des bassins mixtes/ruraux, la distinction des deux groupes ayant été vérifiée statistiquement (test Wilcoxon, $\alpha = 0,05$).

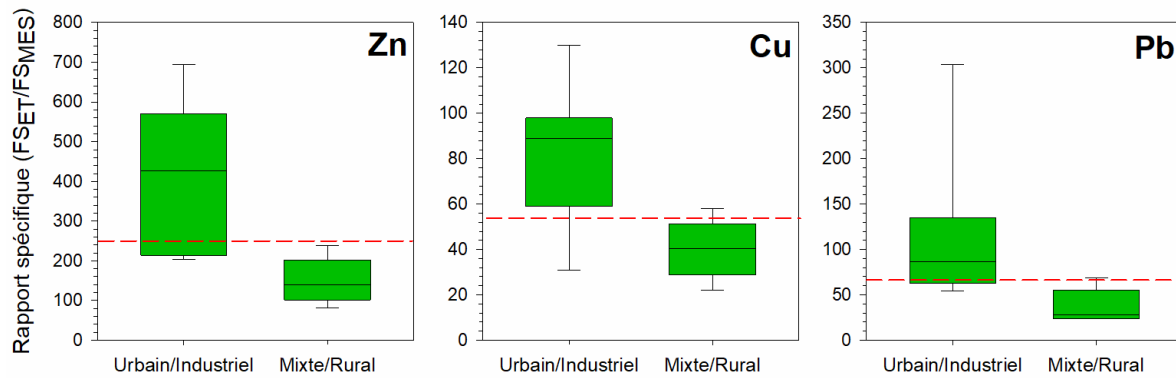


Figure 4 - 7 : Rapport spécifique du Zn, Cu et Pb pour les bassins urbains et mixtes, ainsi que les limites théoriques définissant l'impact anthropique

L'augmentation du rapport avec la pression des activités humaines s'observe bien au sein même du bassin versant de l'Orge, s'accroissant d'amont en aval (tableau 4 – 8). En effet, le rapport spécifique pour chaque ET augmente avec l'urbanisation, passant ainsi de 49 à 89 pour le Cu, de 190 à 426 pour le Zn, de 1,3 à 3 pour le Sb et de 50 à 86 pour le Pb. On observe de plus, que les valeurs à l'exutoire de l'Orge sont très similaires aux bassins urbains d'Atlanta et de San Francisco, ce qui montre les similarités entre les bassins urbains. La zone avale de Viry_{sub}, présente les valeurs les plus grandes du bassin de l'Orge pour ces rapports, de 105 pour le Cu, 681 pour Zn, 6,6 pour Sb et 104 pour Pb. Ces résultats atteignent les rapports spécifiques de 130 et 98 pour le Cu, 487 et 694 pour le Zn et 135 et 87 pour le Pb, pour la Seine et la Garonne, respectivement. Dans le cas du Sb, le rapport spécifique de Viry_{sub} est supérieur d'un facteur 2 au bassin de l'Orge dans son ensemble, ce qui montre la pression importante de l'urbanisation sur les flux de Sb exportés, et l'intérêt d'intégrer cet élément dans les études sur les bassins urbains, qui est souvent peu considéré au vu du peu de littérature disponible.

A partir de ces données, on peut ainsi préconiser une valeur seuil indiquant le niveau de rapport spécifique révélant un impact anthropique sur un bassin, de 50 /60 pour Cu, 250 pour Zn, 60/70 pour Pb et 2 pour Sb (Figure 4 – 7).

Conclusions sur l'étude des bilans de flux d'éléments traces à l'échelle du bassin versant de l'Orge (Figure 4 – 8) :

- Des apports significatifs à la rivière en Cu, Zn, Pb dissous et en Cu, Zn, Sb, Pb particulaires provenant de la zone urbaine Viry_{sub} ont été constatés
- Le bilan de flux entrants (atmosphère) et sortants (exutoire) a montré une accumulation en Cu, Zn et Pb, et, dans le cas du Sb, un export plus important que les retombées atmosphériques. Ces apports sont néanmoins faibles comparés aux stocks de Cu, Zn, Pb et Sb dans les sols.
- L'établissement d'un rapport des flux spécifiques a permis de comparer l'influence des pressions anthropiques sur les bassins et a mis en évidence une différence nette entre les bassins urbains et industriels face aux bassins mixtes et ruraux.
- Ces observations ont permis de suggérer des valeurs seuils de diagnostic de la pression anthropique

Tableau 4 - 8 : Flux spécifiques de particules, d'éléments traces particulières et rapports de flux associés pour le bassin de l'Orge et des données la littérature

			FS_{MES}	FS_{Cu}	FS_{Zn}	FS_{Sb}	FS_{Pb}	Cu	Zn	Sb	Pb	Références
			$t.km^{-2}.an^{-1}$		$g.km^{-2}.an^{-1}$			Ratio FS_{ET}/FS_{MES}				
Orge	Dourdan	Rural	3.2	158	609	4	161	49	190	1.3	50	Cette étude
	Egly	Rural	1.7	104	564	3	119	63	342	1.8	72	
	Yvette	Mixte	3.3	304	1123	7	244	92	340	2.1	74	
	Exutoire	Mixte/Urbain	1.4	127	611	3.9	124	89	426	3	86	
	Viry _{sub}	Urbain	0.56	58	379	3.7	58	105	681	6.6	104	
Garonne	Urbain/Industriel		146	14274	101351		12669	98	694	-	87	(Audry et al., 2004)
Rhône	Mixte		74	4291	17632	210	5101	58	239	3	69	(Ollivier et al., 2011)
Seine	Urbain		10	1298	4869	-	1352	130	487	-	135	(Thévenot et al., 2007)
Tamise	Urbain		5.6	330	1200	-	300	59	214	-	54	(Neal and Davies, 2003)
Mississippi	Rural/Mixte		42	916	4599	47	1000	22	110	1.1	24	(Horowitz et al., 2001)
Columbia river	Rural/Mixte		57	2775	9626	57	1359	49	170	1.0	24	
Colorado	Mixte		1	39	137	3	37	31	108	2.7	29	
Fleuve Jaune	Rural/Mixte		198	6242	15980	-	5384	32	81	-	27	(Hu et al., 2015)
Ipojuca	Urbain/Indust.		27	850	5473	-	8210	31	203	-	304	(da Silva et al., 2015)
Bassins uniquement urbains	Atlanta		163	15172	69388	-	13839	93	425	-	85	(Horowitz, 2009)
	San Francisco		32	2800	18000	-	2000	89	571	-	63	(McKee and Gilbreath, 2015)

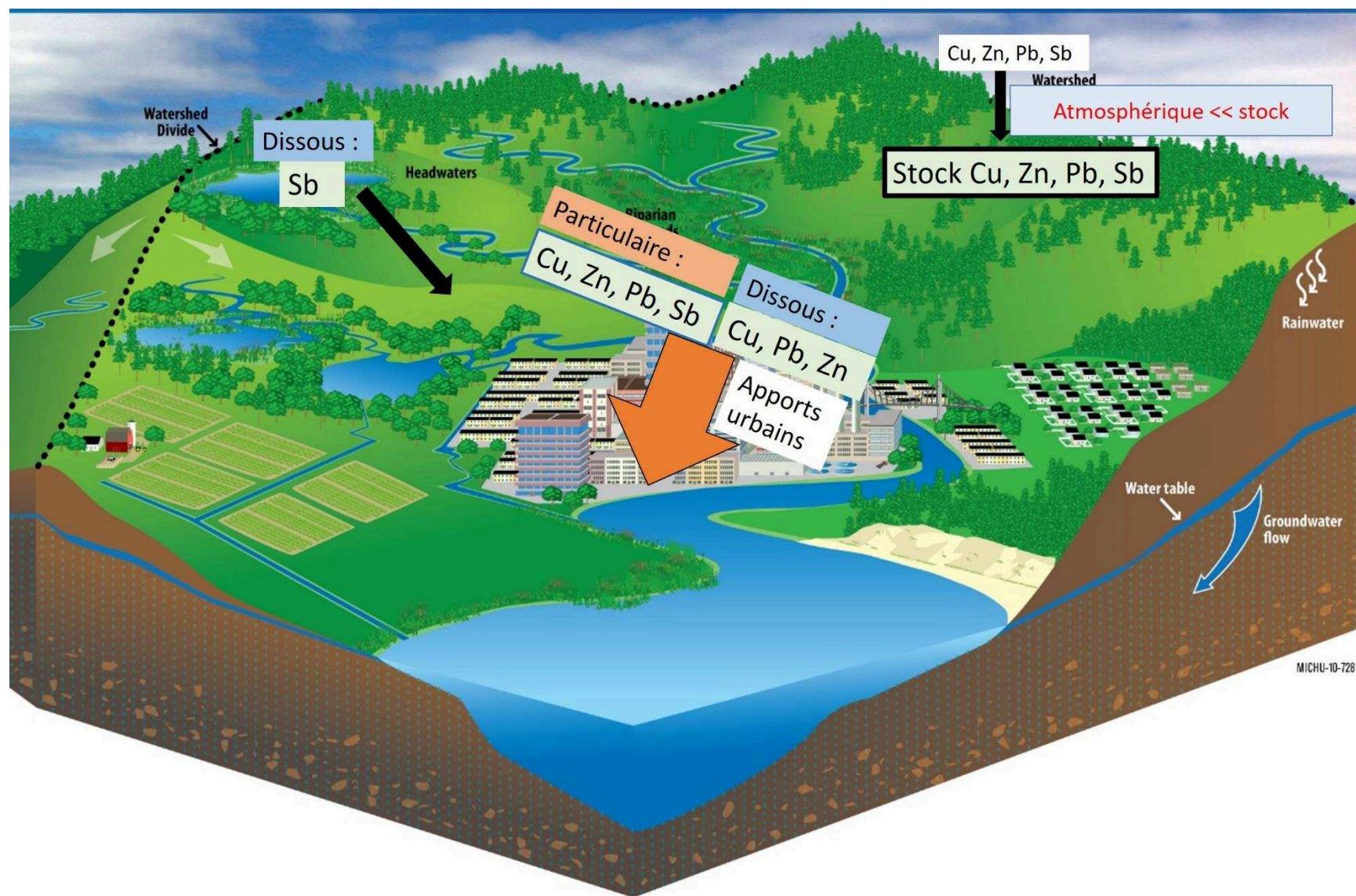


Figure 4 - 8 : Bilan des flux d'éléments traces à l'échelle du bassin de l'Orge

CHAPITRE 5

Dynamique et bilan des flux d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin versant de l'Orge

Introduction

Les chapitres précédents ont permis d'établir la dynamique et les sources d'éléments traces (ET) ainsi que le bilan des flux d'ET à l'échelle du bassin de l'Orge. Tout comme certains ET, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des contaminants majoritairement particulaires, dont la présence dans l'environnement, et particulièrement dans les rivières, dégrade fortement la qualité de celui-ci. Dans le bassin de la Seine, dont la contamination en HAP est historique, ces composés sont un frein important à l'amélioration de la qualité chimique des masses d'eaux, et leur concentration empêche notamment nombre de cours d'eau d'atteindre un bon état chimique au regard de la Directive Cadre sur l'Eau (Fisson et al., 2014). La compréhension du cycle des HAP à l'échelle de la zone critique (cf Chapitre 1, section 1) pour un bassin anthropisé est donc primordiale afin de gérer au mieux la contamination du milieu récepteur final qu'est la rivière. Le chapitre suivant présente donc l'ensemble des résultats ayant trait à l'étude des flux d'HAP dans le bassin versant de l'Orge. Il est rédigé en anglais sous la forme d'un article en prévision de sa soumission à la revue *Chemosphere*, et s'intitule « Impact of increasing urban pressure on spatial and temporal dynamics of PAHs fluxes in an urban tributary of the Seine River (France) ».

Ce chapitre présente tout d'abord un état des lieux des niveaux de contamination et des flux de retombées atmosphériques de HAP dans le bassin de l'Orge, ainsi qu'une comparaison avec des données publiées pour des bassins versants en Europe et dans le monde. Les niveaux de contamination de la rivière sont ensuite présentés et comparés aux données publiées. Les flux journaliers et annuels d'HAP en rivière ont été établis. Les flux journaliers de HAP exportés pour chaque type de régime hydrologique permettent d'apprécier l'évolution de la contribution de la zone urbaine au flux total de HAP en fonction du débit de la rivière et de la fréquence des pluies. L'évaluation des flux annuels d'HAP permet de conclure à une accumulation d'HAP dans le bassin. La comparaison des flux spécifiques avec les données de la littérature permet de construire un indicateur du niveau de contamination des bassins en se basant sur les flux spécifiques de particules et de HAP. Enfin, l'estimation de la quantité de HAP dans les sols permet de quantifier le stock de ces contaminants et donc l'accumulation historique de ces composés, afin de pouvoir établir le bilan à l'échelle du continuum atmosphère – sol – rivière.

1. Impact of increasing urban pressure on spatial and temporal dynamics of PAHs fluxes in an urban tributary of the Seine River basin (France)

Claire Froger^{*,1,2}, Cécile Quantin², Johnny Gasperi³, Emilie Caupos³, Gaël Monvoisin², Olivier Evrard¹, Sophie Ayrault¹

Claire Froger

*Corresponding author:

Phone: +33 169824357

Address: Bat. 12, 1 avenue de la Terrasse, 91198, Gif-sur-Yvette, France

¹ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91198 Gif-sur-Yvette, France

² Géosciences Paris Sud (GEOPS), Université Paris-Sud – CNRS - Université Paris-Saclay, 91400 Orsay, France

³ Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU), Université Paris-Est Créteil, UMR MA 102- Agro ParisTech, 94010 Créteil, France

[Version soumise le 02 octobre 2018]

Abstract

Human activities are responsible for the discharge of numerous contaminants in the environment. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), produced by numerous anthropogenic activities, have become ubiquitous in the environment, and became a priority concern due to their potential severe biological impacts. A better understanding of PAH transfers at the catchment scale is therefore necessary to improve the management of those contaminants but also of impacted river. Furthermore, the impact of changes in hydrological regime and land uses on PAH fluxes should be investigated in particular. Accordingly, the current research monitored the contamination in atmospheric fallout, soils and rivers in a 950-km² catchment (Orge River) characterized by an increasing urban gradient. During an entire hydrological year, the river water contamination was quantified through the regular sampling of both particulate and dissolved phases at four river monitoring stations reflecting that urbanization gradient. The

significant input of PAHs from urban areas in downstream river sections showed a specific PAHs flux reaching up to $23 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$, despite the low sediment yield. Moreover, the comparison with runoff specific fluxes reported in the literature underlined the major impact of urban runoff on the Orge River quality. Nevertheless, the annual PAH load exported by the river was lower than the PAH inputs via atmospheric fallout, demonstrating the continuous accumulation of PAH from atmospheric fallout in the catchment soils. Consequently, the huge PAH stock resulting from the historical contamination of this early industrialized region is still increasing due to the current atmospheric inputs.

Keywords: urban runoff, PAH mass balance, atmospheric fallout, hydrological influence

1.1. Introduction

Urban sprawl and human activities have led to deleterious impacts on aquatic ecosystems, with the systematic modification of the hydrology, biodiversity, and chemical quality of rivers defined as the “urban river syndrome” (Walsh et al., 2005). Organic contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), released by the incomplete combustion or the pyrolysis of organic matter, have been targeted by environmental and health agencies since the 1970s due to their mutagenicity and carcinogenicity (Grimmer, 1985). Increasing concerns about public health issue raised by the widespread contamination with these substances led to the implementation of policies and regulations to control the release of these hazardous compounds. In the European Union, the Water Framework Directives (WFD, Directive 2000/60/EC) requires all the member states to adopt environmental measures for the water bodies to reach a good ecological and chemical status. In France, the Seine River basin provides an emblematic example of contaminated areas showing high PAH concentrations in rivers (up to 20 mg.kg^{-1} in river particles) (Fernandes et al., 1997a; Uher et al., 2016), complicating the achievement of the good quality targets to such a large extent that in 2011 the lowest quality grade was attributed to the Seine River for those priority pollutants including PAHs (Fisson et al., 2014).

The awareness of PAH impacts and their regulation occurred after two centuries of continuous releases into the Western Europe atmosphere (Fernández et al., 2000), despite a decrease during the last several decades (Pacyna et al., 2003). This legacy deposition since the industrial revolution resulted in the accumulation of significant PAH stocks in the soils of the Seine River basin (Gaspéri et al., 2018; Gateuille et al., 2014a), as well as in other regions of Europe

(Błońska et al., 2016; Jones et al., 1989). Soils are exposed to erosion processes (Lorgeoux et al., 2016b; Rose and Rippey, 2002), that may supply particles contaminated with PAH to the rivers (Liu et al., 2013). Moreover, soils remain currently exposed to additional PAH contamination sources originating from the application of urban sewage sludge (Blanchard et al., 2007), direct vehicular exhaust gases (Gateuille et al., 2014c) and global atmospheric fallout associated with the long-range transport of PAHs (Sofowote et al., 2011). The latter may be composed of PAHs originating from remote sources (Ding et al., 2007; Guzzella et al., 2016), local sources of vehicle exhaust emissions (Markiewicz et al., 2017; Oliveira et al., 2011), household heating (Motelay-Massei et al., 2004; Rocher et al., 2004) or industrial inputs (Cetin et al., 2017; Anne Motelay-Massei et al., 2007). Once deposited on the soil surface, PAHs may be transferred to the aquatic environments by soil erosion processes and runoff on impervious surface (Bomboi and Hernández, 1991; Krein and Schorer, 2000). In addition to atmospheric deposition, contaminated particles could be leached from urban surfaces (e.g. from tires and roadway wears) before reaching water bodies (Van Metre et al., 2000). This complex transfer pattern between the atmosphere, soils and rivers is depending on land use and particularly on the characteristics of urban areas which concentrate multiple PAH sources (Chalmers et al., 2007).

Numerous studies have improved our knowledge on PAH transfers in the environment although they addressed separately the atmosphere (Azimi et al., 2005), soil (Motelay-Massei et al., 2004), river (Uher et al., 2016), and sediment (Liu et al., 2013). In contrast, few studies investigated the global contamination at the catchment scale by integrating the atmosphere – soil – river continuum to assess the transfer of these contaminants and their persistence (Gateuille et al., 2014a; Gocht et al., 2007b; Rodenburg et al., 2010). Accordingly, there is a lack of studies considering the spatial and temporal dynamics of PAH inputs and outputs at the catchment scale. Moreover, most of the studies estimating PAH loads supplied by urban areas only covered very small surface areas (<1 – 300 ha) (Bressy et al., 2011; Hannouche et al., 2017). For larger catchments, the identification of the PAH inputs from urban areas was complicated by the remobilization of sediment stored in the channel (Schwientek et al., 2017). Accordingly, more research is needed to quantify both the supply and the signature of PAHs from urban areas to the rivers.

The main objective of this study was to establish the mass balance of PAH in a catchment affected by urban sprawl, with a focus on the dynamics of riverine exports through the sampling of river water and sediment during contrasting hydrological conditions. Based on this

monitoring, the residence time of PAHs in the catchment was estimated to provide new insights into the persistence of these contaminants in urban areas under temperate climate conditions.

To conduct the current research, a contaminated sub-catchment of the Seine River basin, the Orge River (Froger et al., 2018; Le Pape et al., 2012), was selected for its characteristics, similar to those of the Seine River, with a high urban pressure (up to 5,000 inhabitants per km² for the Orge catchment at Viry, and about 8,000 near Paris megacity). This catchment shows an increasing urbanization gradient in downstream direction, at the expense of cropland and forest. Wastewaters collected in the catchment are diverted by a separate sewer to a treatment plant located in a nearby catchment, restricting the sources to runoff on urban areas, without however totally excluding potential discharges of untreated wastewaters to the river caused by misconnections. These conditions provide an ideal site to investigate potential changes in PAH fluxes in response to urban sprawl.

1.2. Materials and methods

1.2.1. Study site

The study was conducted in the Orge River catchment, located 30 km south of Paris City (Figure 5 - 1, more details in Froger et al., (2018)). Three sampling sites were selected on the main stream of the Orge River, whereas a fourth site was located on its main tributary, the Yvette River. The proportion of urban areas strongly increases in downstream direction, from 1% in upper catchment parts to 56% at the outlet, while the proportion of agricultural lands decreases from 86% to 33% (Table A3 - S1, Annexe 3). This change is reflected by the increase in the population densities in the drainage areas of the monitoring stations: from 300 inhabitants per km⁻² at the most rural study site – Dourdan (“D”), to 5,000 inh.km⁻² at Viry (“V”, nearby the outlet).

The geology of the catchment is characterized by Eocene formations including carbonate rocks, marls and gypsum, and Oligocene formations dominated by Fontainebleau sands (Le Pape et al., 2012).

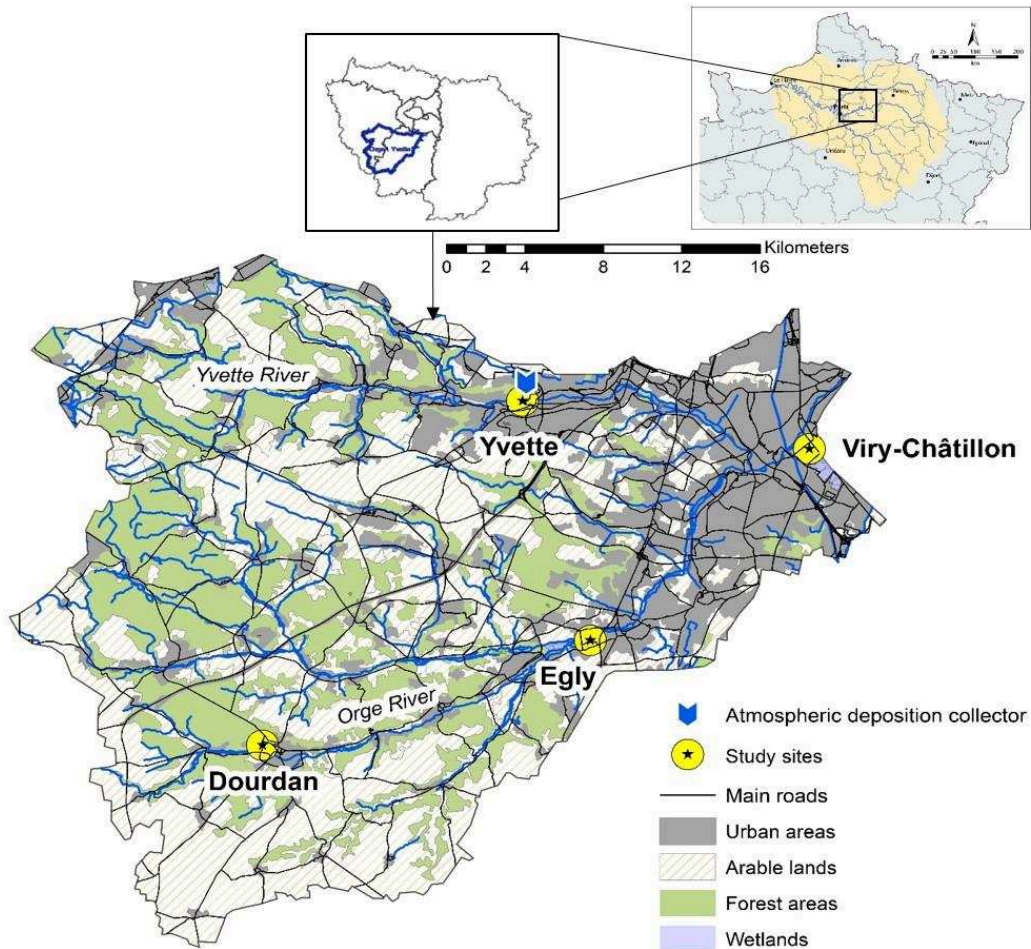


Figure 5 - 1 : Land uses in the Orge River catchment (source: Corine Land Cover), and location of the atmospheric fallout and the river monitoring stations.

1.2.2. Hydrological conditions

River water sampling was conducted during an entire hydrological year with the organization of four campaigns from January to December 2016. During this period, water discharge measured at the outlet varied from 1.6 to 39.7 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, with a mean of 3.5 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Table A3 - S2, Annexe 3). The sampling campaigns were organized to be representative of those hydrological conditions observed throughout the year in the Orge River (Figure 5 - 2). Accordingly, each campaign was associated with a water flow class (Figure 5 - 2). One campaign was organized during the low flow period (discharge $< 2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ at the outlet), three campaigns during mean water flow periods ($2\text{--}5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and one campaign during high water flow exceeding $5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

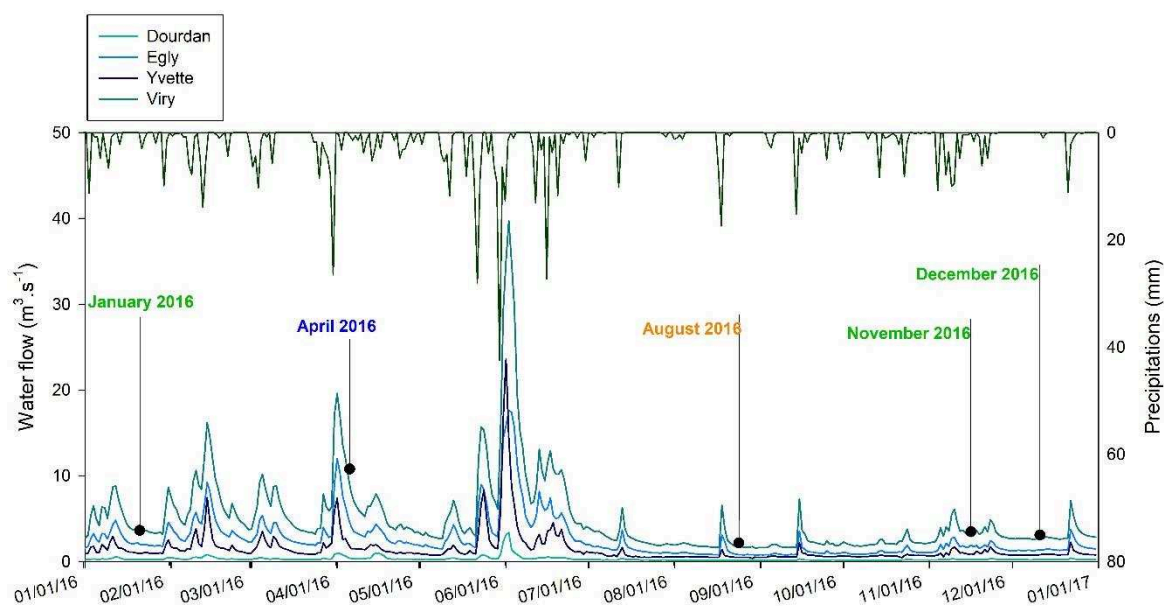


Figure 5 - 2 : River flow and precipitations recorded in the Orge River catchment from January to December 2016. Low flow periods (orange): August 2016 (08/24/2016 – 08/29/2016). Average discharge conditions (green): January 2016 (01/21/2016 – 01/25/2016), November 2016 (11/16/2016 – 11/22/2016) and December 2016 (12/05/2016, 12/15/2016 and 01/03/2017). High flow period (blue): April 2016 (04/07/2016 – 04/11/2016).

1.2.3. Sampling and PAH analysis

1.2.3.1. River and atmospheric deposition sampling

Punctual samples of river water ($n = 32$) were collected using 2-L brown glass bottles preliminary washed with detergent (TFD4) and grilled at 500°C. The extraction of dissolved PAH was rapidly conducted on the samples on the same day as the sampling. In addition, sediment traps composed of metal bottles submerged in the river were deployed during 4 to 5 days to collect suspended particulate matter (SPM) by sedimentation for a longer period ($n = 22$). Suspended particulate matter recovered from the traps was decanted, the supernatant was removed and the suspended solid was finally freeze-dried (Gateuille et al., 2014a).

Samples of total atmospheric fallout were collected near the Yvette monitoring site, in Orsay, from February 1st, 2016 to March 30, 2017 (Figure 5 - 1). Two funnels with 21 and 28 cm diameters were installed with brown glass bottle collectors. Atmospheric fallout samples ($n = 26$) were collected after variable periods (median: 16 days) depending on the precipitation.

1.2.3.2. *Sample preparation*

The analytical protocol, used in previous studies (Bressy et al., 2012, 2011; Lorgeoux et al., 2016b), is detailed in the supplementary material. Briefly, instantaneous samples of river water and atmospheric fallout were filtered just after sampling, first on quartz filters GF/D (porosity of 2.7 μm) and then on GF/F (porosity 0.47 μm) previously grilled at 500°C. Filters were then freeze-dried. Following filtration, extraction was conducted using a solid phase siliceous cartridge C18 (6 mL and 2000 mg). Solid sample extraction (atmospheric particles, SPM on filters and from sediment traps) was performed using a microwave assisted extraction (Microwave 3000, Anton Paar). Samples were introduced in close bottles with a mixture of dichloromethane and methanol, heated at 100°C during 10 minutes (Lorgeoux et al., 2016b). To avoid interferences during the analysis, the purifications of all extracted samples were performed using silica gel columns (2.1 g of silica gel) to separate the different compound families using various solvent mixtures. Before extraction, an internal standard containing 6 deuterated PAHs (naphthaleneD8, acenaphtheneD10, phenanthreneD10, pyreneD12, chryseneD12 and peryleneD12) was added to each sample, both in dissolved and particulate forms. The method was validated based on analyses of certified material (lake sediment standard (NIST 1944)).

1.2.3.3. *PAH analysis*

PAH concentrations in dissolved and particulate phases of river water samples and atmospheric fallout were measured by gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS, column RTX5SIL-MS (Restek, 60 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm df)) used in selected-ion monitoring mode (see Suppl. Material for details, Annexe 3). Helium was the vector gas and the injection volume was 1 μL , the samples were heated at 330°C for 6 minutes before analysis. The following PAH were measured: fluorene (Fl), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flh), pyrene (Py), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chry), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene (IndP), dibenzo(a,h)anthracene (DbahA) and benzo(g,h,i)perylene (BghiP). The results were expressed as the sum of 13PAHs. Results found for naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene were not considered in the current research, as these compounds were too volatile to be correctly quantified (Sicre et al., 2008).

1.2.4. Flux calculations

1.2.4.1. Daily riverine export

Daily fluxes of PAH exported by the Orge River were calculated based on Eq. 5 - 1 and 5 - 2.

$$\Phi_{part.,I,S} = [PAH]_{part.,I,S} \times [SPM]_{I,S} \times Q_{river,I,S} \times 10^{-6} \quad (5 - 1)$$

$$\Phi_{diss.,I,S} = [PAH]_{diss.,I,S} \times Q_{river,I,S} \times 10^{-6} \quad (5 - 2)$$

With $\Phi_{part.,I,S}$ and $\Phi_{diss.,I,S}$ the daily exports respectively for the particulate and the dissolved phases for the campaign I in $g.d^{-1}$ at the site S; $[PAH]_{part.,I,S}$ the concentration of PAH in $\mu g.g^{-1}$ in the suspended particulate matter; $[PAH]_{diss.,I,S}$ the PAH concentration in the dissolved phase in $ng.L^{-1}$; $[SPM]_{I,S}$ the total suspended matter concentration in $g.m^{-3}$ measured during the campaign I for the site S; $Q_{river,I,S}$ the mean flow rate for the site S during the campaign I in $m^3.d^{-1}$. Fluxes were estimated using the median values of $[PAH]_{part.,I,S}$, $[SPM]_{I,S}$ and $[PAH]_{diss.,I,S}$. Accordingly, the mean value of $\Phi_{part.,I,S}$ and $\Phi_{diss.,I,S}$. and their respective standard deviation were quantified.

1.2.5. Annual fluxes

1.2.5.1. Atmospheric deposition

The PAH annual deposition is calculated using Eq. 5 - 3.

$$\Phi_{an.dep} = \frac{\sum_{i=1}^n TAD}{\sum_{i=1}^n NbD \times S_{RG}} \times 365 \quad (5 - 3)$$

With $\Phi_{an.dep}$ the annual PAH deposition in $\mu g.m^{-2}.y^{-1}$; ΣTAD the sum of the Total Atmospheric Deposition of the i^{th} sample in μg ; ΣNbD the number of days between successive collections corresponding to the i^{th} sample; S_{RG} the surface area of the rainfall collector in m^2 .

1.2.5.2. Riverine export

The mean annual export with each fraction (dissolved and particulate) was calculated based on two types of equations, (1) based on data selection depending on the hydrological regime, and (2) using the SPM and PAH median concentrations. The combination of those estimations will provide insight into the impact of temporal variability of SPM and PAH measurements on the PAH final export.

The first set of equations (Eq. 5 - 4 and 5 - 5) involved the classification of the hydrological regime (low, mean and, high water flow periods), as described above (section 1.2.2, Figure 5 - 2).

$$\Phi_{part,1,S} = \sum_{i=1}^n ([PAH]_{part,c,S} \times [SPM]_{c,S} \times Q_{i,c,S}) \quad (5 - 4)$$

$$\Phi_{diss,1,S} = \sum_{i=1}^n ([PAH]_{diss,c,S} \times Q_{i,c,S}) \quad (5 - 5)$$

The annual PAH export by the particulate phase $\Phi_{part,1,S}$ and the dissolved phase $\Phi_{diss,1,S}$ in $\text{g}\cdot\text{year}^{-1}$ at each site S were calculated as the sum of the fluxes estimated for each i day in $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$. The daily flux is calculated using the $[PAH]_{part,c,S}$ in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $[SPM]_{c,S}$ in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $[PAH]_{diss,c,S}$ in $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ from those campaigns corresponding to each water flow class c (defined in section 2.2) and the water flow $Q_{i,c,S}$ in $\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$.

The second set of equations (Eq. 5 - 6 and 5 - 7) used to estimate the PAH riverine fluxes is based on median concentrations of PAH and SPM by site:

$$\Phi_{part,2,S} = \sum_{i=1}^n ([PAH]_{part,med,S} \times [SPM]_{med,S} \times Q_{i,S}) \quad (5 - 6)$$

$$\Phi_{diss,2,S} = \sum_{i=1}^n ([PAH]_{diss,med,S} \times Q_{i,S}) \quad (5 - 7)$$

The annual PAH fluxes $\Phi_{part,2,S}$ and $\Phi_{diss,2,S}$ in $\text{g}\cdot\text{y}^{-1}$ corresponded to the sum of the i daily fluxes at each site S. Those fluxes were calculated using the median PAH concentrations and suspended particulate concentrations $[PAH]_{part,med,S}$, $[PAH]_{diss,med,S}$ and $[SPM]_{med,S}$ respectively in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ and $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

The mean PAH riverine export by the particulate phase and the associated standard deviation were calculated from $\Phi_{part,1,S}$ and $\Phi_{part,2,S}$, and the mean annual export by the dissolved phase from $\Phi_{diss,1,S}$ and $\Phi_{diss,2,S}$.

1.2.5.3. Sediment yield

The sediment yield was estimated for each sampling site based on Eq. 5 - 8:

$$\Phi_{SY,S} = \sum_{i=1}^n ([SPM]_{mean,S} \times Q_{i,S}) \quad (5 - 8)$$

The annual sediment yields $\Phi_{SY,S}$ at the site S in $\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ was calculated as the sum of daily SPM fluxes based on the mean concentration of SPM at the site S in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($[SPM]_{mean,S}$) and the associated flow rate $Q_{i,S}$ at the day i.

1.2.5.4. PAH stock in soils

The stock of PAH in soils under the three main land uses found in the study area (forests, cropland and urban areas) was calculated using Eq. 11, based on those PAH concentrations measured in soils (0 – 10 cm ; n = 32) collected across the entire Seine River basin (Gaspéri et al., 2018).

$$Stock = [PAH] \times D_i \times \rho_{soil} \quad (5 - 9)$$

With [PAH] the PAH concentration in mg.kg ($\Sigma 13$ PAHs) of the soils; D_i the depth fixed to 0.1 m; ρ_{soil} the bulk density of a soil: 2000 kg.m⁻³, as used by Gasperi et al., (2016)).

1.3. Results and discussion

1.3.1. Content of PAH and fluxes

1.3.1.1. Atmospheric fallout

Atmospheric fallout showed a wide range of variations in PAH ($\Sigma 13$ PAHs) contents, with particulate PAHs contents varying from 5 to 93 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and dissolved concentrations ranging from 30 to 550 ng.L^{-1} (Table A3 - S6, Annexe 3). The mean PAH concentration in atmospheric deposition samples was 161 ng.L^{-1} throughout the sampling period (range: 89–2041 ng.L^{-1}). Accordingly, the annual flux was estimated to 182 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$ and was similar with the PAH atmospheric fallout measured at various locations in Europe (Table 5 - 1).

Table 5 - 1 : Comparison of the total PAH atmospheric fallout in the Orge River catchment (this study) with those values reported in the literature

Location	Type	Atmospheric deposition ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{y}^{-1}$)		Reference
Orsay - France	Peri-urban	182	$\Sigma 13$ PAHs	This study
Paris - France	Urban	57 - 472	$\Sigma 14$ PAHs	(Garban et al., 2002)
	Urban	119		(Blanchard et al., 2007)
Créteil (Paris suburb) - France	Urban	153	$\Sigma 13$ PAHs	(Azimi et al., 2005)
Orgeval - France	Rural	157		(Gateuille et al., 2014a)

Le Havre - France	Urban	70		(Motelay-Massei et al., 2003)
Southern Germany	Rural	200	$\Sigma 17\text{PAHs}$	(Gocht et al., 2007a)
Northern Spain	Rural (National Park)	14 - 189	$\Sigma 14\text{PAHs}$	(Foan et al., 2015)

During the study period, no significant variation of PAH atmospheric deposition has been observed in response to changes in temperature (Fig. A3 - S1 and A3 - S2 in SI, Annexe 3), which differs from previous studies showing higher PAH contents in atmospheric fallout collected during colder periods that are generally attributed to household heating (Garban et al., 2002; Harrison et al., 1996; Motelay-Massei et al., 2003). This rise of PAH production observed in winter is moreover accentuated by a shift in the gas/particle distribution occurring at low temperatures and resulting in the higher PAH contamination of particles (Kaupp and McLachlan, 1999; J. Liu et al., 2013). The discrepancy between our results and those of previous studies may be attributed to sampling duration differences, i.e. 2 weeks in this study; 2 to 7 days in previous studies.

The proportion of PAH bound to particles varied from 16 to 95%, and the highest particulate proportion was observed in the sample with a total PAH concentration of 2041 ng.L⁻¹. The increase in particle-bound PAH from the first (February 2016 to July 2016) to the second period (July 2016 to March 2017) was probably due to the change in filtration material used in the current research (GF/F filters alone during period 1 vs. a combination of GF/D and GF/F filters during period 2) leading to a higher quantity of particles collected (9 ± 5 mg.L⁻¹ for period 1 vs. 22 ± 26 mg.L⁻¹ for period 2). After this change, the particulate-bound PAH proportion systematically exceeded 50%. However, the PAH molecular composition of atmospheric particles remained stable with the dominance of 4-ring PAHs ($51\% \pm 8$) compared to that of 3 and 5-6 rings compounds, i.e. $22\% \pm 9$ and $27\% \pm 10$ of the total PAH contamination, respectively. Phenanthrene (14%), fluoranthene (21%), pyrene (21%) and benzo(b)fluoranthene (10%) were the PAH with the highest concentrations found in the particulate phase.

1.3.1.2. *River contamination*

The PAH concentrations in the dissolved phase ranged from 11 to 221 ng.L⁻¹ with a median value of 41 ng.L⁻¹ (Table 5 - 2). In the particulate phase, PAH concentrations varied from 1.0 to 45.2 µg.g⁻¹, with a median of 4.6 µg.g⁻¹. Based on the suspended matter contents ranging from 2 to 68 mg.L⁻¹ depending on the site and the season considered, the estimated total river concentrations of particulate PAHs varied from 29 to 369 ng.L⁻¹.

The comparison with river contamination levels reported in the literature (Table 5 - 2) showed that the values found in the Orge River (mean: 4.6 µg.g⁻¹) remained in the range of the values measured in rivers impacted by urbanization (Seine: 5.8 µg.g⁻¹; Elbe: 4.7 µg.g⁻¹; Moselle: 4.5 µg.g⁻¹).

Table 5 - 2 : Comparison of the Orge River PAH contamination in both particulate and dissolved phases with those values reported in previous studies conducted in France and in Europe

Location	Location	PAH concentration in SPM	PAH concentration in the dissolved phase		References
		µg.g ⁻¹	ng.L ⁻¹		
Orge River (France)	Peri-urban/Urban	4.6 (1 – 23.7)	41 (11 – 221)	∑13PAHs	This study
Orgeval River (France)	Rural	4.0 (0.05 – 14)	72 (60 – 112)	∑13PAHs	(Gateuille et al., 2014a)
Seine River (France)	Urban	5.8 (2.8 – 8.7)	80 (26 – 166)	∑16PAHs	(Ollivon et al., 1995)
Moselle River (France)	Industrial	4.5 (2.3 – 7.7)	-	∑16PAHs	(Le Meur et al., 2017)
Rhône River (France)	Urban	2.3 (0.02 – 7)	11 (3 – 89)	∑14PAHs	(Sicre et al., 2008)
Körsch River (Germany)	Urban	4.6	29	∑15PAHs	(Schwientek et al., 2013)
Elbe River (Germany)	Urban	4.7 (2.5 – 8.9)	-	∑16PAHs	(Heemken et al., 2000)
Mackenzie River (Canada)	Rural	2.1 ± 0.4	-	∑16PAHs	(Yunker et al., 1991)

Particulate bound PAHs supplied 57% of the total contamination (Fig. A3 - S3, Annexe 3), which is in agreement with previous studies reporting that 3- to 6-ring PAHs are mainly transported with particles (Heemken et al., 2000; Shi et al., 2007). However, temporal variations in the PAH partition were observed, in particular at the Dourdan and Yvette sites. Furthermore, spatial variations were observed with an increase in the particulate contribution in downstream direction, with the highest particle-bound contribution of 72% being found at Viry station, at the outlet (Figure 5 - 3b). These variations could not be related to variations in total suspended solid concentrations as SPM concentrations were stable between sites and campaigns (11.4 ±

6.3 mg.L⁻¹). This increase in particulate PAH proportion in downstream direction was rather related to the spatial variation of particulate PAH concentrations rising from 3.3 µg.g⁻¹ at the Dourdan site to 8.5 µg.g⁻¹ at Viry site (Figure 5 - 3d). In addition, temporal variations associated with the change in hydrological conditions were observed (Fig. 3a) with the highest proportion of dissolved PAH observed in April and the lowest in January. A similar trend was observed for dissolved PAH concentrations (Figure 5 - 3c) (Kruskal-Wallis test, $\alpha < 0.05$), suggesting that the change in the dissolved phase contamination may explain the temporal variations observed in PAH partitioning, as SPM concentrations and particulate-bound PAH showed no temporal variations (Figure 5 - 3c). The higher dissolved PAH concentrations measured during high water flows may be explained by the increase in PAH desorption occurring when particles are resuspended from the channel bed and well-mixed in the water column during floods (Belles et al., 2016). However, if this increase in surface water contamination in response to flood events has been observed (Dong et al., 2016; Mouhri et al., 2008), it was not systematic (Gateuille et al., 2014a; Sicre et al., 2008).

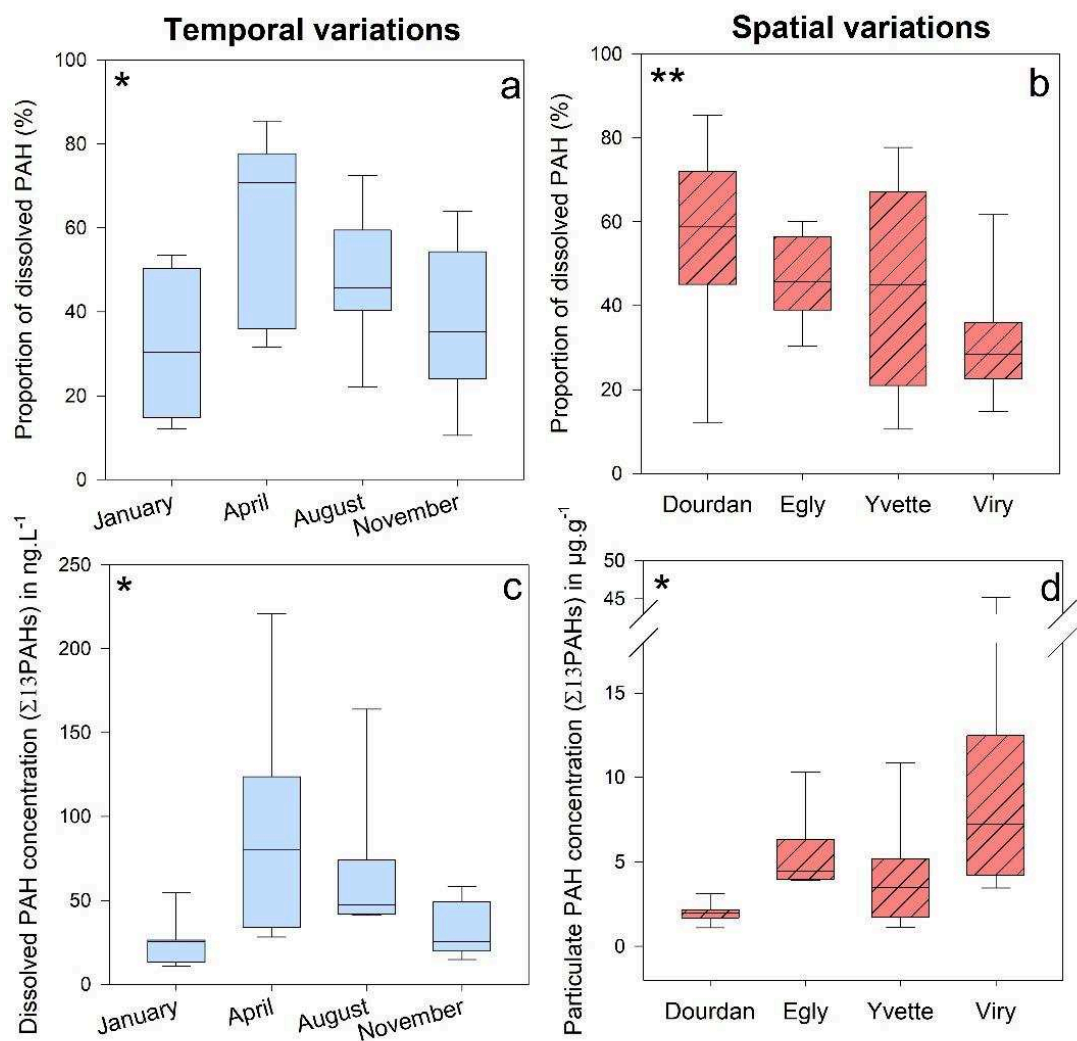


Figure 5 - 3 : Spatial and temporal variations of dissolved PAH proportions (a, b), temporal variations of PAH dissolved concentrations in ng.L⁻¹ (c) and spatial variation of particulate contents in µg.g⁻¹ (d). The significant difference between groups (sites or campaigns) are represented by (*)

1.3.2. Impact of hydrological conditions on PAH fluxes

The daily riverine exports of dissolved PAHs were estimated based on only four sampling campaigns for the dissolved PAHs (Figure 5 - 4), and detailed values provided in the supplementary material. The fluxes of dissolved PAH at the outlet ranged from 6 to 32 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, with the highest load observed during the flood of April 2016 and the lowest load during the low stage period of August 2016. When compared to those results obtained for the Seine River – characterized by a discharge varying from 100 to 700 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ and dissolved PAH fluxes estimated to vary from 690 to 4838 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ (PAH concentration of 80 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) –, the Orge River supplied 1% of the total dissolved PAH export of the Seine River basin, which remains proportional to its surface (1.3% of the Seine River basin).

Fluxes for each upper sub-catchment (i.e. Egly and Yvette) are provided in Figure 5 - 4. Accordingly, the difference between the fluxes calculated for the whole catchment and the upper sub-catchment fluxes provided the PAH fluxes supplied by the downstream urban area that will be referred to as Viry_{sub} in the remainder of the text. Regarding the sub-catchment fluxes, it appeared that the main proportion of the dissolved PAH exported at the outlet (Viry) originated from upper catchment parts (i.e. Egly and Yvette sub-catchments), as their PAH fluxes were equivalent to those fluxes measured at the outlet, resulting in a budget of + 6.0 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, -12.6 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$, -0.5 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ and -0.2 $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ for January, April, August and November 2016, respectively. This demonstrates the absence of significant dissolved PAH supply from the Viry_{sub} sub-catchment.

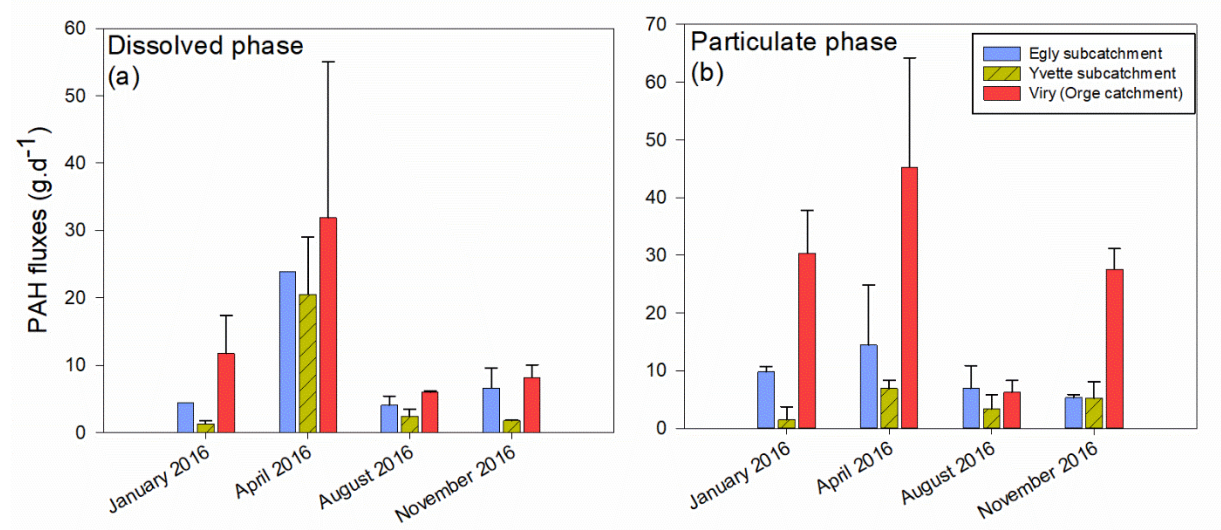


Figure 5 - 4 : Riverine export of PAH in the dissolved phase (a) and the particulate phase (b) for the different sampling campaigns conducted in the Orge River in 2016

In contrast, the temporal variability of particulate PAH fluxes suggests the large impact of the seasonal variations of water flow and urbanization on PAH discharge. Accordingly, the highest PAH loads were observed during the flood in April, corroborating the results of previous studies showing a major export of PAH during floods (Conaway et al., 2013; Mouhri et al., 2008). During this flood event, particulate PAH supplied to the lower river section draining urban areas, $Viry_{sub}$ (estimated as the difference between those loads measured in Viry and upstream of Egly and Yvette), reached a maximum of 23.9 g.d^{-1} . This suggests that the downstream part of the catchment concentrating the majority of the urban areas (Figure 5 - 1) supplied up to 53% of the total PAH exported by the particulate phase in the catchment for this campaign (Table 5 - 3). During the moderate water flow periods of January and November 2016, this $Viry_{sub}$ load was of 18.9 and 17.0 g.d^{-1} respectively, supplying 62% of the total PAH flux at the outlet (Table 5 - 3). A negative export of this urban river section was observed during the low flow period of August 2016, with -4.0 g.d^{-1} , underlining the very low supply of PAH from these areas during this campaign.

The comparison of the different sub-catchment (i.e. Egly, Yvette and $Viry_{sub}$) contributions to the total particulate PAH fluxes clearly shows that $Viry_{sub}$ supplied a significant contribution of PAHs in January, April and November, despite the low total sediment load (Table 5 - 3). Studies conducted in urban areas reported that PAH contamination in runoff waters is mainly carried by the particulate phase (85%) and that it did not decrease with increasing stormflow, suggesting urban surfaces as a constant source of particulate PAH (Gasperi et al., 2009; Hwang and Foster, 2006). These observations are corroborated by the results found in the Orge river catchment showing that the occurrence of heavy rainfall generated higher runoff volumes in urban areas (e.g. during the flood event in April 2016), increasing the PAH load supplied by these areas.

In contrast to $Viry_{sub}$, the higher sediment yield of the Yvette sub-catchment was associated with the lowest contribution to the PAH total export at the outlet (Table 5 - 3). This is likely explained by the construction of an extensive research campus – the Saclay Plateau – in upper catchment parts, resulting in extensive soil erosion (Chin, 2006; Huon et al., 2017) and the dilution of PAH concentrations by uncontaminated sub-surface particles. Among the four campaigns, only that survey conducted during the low flow in August 2016 showed the major contribution of the upper catchment parts to the total PAH export. The negative mass-balance for this campaign could be explained by both the sedimentation of particles during their transfer from Egly and Yvette to the outlet, and a very low input from $Viry_{sub}$, insufficient to compensate

the deposition of upstream PAH. Finally, the impact of urban runoff on PAH fluxes is particularly visible in the downstream part of the Orge River catchment because of the channelization of the river section nearby the outlet. This is limiting sediment storage and the potential dilution of PAH urban loads by the resuspension of less contaminated sediment that may level out the PAH fluxes at the outlet (Schwientek et al., 2017, 2013).

Table 5 - 3 : Comparison of sub-catchments contributions to the water discharge at the outlet and the particulate PAH export in regards to their respective surfaces

Sub-catchments	Egly	Yvette	Viry _{sub}	
Proportion of the total catchment surface (%)	50	20	30	
Proportion of the total water discharge (%)	52 ± 3	28 ± 3	21 ± 4	
Sediment yield (t.km⁻².y⁻¹)	2.2	4.3	2.1	
Proportion of the total sediment load (%)	43	32	25	
Particulate PAH export by each sub-catchment in g.d⁻¹ (proportion of the total export in %)	January 2016	9.9 (32%)	1.5 (5%)	18.9 (62%)
	April 2016	14.4 (32%)	6.9 (15%)	23.9 (53%)
	August 2016	7.0 (111%)	3.4 (54%)	- 4.0 (- 65%)
	November 2016	5.4 (19%)	5.2 (19%)	17.0 (62%)

1.3.3. Annual mass balance of PAH

The annual PAH catchment budget was estimated for 2016 based on PAH concentrations, TSS concentrations, daily water flow and the total atmospheric deposition (Fig. 5 - 5). First, a global accumulation of these compounds was observed. From the 173 kg of PAHs deposited with atmospheric fallout on catchment soils, only 21.1 ± 0.3 kg of PAH were exported by the river, resulting in an accumulation of 87% of the contamination deposited from the atmosphere (152 kg.y⁻¹). A similar result was found for all the sub-catchments with an accumulation of 30 kg.y⁻¹ for the Yvette catchment, 6 kg.y⁻¹ for the Dourdan catchment, 77 kg.y⁻¹ for the Egly catchment and 38 kg.y⁻¹ for Viry_{sub}, corresponding to 90%, 87%, 89% and 83% of their respective atmospheric fallout inputs. The PAH accumulation rates are based on the hypothesis of the conservation of PAH deposited by atmospheric fallout in soils. This assumption is supported by the higher PAH stability of those 4-to-6 ring PAHs (Biache et al., 2014; Cébron et al., 2013a), contributing to 66% of the total atmospheric fallout.

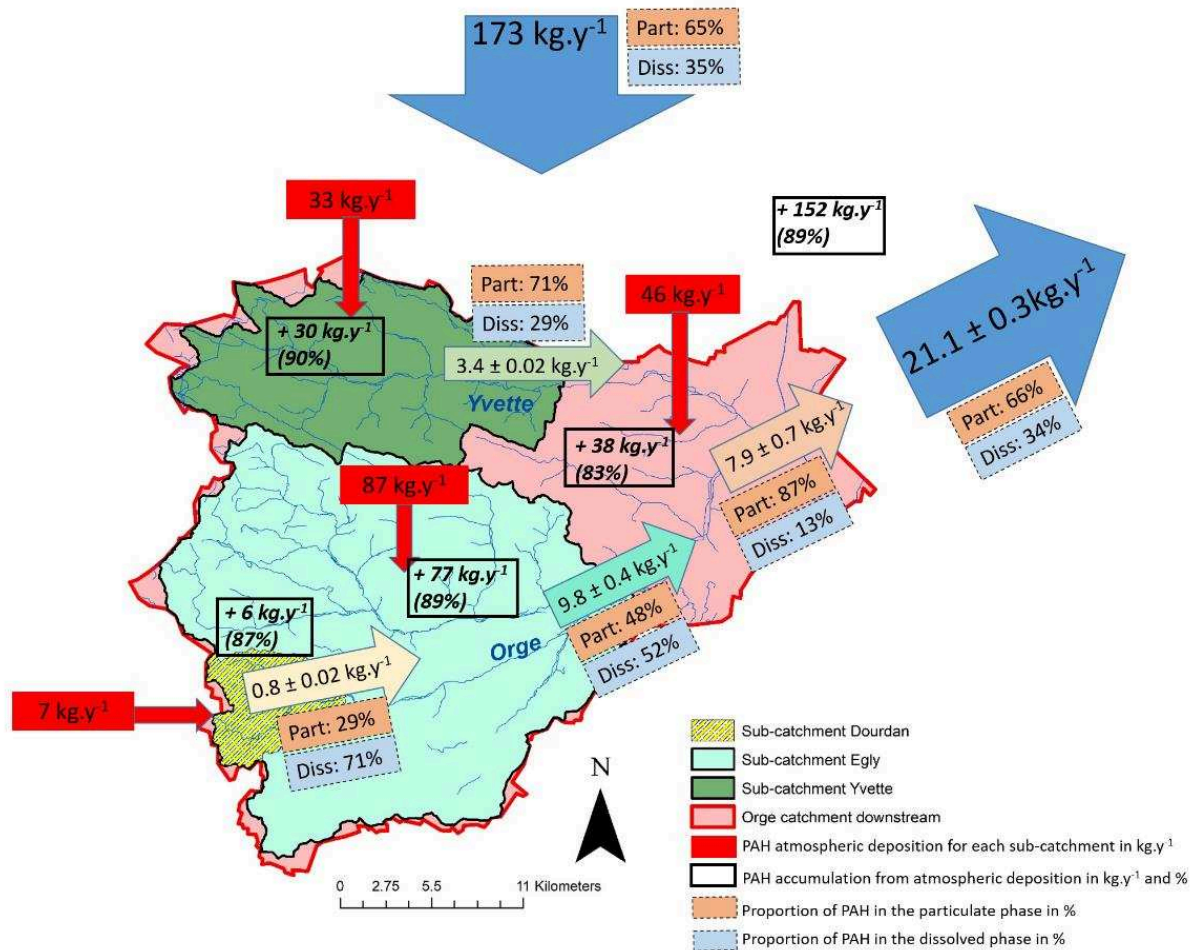


Figure 5 - 5 : Annual mass balance of the total PAH fluxes (both dissolved and particulate) estimated for the Orge River catchment and the sub-catchments of Egly, Yvette, Dourdan and Viry_{sub}, associated with atmospheric deposition and the annual accumulation rate for each sub-catchment

In both atmospheric fallout and riverine exports, the particulate fraction dominated the transport of PAH, especially in the Yvette sub-catchment (71% of particulate-bound PAH) and in lower parts of the catchment (Viry_{sub}; 87%). Specific particulate PAH fluxes were calculated and demonstrated that Viry_{sub} was the main source of particulate PAH, with a production of $23.3 \pm 3.0 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ (Table 4) compared to the total PAH export at the outlet in Viry ($14.6 \pm 0.5 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$) and the Egly and Yvette sub-catchments (9.8 ± 0.7 and $13.4 \pm 0.3 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$ respectively). Specific PAH fluxes and sediments yields were estimated for a compilation of studies found in the literature (Table 2; Table 4). Similar annual specific loads were found in the current research ($14.6 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$), and the Moselle River ($13.1 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$), with higher loads for the Orgeval River ($30 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$), the Elbe River ($28.5 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$) and the Mackenzie River ($27 \text{ g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$). However, among those sites with equivalent PAH specific loads, rural sub-catchments of the

Orgeval and Mackenzie Rivers showed a sediment yield 10-fold higher than the other catchments. Despite their lower sediment yield, the urban Orge, Moselle and Elbe River catchments were characterized by a relatively high PAH riverine export, reflecting the high contamination levels found in the sediment transiting these low-turbidity rivers. Accordingly, the impact of urban inputs on the contamination of the river can be characterized by a ratio between the PAH specific load (in $\text{g.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$) and the sediment yield (in $\text{t.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$) taking into account both the anthropogenic pressure and the potential dilution of the river (Table 5 - 4).

Consequently, urban catchments, no matter their drainage surface (i.e. Orge River, Seine River, Moselle River, Körsh River and Elbe River) showed ratios exceeding 4, whereas rural catchments such as Orgeval River, and forested catchment such as Mackenzie River, were characterized by ratios lower than 2. The Rhône River, a mixed catchment draining densely urban areas (Lyon) as well as large forested and agricultural areas in upper parts, showed a low ratio of 2.2, explained by the very high sediment yield ($76 \text{ t.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$). In the Orge River catchment, this ratio increased with the urbanization gradient in downstream direction (Dourdan < Yvette < Egly < Viry_{sub}) confirming the higher supply of PAHs from urban areas.

The ratio of 11 found for Viry_{sub} was close to that found for precipitation runoff collected in the small urban catchment of Sucy, located in the South of Paris (Hannouche et al., 2017). This catchment showed characteristics similar to those found in Viry_{sub} (population density of 2500 inhab.km⁻² and dense urban area) with a load ratio of 17 (Table 5 - 4). Therefore, the similarities between PAH inputs from Viry_{sub} and PAH loads from rainwater runoff on urban surfaces exposed the impact of precipitation runoff on the Orge River quality. Such results underlined also that this ratio reflects the impact of historical and current human activities supplying contaminants to the river on the sediment quality, and could be a tool for environmental assessment evaluating anthropogenic pressure on catchments. From the data collected in this work and in the literature (Table 5 - 4), a ratio value under 2 is proposed as a threshold to characterize those catchments with a low impact of human activities on the river quality whereas a ratio above 4 would identify highly impacted catchments.

Table 5 - 4 : Specific particulate fluxes of PAH in g.km⁻².y⁻¹ and sediment yield in t.km⁻².y⁻¹ for contrasted catchments across the world

Location	Type	PAH specific load (g.km ⁻² .y ⁻¹)	Sediment yield (t.km ⁻² .y ⁻¹)	Ratio PAH specific load/sediment yield	Reference	
Orge River catchment (France)	Dourdan	Rural	6.0 ± 0.1	5.5	1.9	This study
	Egly	Rural/Sub-urban	9.8 ± 0.7	2.2	4.6	
	Yvette	Rural/Sub-urban	13.4 ± 0.3	4.3	3.0	
	Viry _{sub}	Urban	23.3 ± 3.0	2.1	11.1	
	Viry (outlet)	Urban	14.6 ± 0.5	2.6	5.6	
Sucy (France)	Urban	1200	70	17	(Hannouche et al., 2017)	
Orgeval River catchment (France)	Rural	0.2 – 30.4	18.9	1.6	(Gateuille et al., 2014a)	
Seine River catchment (France)	Urban	70	12*	5.8	(Ollivon et al., 1995) (*Delmas et al., 2012)	
Moselle River (France)	Urban/industrial	13.1	2.9	4.5	(Le Meur et al., 2017)	
Rhône River (France)	Mixed	170	76	2.2	(Sicre et al., 2008)	
Körsh River (Germany)	Urban	161	35	4.6	(Schwientek et al., 2013)	
Elbe River (Germany)	Urban	28.5	5.3	5.4	(Heemken et al., 2000)	
Mackenzie River (Canada)	Rural	27	29	0.7	(Yunker et al., 1991)	

1.3.4. Evaluation of the PAHs stocks in soils depending on land use

Stocks of PAHs in the upper 10-cm layer of the soils were estimated under each land use (Table S8) based on those values measured in a set of soils collected across the Seine River basin (Gaspéri et al., 2018). The PAH contents in the 10-cm layer of soils (in g.m⁻²) were then applied to those soils of the Orge River catchment and compared with the annual PAH atmospheric deposition (Table 5 - 5).

The application of these values to the soils of the Orge River catchment underlined the significant stock of PAH in soils, with a minimum of 7, 13 and 14 tons of PAHs in urban soils, 13 tons in forest soils and 14 tons in agricultural soils, respectively. Compared to the corresponding atmospheric fallout of 46, 53 and 74 kg.y⁻¹, PAH annual deposition appeared to be negligible (<0.01%) and did not impact the current PAH stocks in soils (Table 5 - 5). These levels of soil contamination are very likely associated with the accumulation of PAH emitted for more than a century by industrial and urban activities (Lorgeoux et al., 2016b; Pacyna et al.,

2003). If assuming that the current PAH deposition measured in the current research (i.e. $182 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$) is representative of that observed over the long term, 161 years would be required to accumulate the lowest PAH stock estimated in soils, whereas 61,000 years would be required to reach those values found in the most polluted soils. Those estimations suggest higher PAH atmospheric deposition rates during the late 19th and the 20th centuries, also demonstrated by the results of a study in Northern Spain recording atmospheric deposition rates up to $2,500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ in the 1970's (Leorri et al., 2014).

Table 5 - 5 : Atmospheric deposition under each land use and corresponding PAH stock in the Orge River catchment

	Agricultural soils	Forest soils	Urban soils
Atmospheric deposition ($\text{kg}\cdot\text{y}^{-1}$)	74	53	46
PAH stock (tons)	840 (14 – 4511)	75 (13 – 138)	309 (7 – 2801)

Despite the decrease of the long range atmospheric PAH fallout (Pacyna et al., 2003), the reservoir of legacy PAH contamination in soils is not declining, as demonstrated by the ongoing PAH accumulation observed in 2016 in soils of the Orge River catchment. Those significant PAH stocks have also been observed in rural areas of the Seine River basin, confirming the long term accumulation of PAH in the region (Gateuille et al., 2014a). Despite the multiple studies demonstrating PAH sensibility to biodegradation or oxidation processes in soils and rivers (Biache et al., 2014; Haritash and Kaushik, 2009), the PAH stocks found in soils suggest a low degradation of PAH in natural environments. Consequently, management of current PAH contamination in ecosystems should integrate this legacy contamination and focus on PAH transfer and pathways to the aquatic system in addition to the reduction of local sources such as vehicular exhaust and household heating.

1.4. Conclusions

The current study quantified the PAH contamination of the atmospheric fallout, the soils and the rivers of the Orge River catchment during an entire hydrological year. Moreover, the temporal variations of PAH fluxes and those of particulate PAH concentrations demonstrated the significant contribution of urban areas in lower catchment parts to the particulate PAH export, mainly during mean and high water flow periods. Despite the large PAH exports from urban areas, PAH were shown to keep accumulating in the catchment soils. Finally, the comparison of the current PAH deposition with the PAH stock in the catchment soils suggests that the legacy contamination of the soils may provide an extensive source of PAH to the rivers during the next decades or even centuries. Source apportionment should therefore be conducted to quantify the respective contributions of legacy and contemporary contamination to the PAH transiting the rivers. The identification of PAH sources using multiple tracing tools including PAH diagnostic ratios may provide further insights into the contamination dynamics in early industrialized catchments.

Acknowledgements

This research was financially supported by Paris-Sud University (PhD grant), the "Initiative de Recherche Stratégique" ACE-ICSEN funded by the University Paris-Saclay and the Seine River research program PIREN-Seine

CHAPITRE 6

Sources et rémanence de la contamination en hydrocarbures aromatiques polycycliques du bassin de l'Orge :

Couplage des approches de traçage des sources
d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et du
traçage sédimentaire par les radionucléides

Introduction

Le chapitre précédent a permis d'établir le bilan et les variations de flux en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'échelle du bassin de l'Orge. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance du stock historique de HAP dans les sols du bassin. Un travail permettant de distinguer les sources historiques des sources actuelles de HAP a donc été réalisé et est présenté dans le chapitre suivant, rédigé sous la forme d'un article intitulé « Innovative tracing method to differentiate between legacy and current PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France) » qui sera soumis à la revue *Science of the Total Environment*.

Dans ce chapitre, les sources d'HAP ont été identifiées au moyen de rapports moléculaires de HAP, largement utilisés dans la littérature mais néanmoins controversés. Les rapports moléculaires mesurés dans les échantillons de l'Orge ont été comparés à ceux mesurés pour plusieurs sources pertinentes pour le bassin, certaines issues de la littérature (sols du bassin de la Seine, particules de ruissellement pluvial, sédiments anciens du bassin de la Seine). Ensuite, d'autres approches, plus originales, ont été utilisées : des corrélations d'HAP et l'application du « modèle radionucléides » utilisé précédemment pour estimer les concentrations en éléments traces dans les MES (cf Chapitre 3, section 1). Ici, ce modèle permet d'estimer les teneurs en HAP des particules apportées par la zone urbaine en aval ; la comparaison de ces teneurs estimées avec les concentrations en HAP mesurées dans les sources potentielles de particules permet ensuite de confirmer les conclusions obtenues avec l'approche utilisant les corrélations de HAP. Enfin, la combinaison de ces différentes approches conduit à l'identification de l'origine de la contamination en HAP du bassin, les principales voies de transfert de ces composés à la rivière, et également d'évaluer la rémanence de la contamination en HAP dans le bassin de la Seine.

1. Innovative tracing method to differentiate between legacy and current PAH sources in the atmosphere-soil-river continuum in an urban catchment (Orge River, France)

En préparation

Claire Froger^{*1,2}, Sophie Ayrault¹, Cécile Quantin², Johnny Gasperi³, Emilie Caupos³, Gaël Monvoisin², Olivier Evrard¹

*Corresponding author: claire.froger@lsce.ipsl.fr

Phone: +33 169824357

Address: Bat. 12, 1 avenue de la Terrasse, 91198, Gif-sur-Yvette, France

¹ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, 91198 Gif-sur-Yvette, France

² Géosciences Paris Sud (GEOPS), Université Paris-Sud – CNRS- Université Paris-Saclay, 91400 Orsay, France

³ Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU), Université Paris-Est Créteil, UMR MA 102- Agro ParisTech, 94010 Créteil, France

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been released by human activities during more than a century, contaminating the entire atmosphere – soil – river continuum. Due to their ubiquity in the environment and their potential severe biological impacts, PAHs became priority pollutants targeted by environmental institutions. To better manage PAH pollution, it is necessary to clearly identify the sources and pathways of those compounds at a catchment scale, especially in urban context concentrating multiple PAH sources, and to evaluate the persistence of historical PAH pollution in the critical zone. Accordingly, the current research monitored the contamination in atmospheric fallout, soils and rivers in a 950-km² catchment (Orge River) characterized by an increasing urban gradient, and located in the Seine River basin known to present PAH legacy contamination. To identify PAH sources and pathways, different approaches were used, such as the widely used PAH diagnostic ratios approach, as well as innovative methods such as PAH correlations and sediment fingerprinting model using radionuclides. The results demonstrated the persistence of legacy PAH contamination in the catchment, responsible for the current Orge SPM signature. They underlined the conservation of PAH through the soil – river continuum. Finally, urban runoff was evidenced as the main PAH source in the densely urbanized area by both PAH correlations and the radionuclide model used to model PAH concentrations of urban particles transferred to the river.

Keywords: PAH ratios, urban runoff, legacy contamination, sediment fingerprinting

1.1. Introduction

Human activities have led to deleterious impacts on aquatic ecosystems associated with the discharge of numerous contaminants into the environment. Among these harmful substances, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), released by the incomplete combustion or the pyrolysis of organic matter have been listed as priority pollutants by environmental and health state agencies since the 1970s due to their adverse effects on health (Grimmer, 1985). To improve the river quality and to control the contaminant releases, policies and regulations have been implemented. In Europe, the Water Framework Directive (WFD, Directive 2000/60/EC) sets the target concentrations for multiple contaminants in water bodies, in order to improve their environmental quality. In France, numerous river basins including the Seine River basin, exceed the target concentrations with values up to 20 mg.kg⁻¹ in the particulate fraction (Fernandes et al., 1997b), which threatens the achievement of the good chemical status in French rivers. Accordingly, the identification of those sources supplying PAH contamination to rivers is required to improve the current management of water bodies. As PAH contamination is widespread in Western Europe because of the continuous atmospheric releases of these substances since 1850 (Fernández et al., 2000), it is particularly important to determine whether the high levels of contamination observed nowadays in rivers are mainly explained by the remobilization of legacy pollution or by the current releases of these substances.

Several tracing approaches have been developed during the last several decades to identify the main sources of PAHs in the environment (Budzinski et al., 1997; Gateuille et al., 2014b; Yunker et al., 2002). The most frequent technique corresponds to the calculation of diagnostic molecular ratios. This approach is based on the use of ratios between different PAHs, as the contribution of specific molecules is characteristic of a given source type, typically the combustion of either biomass (coal, wood, grass), or that of crude oil and fossil fuel (Ravindra et al., 2008). The combination of two ratios is generally used to discriminate PAH according to pyrogenic, petrogenic or mixed origin (Kavouras et al., 2001; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). However, several studies pointed out the sensitivity of those ratios to environmental processes such as oxidation, photo-oxidation and biodegradation leading to the degradation of some PAHs, therefore modifying the related ratios (Biache et al., 2014; Zhang et al., 2005). Moreover, those ratios being not specific to a particular source, their interpretation is thus limited and in a complex context such as in urban areas where the identification of precise sources is required. Other approaches involve statistical analyses such as Principal Component Analysis (PCA), Hierarchical Cluster Analysis (HCA) or modelling techniques like the Positive

Matrix Factorization (PMF) to identify sources (Motelay-Massei et al., 2003; Sofowote et al., 2011; Xu et al., 2016). Those statistical analyses take into account all the PAH molecules when processing the datasets, with the particularity for those analyses based on PCA and HCA, to regroup those molecules or samples sharing similar characteristics. The PMF models are more complex and their results provide theoretical PAH profiles of the sources with their respective contribution, which can then be compared to the potential sources of PAH. Although statistical approaches may be powerful, caution must be taken when interpreting their outputs, as they strongly depend on data quality and quantity, and they do not consider the multiple processes that may affect the fate of PAH in the environment (biodegradation, oxidation...). Finally, nitro and oxy-PAHs, which are often investigated because of their mutagenicity (Umbuzeiro et al., 2008), appeared to provide powerful tracers of some anthropogenic sources such as the diesel combustion (Anyanwu and Semple, 2015; Keyte et al., 2016). However, their measurement requires further analytical development, which currently limits their widespread use as diagnostic tracers.

Identification of PAH sources is challenging as they may vary through time (Garban et al., 2002; Harrison et al., 1996) and be influenced by multiple sources either locally (household heating, vehicular emissions, industrial emissions) but also by long-range emissions or legacy pollution (Haugland et al., 2008; Schifman and Boving, 2015). In addition, few studies have investigated pathways of PAH in the atmosphere – soil – river continuum, mostly establishing PAH mass-balance over catchments (Gateuille et al., 2014a; A. Motelay-Massei et al., 2007). The objective of the present research was to identify the PAH sources and pathways in an urban catchment, through the investigation of PAH contamination in three different compartments of the critical zone (i.e. atmosphere – soil – river) during a hydrological year. To achieve this goal, the Orge River catchment was selected as it is representative of urbanized catchments (Froger et al., 2018) and located in the early industrialized region of the Seine River basin, France. Source identification using PAH diagnostic ratios was combined with new approaches such as PAH correlations and the measurements of fallout radionuclides, used for sediment fingerprinting, to better discriminate both sources and pathways of particle-bound PAH in the atmosphere, the soils and the river. The investigations involved potential particles sources such as soils, urban runoff particles and road deposited sediments (RDS), but also PAH legacy signature through sediment core samples from the Seine River.

1.2. Material and methods

1.2.1. Study site

All samples were collected in the Orge River catchment, which is located 30 km south of Paris City and drains into the Seine River (Figure 6 - 1; see Froger et al., 2018). Three sampling sites were selected on the main stem of the Orge River, whereas a fourth site was located on its main tributary, the Yvette River. The proportion of urban areas strongly increases in downstream direction, varying from 1% in upper catchment parts to 56% at the outlet. This change is reflected by the evolution of the population densities in the drainage areas (from 300 inhabitants per km² at the most rural study site – Dourdan (“D”), to 5,000 inh.km² at Viry (“V”, nearby the outlet). The geology of the catchment is characterized by Eocene formations including carbonate rocks, marls and gypsum, and Oligocene formations dominated by Fontainebleau sands (Le Pape et al., 2012).

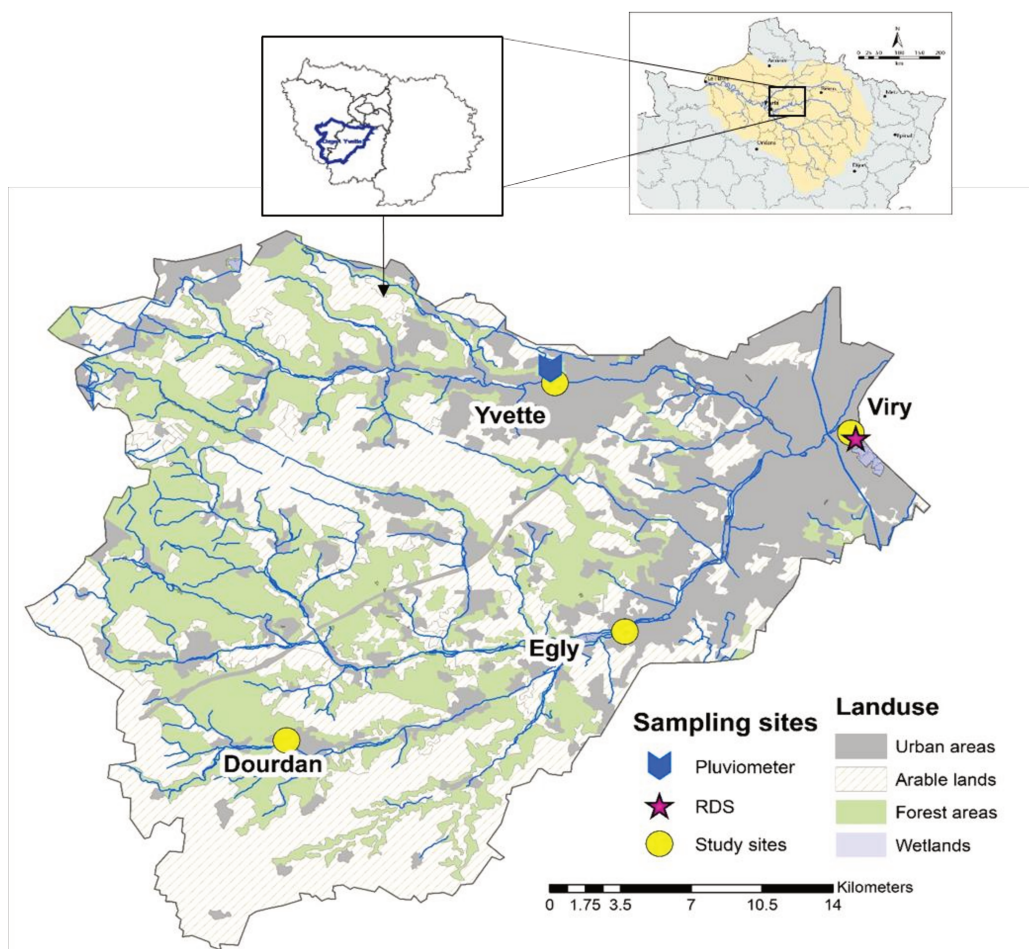


Figure 6 - 1 : The Orge River catchment - land uses pattern, location of river sampling site and rain water collector

In addition to river samples, Road Deposited Sediments (RDS) were collected at the most urbanized site in Viry, nearby a river sampling site, and samples of atmospheric fallout were collected on the roof of a building at Orsay.

1.2.2. Hydrological conditions

River water sampling was conducted during a hydrological year with the organization of five campaigns from January to December 2016. Water discharge at the outlet varied over the year from 1.6 to 39.5 m³.s⁻¹ with a mean value of 3.5 m³.s⁻¹. The sampling campaigns were organized to be representative of those hydrological conditions observed throughout the year in the Orge River (Figure 6 - 2). Accordingly, one campaign was organized during the low flow period (< 2 m³.s⁻¹ at the outlet, August 2016), three campaigns occurred when the water flow was comprised between 2 and 5 m³.s⁻¹ (January, November and December 2016) and one campaign was conducted during a flood (water flow exceeding 5 m³.s⁻¹; April 2016). A dedicated sampling was performed during the extreme flood of June 2016 with a peak discharge of 39.5 m³.s⁻¹ recorded at the outlet.

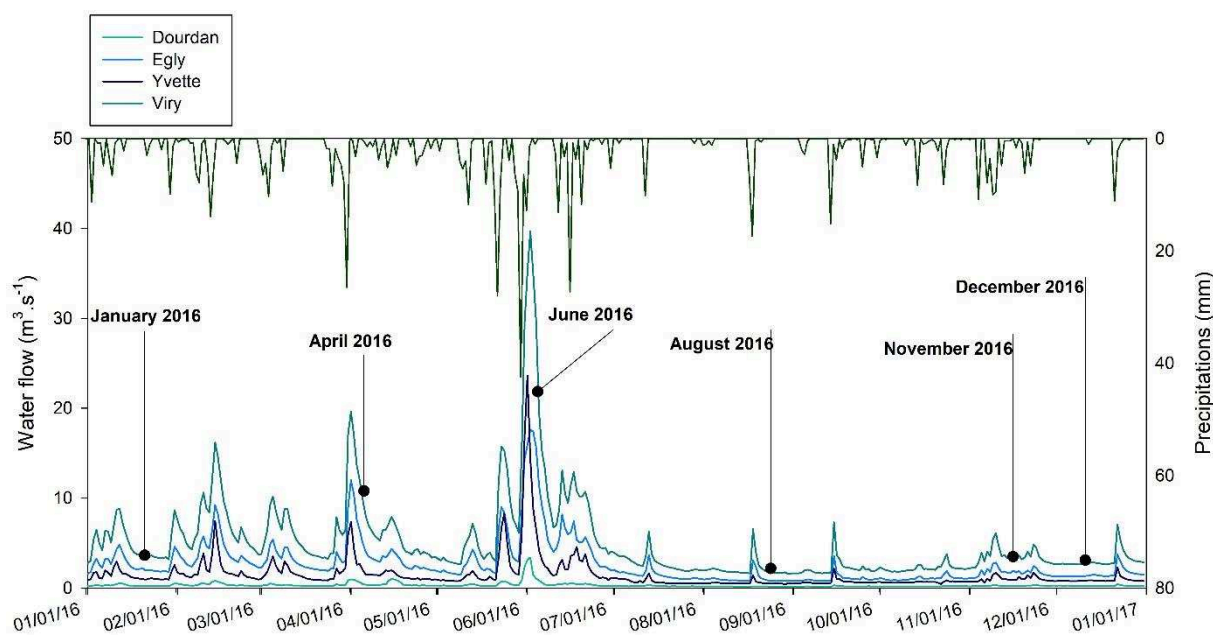


Figure 6 - 2 : Water discharge of the Orge and Yvette rivers at the sampling sites and timing of the sampling campaigns

1.2.3. Sampling and PAH analysis

1.2.3.1. River, atmospheric deposition and road deposited sediment sampling

Punctual samples of river water (n = 32) were collected using 2-L brown glass bottles preliminary washed with detergent (TFD4) and grilled at 500°C. The extraction protocol was rapidly conducted on the samples on the same day as the sampling. In addition, sediment traps composed of metal bottles submerged in the river were deployed during 4 to 5 days to collect suspended particulate matter (SPM) by sedimentation for a longer period (n = 22). Suspended particulate matter recovered from the traps were decanted, the supernatant was removed and the suspended solid was freeze-dried (Gateuille et al., 2014a). After the flood of June 2016, sediments were collected overbank in Dourdan, Egly, Yvette and Viry after the flood recession.

Samples of total atmospheric deposition were collected in Orsay, near the Yvette River monitoring site, from the February 1st, 2016 to March 30, 2017 (Figure 6 - 1). Two funnels with 21 and 28 cm diameters were installed with brown glass bottle collectors. Atmospheric fallout samples (n = 26) were collected after variable periods, the median duration between successive sample collections was 16 days.

Finally, four road deposited sediments (RDS) were sampled on the road edge at two different locations, near the Orge sampling site of Viry. The samples were dried and sieved to 200 µm as PAH are considered to be mainly associated with the fine particle fraction (Pratt and Lottermoser, 2007) and most of particles from runoff are under 300 µm (El-Mufleh et al., 2011; Revitt et al., 2014; Roger et al., 1998).

1.2.3.2. Sample preparation

The analytical protocol has been detailed in previous studies (Bressy et al., 2012; Lorgeoux et al., 2016, Froger et al, HAP flux). In brief, instantaneous samples of river water and atmospheric fallout were filtered just after sampling, first on quartz filters GF/D (porosity of 2.7 µm) then on GF/F (porosity 0.47 µm) preliminarily grilled at 500°C. Filters were then freeze-dried. Following filtration, extraction was done on a solid phase siliceous cartridge C18 (6 mL and 2000 mg). Solid sample extraction (atmospheric particles, river SPM and RDS) was performed using a microwave assisted extraction (Microwave 3000, Anton Paar). Samples were introduced in close bottles with a mixture of dichloromethane and methanol, heated at 100°C during 10 minutes (Lorgeoux et al., 2016a). A sample of a certified material (i.e. a lake sediment standard, NIST 1944) was also extracted in the same sequence to validate the analytical method.

To avoid interferences during the analysis, the purifications of all extracted samples were performed using silica gel columns (2.1 g of silica gel) to separate the different compound families using various solvent mixtures. Before extraction, an internal standard containing 6 deuterated PAHs (naphthalene-D8, acenaphtheneD10, phenanthreneD10, pyreneD12, chryseneD12 and peryleneD12) was added to each sample, for both dissolved and particulate fractions.

1.2.3.3. PAH analysis

PAH concentrations in dissolved and particulate phases of river water samples and atmospheric fallout were measured by gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS, column RTX5SIL-MS (Restek, 60 m, 0.25 mm ID, 0.25 μm df)) used in SIM mode. Helium was the vector gas and the injection volume was 1 μL , the samples were heated at 330°C for 6 minutes before measurement. The following PAH were measured: fluorene (Fl), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flh), pyrene (Py), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chry), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene (IndP), dibenzo(a,h)anthracene (DbahA) and benzo(g,h,i)perylene (BghiP). The results were expressed as the sum of 13PAHs (Σ 13PAHs). Results found for naphthalene, acenaphtylene and acenaphtene were not considered in the current research, as these compounds are too volatile to be correctly quantified.

1.2.4. Modeling the PAH profile of urban particles

Fallout radionuclide concentrations measured in the Orge River SPM were reported in a previous paper (Froger et al., 2018) and showed a linear increase in ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activities in SPM collected in downstream direction in the Orge River (Fig. A4 - S4, Annexe 4). This finding was interpreted as reflecting the increasing supply of recently eroded particles, supplied by urban areas to the river through urban runoff (RDS source). Moreover, the linear trend suggested that agricultural soils depleted in both ^7Be and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ provided the main source of particles transiting the river in upper catchment parts. Based on these results, a two end-member equation (Eq. 6 - 1 and 6 - 2) was established to estimate the respective proportions of particles supplied by agricultural land (P_{AP} , in %) and those delivered by urban areas (P_{UP} , in %) to those SPM transiting the Orge River at each monitoring site.

$${}^7Be_{SPM} = P_{AP} {}^7Be_{old\ particles} + P_{UP} {}^7Be_{recent\ particles} \quad \text{Eq. 6 - 1}$$

$${}^{210}Pb_{xs\ SPM} = P_{AP} {}^{210}Pb_{xs\ old\ particles} + P_{UP} {}^{210}Pb_{xs\ recent\ particles} \quad \text{Eq. 6 - 2}$$

These proportions, transcribing the sediment dynamics, were applied to PAH concentrations to estimate the PAH concentrations of the recent particles, which will be referred to as theoretical urban particles (TUP) (PAH_{TUP}). In our model, we thus made the hypothesis of PAH conservation during their transfer from the source to the sampling site. All the calculations were conducted using the solver module of the Excel software, to find the solution to an equation system with multiple conditions, involving an iterative process to converge to the most accurate result. To reach the final PAH concentrations of theoretical urban particles, each SPM sample j was modelled to be a mixture between agricultural particles and TUP ($MPAH_{SPM,i,j}$) (Eq. 6 - 3).

$$[MPAH]_{SPM,i,j} = (P_{AP,j}[PAH]_{i,AP} + P_{UP,j}[PAH]_{i,j\ TUP}) \quad \text{Eq. 6 - 3}$$

$$e_j = \sum_{i=1}^{13} \frac{[MPAH]_{SPM,i,j} - [PAH]_{SPM,i,j}}{[PAH]_{SPM,i,j}} \quad \text{Eq. 6 - 4}$$

With $MPAH_{SPM,i,j}$ the modeled concentration of the PAH molecule i in the SPM sample j ; $P_{AP,j}$ and $P_{UP,j}$ the proportions (in %) of particles originating from agricultural soils and from urban areas in the SPM sample j calculated based on the fallout radionuclide results; $[PAH]_{i,AP}$ the concentration of the PAH molecule i in particles originating from agricultural soils reported by Gasperi et al., (2016); $[PAH]_{i,j,TUP}$ the modeled concentration of the PAH molecule i in theoretical urban particles contained in the SPM sample j , which is the unknown value that will be estimated. This estimation will be the result of iterations minimizing e (Eq. 6 - 4), the sum of the differences between the modeled PAH concentrations in SPM ($MPAH_{SPM,i,j}$) and the measured PAH concentrations ($PAH_{SPM,i,j}$).

The final PAH concentrations profile (Eq. 6 - 5) and the associated standard errors in the theoretical urban particles were calculated as the mean value of the $[PAH]_{i,j,TUP}$ estimated from each SPM sample j .

$$[PAH]_{i,TUP} = \sum_{j=1}^n \frac{[PAH]_{i,j,TUP}}{n} \quad \text{Eq. 6 - 5}$$

1.3. Results and discussion

1.3.1. PAH contamination levels and variations in sediment

The concentrations of PAHs in the atmospheric fallout and river SPM have been detailed in Froger et al, (in prep Chapitre 5). No variation in PAHs was observed in atmospheric fallout particles, characterized by $\sum 13\text{PAHs}$ concentrations varying from 5 to 93 $\mu\text{g.g}^{-1}$. On the contrary, SPM contamination of the Orge River showed increasing PAH concentrations in downstream direction, from a median value of 3.3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in Dourdan to 8.5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ in Viry ($\sum 13\text{PAHs}$). In addition, the proportions of 4 rings and 5-6 rings PAHs amounted to respectively 43% and 44% of the total PAH content, with only 11% of the total provided by the 3 rings PAHs. Similar increasing trends in downstream direction were observed for all compounds (Kruskal-Wallis test, $p < 0.05$) although the lowest p-value (i.e. 0.0002) was obtained for 4 PAH compounds indicating their larger spatial variability. The concentrations of 4 rings PAHs increased from 1.1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ to 3.9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (median concentrations) from Dourdan to Viry, those of 5-6 rings PAH raised from 1.3 to 3.6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ whereas the increase was more limited for 3 rings PAH concentrations (from 0.4 to 0.8 $\mu\text{g.g}^{-1}$; Fig. A4 - S1, Annexe 4).

1.3.2. Tracing sources using Molecular Ratios

The four most used molecular diagnostic ratios, i.e. Flh/(Flh + Py), BaA/(BaA + Chry), IndP/(IndP + BghiP) and Phe/(Phe + Ant) were investigated in this study (Figure 6 - 3). Signatures of particulate samples from the Orge catchment, SPM, atmospheric particles, RDS and flood sediments, were displayed (Figure 6 - 3). As molecular diagnostic ratios found in the Orge River SPM did not vary in downstream direction (see Table A4 - S2, Annexe 4), they were therefore considered as a single group despite their collection at 4 different sites. Those PAH ratios from the Orge catchment were compared with PAH signatures based on a compilation of literature data (Table 6 - 1), including potential sources of particulate-bound PAH represented by soil samples (Gaspéri et al., 2018) and runoff particles collected in the densely urbanized catchment of Sucy (south-east of Paris) (Hannouche et al., 2017). The latter were selected as Sucy catchment presents similar characteristics to Viry site: high population density (2,500 inhab.km⁻²) and located in the same region, being thus representative of densely-urbanized runoff. The signature of legacy PAH contamination was also considered, using samples from a sediment core collected in the Seine River (Lorgeoux et al., 2016a), which recorded PAH concentrations from the early 1950s to 2004. Evolution of PAH concentrations

Chapitre 6 : Sources et rémanence de la contamination en hydrocarbures aromatiques polycycliques du bassin de l'Orge

showed a drastic increase from 1950 to 1963 before a decrease between 1963 and 1970 until stabilizing after 1970. Accordingly, those values were divided into two periods: '1950 - 1963' and '1970 – 2004'.

Table 6 - 1 : Literature data used to trace PAH contamination in the Orge River catchment

	Description	Use in the study	Reference
Soil samples	Samples from the soil surface collected in 2009 – 2010 across the Seine River basin (n = 32)	Potential source of particulate-bound PAH	(Gaspéri et al., 2018)
Runoff particles	Particles collected in 2011 – 2012 from a stormsewer in Sucy catchment	Potential source of particulate-bound PAH from urban areas	(Gasperi et al., 2018)
Legacy contamination signature:			
Seine River sediments	Samples from a sediment core collected in a floodplain of the Seine River in 2008	1950 – 1963: maximum PAH contamination 1970 – 2004: stabilized contamination	(Lorgeoux et al., 2016a)

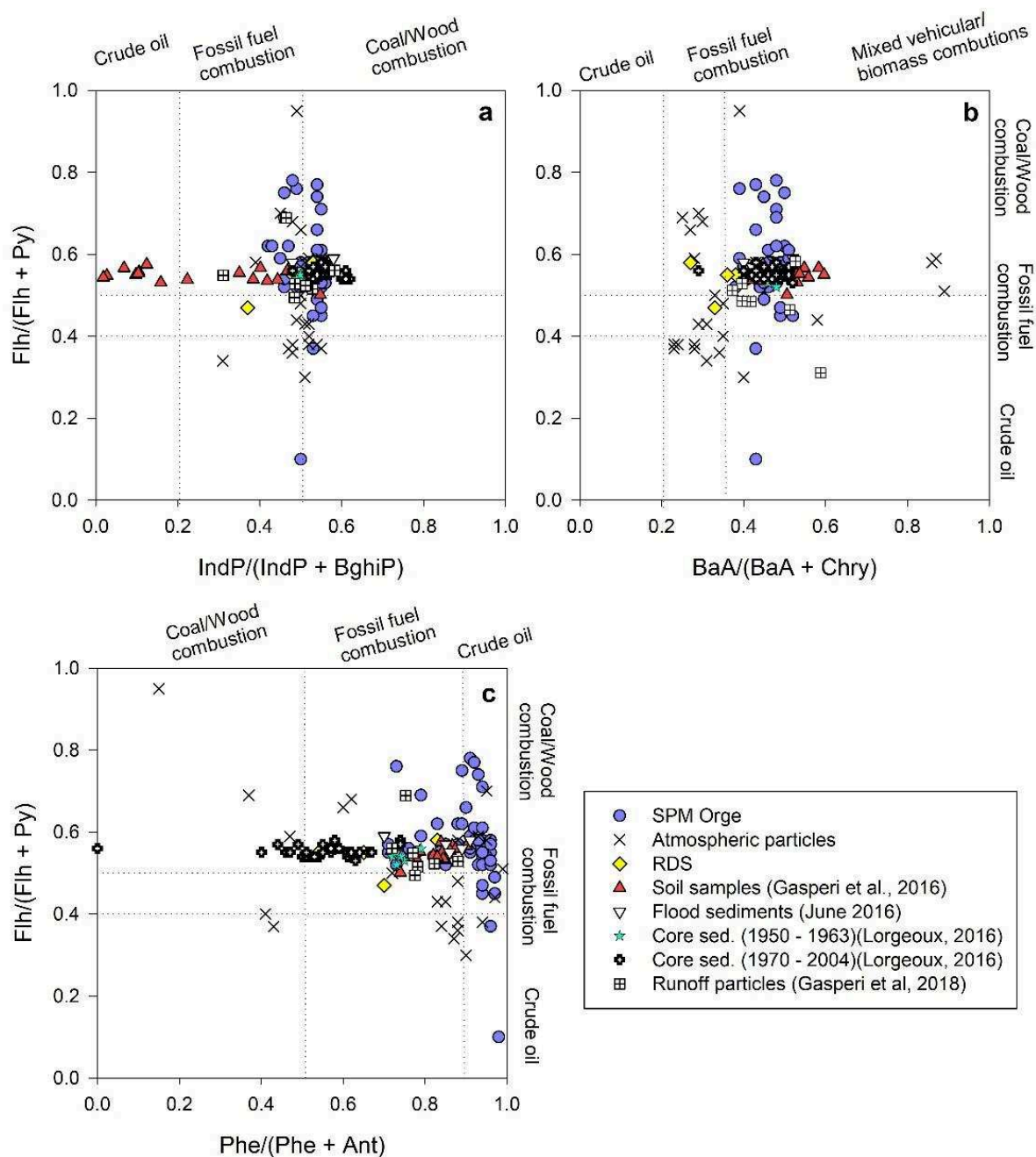


Figure 6 - 3 : Molecular diagnostic ratios of river SPM, atmospheric particles, flood sediments and RDS from the Orge River catchment along with soils (Gaspéri et al., 2018), runoff particles (Gaspero et al., 2018), and Seine River sediments (Lorgeoux et al., 2016a)

The combinations of $\text{Ind}/(\text{IndP} + \text{BghiP})$ with $\text{Flh}/(\text{Flh} + \text{Py})$ ratios (Figure 6 - 3a) indicated a PAH origin at the boundary between fossil fuel and coal/wood combustion for all particulate samples, except for soils. The molecular ratio of $\text{IndP}/(\text{IndP} + \text{BghiP})$ (Figure 6 - 3a) remained very stable and similar in atmospheric particles, SPM, RDS, Seine River sediments and runoff particles. These constant signatures in very different sample types is supported by studies

showing the stability of PAHs with a high molecular weight (HMW) in various environmental conditions compared to lighter PAHs (Biache et al., 2014; Zhang et al., 2005). In contrast, soil samples showed very heterogeneous signatures, that are not related to changes in sites or land use. This scattered pattern of values found in soils for this ratio could be explained by the low concentrations, close to the detection limits, of IndP and BghiP found in these samples, resulting in the higher variability of the ratio. Compared to Ind/(IndP + BghiP), the Flh/(Flh + Py) ratio showed the occurrence of differences between the signature of atmospheric particles and that of SPM suggesting a stronger contribution of fossil fuel combustion in atmospheric particles than in SPM. The large range values found in the signatures of the Orge SPM, with Flh/(Flh + Py) ratios varying from 0.4 to 0.8 were likely related to the sampling period (Kruskal Wallis test, $p < 0.05$), as the highest ratios were found in the samples collected in November 2016 (median value of 0.62 for all sites), whereas the lowest values were found in January 2016 (median value of 0.52). The reason for these temporal variations could not be determined as both campaigns were characterized by similar hydrological and meteorological conditions.

When combining the BaA/(BaA + Chry) and the Flh/(Flh + Py) ratios (Fig. 6 - 3b) two groups of samples were discriminated: the first includes atmospheric particles together with RDS and some runoff particles, while the second is composed of Orge SPM and flood sediments, soil samples, and Seine River sediments. Diagnostic ratios indicated that PAH from the first group originated from the fossil fuel combustion, whereas the second group signatures reflected mixed sources and biomass combustion. Moreover, the temporal variations observed for the Flh/(Flh + Py) ratio of SPM was not found for the BaA/(BaA + Chry) ratio.

The combination of Phe/(Ant + Phe) with Flh/(Flh + Py) ratios, however, underlined another pattern (Fig. 6 - 3c) and placed most samples (Orge SPM, RDS, atmospheric particles and soil samples) as corresponding to crude oil and fossil fuel combustion. Nevertheless, the Phe/(Ant + Phe) ratio, has been shown to be the most sensitive to environmental processes such as biodegradation and abiotic oxidation inducing significant modifications of source signatures (Alam et al., 2013; Katsoyiannis and Breivik, 2014). The observed petrogenic signature could be due to the loss of anthracene, particularly sensitive to oxidation, resulting in increased ratio values (Biache et al., 2014; Zhang et al., 2005).

Among the explored molecular ratios, the combination of Flh/(Flh + Py) and BaA/(BaA + Chry) (Fig. 6 - 3b) gave the most explicit insight on source identification of river particles in the Orge River catchment and source samples. Atmospheric particles and RDS indicated fossil fuel

combustion as the main PAH origin, with their signatures being similar to runoff particles. On the other hand, the Orge SPM reflected a fossil fuel and biomass combustion origin, and showed PAH signatures similar to those of soil samples and Seine River sediments. Nevertheless, the variability observed in the sources identified with different PAH ratios for one sample underlined the caution needed when using these approaches to define PAH sources. Moreover, molecular diagnostic ratios did not reflect the increase in PAH concentrations observed in the Orge SPM from up to downstream sites and therefore gave no additional insight on the source of PAH inputs from urban areas downstream.

1.3.3. PAH correlation

Correlations between PAHs have been used in some studies as a complement to PAH ratios for PAHs source identification (Bertrand et al., 2015; Soclo et al., 2000). In the current research, SPM PAH concentrations for several 4 to 6 rings PAH showed a significant correlation with a coefficient above 0.9 (Table A4 - S 9, Annexe 4). For instance, Chry, Flt and BaA displayed correlation coefficients comprised between 0.90 and 0.97. Higher molecular weight PAH with 5 and 6 rings (BaP, IndP, DbahA, BghiP) also showed high intercorrelation with coefficients from 0.93 to 0.99. Interestingly, 4 rings PAHs appeared to better represent PAH inputs from urban areas in lower section of the Orge River as shown by the increase of PAH concentrations in SPM with urbanization gradient (see section 1.3.1, Fig. A4 - S1 Annexe 4) (Figure 6 - 1). Accordingly, correlations between Chry, Flt and BaA were tested between all types of the Orge samples (SPM, flood sediments, atmospheric particles and RDS), and their potential sources for river particles (soils and runoff particles), along with Seine River sediments referring to legacy contamination (Figure 6 - 4). As the range of PAH concentrations of the samples could widely differ, a log scale was chosen to allow this comparison.

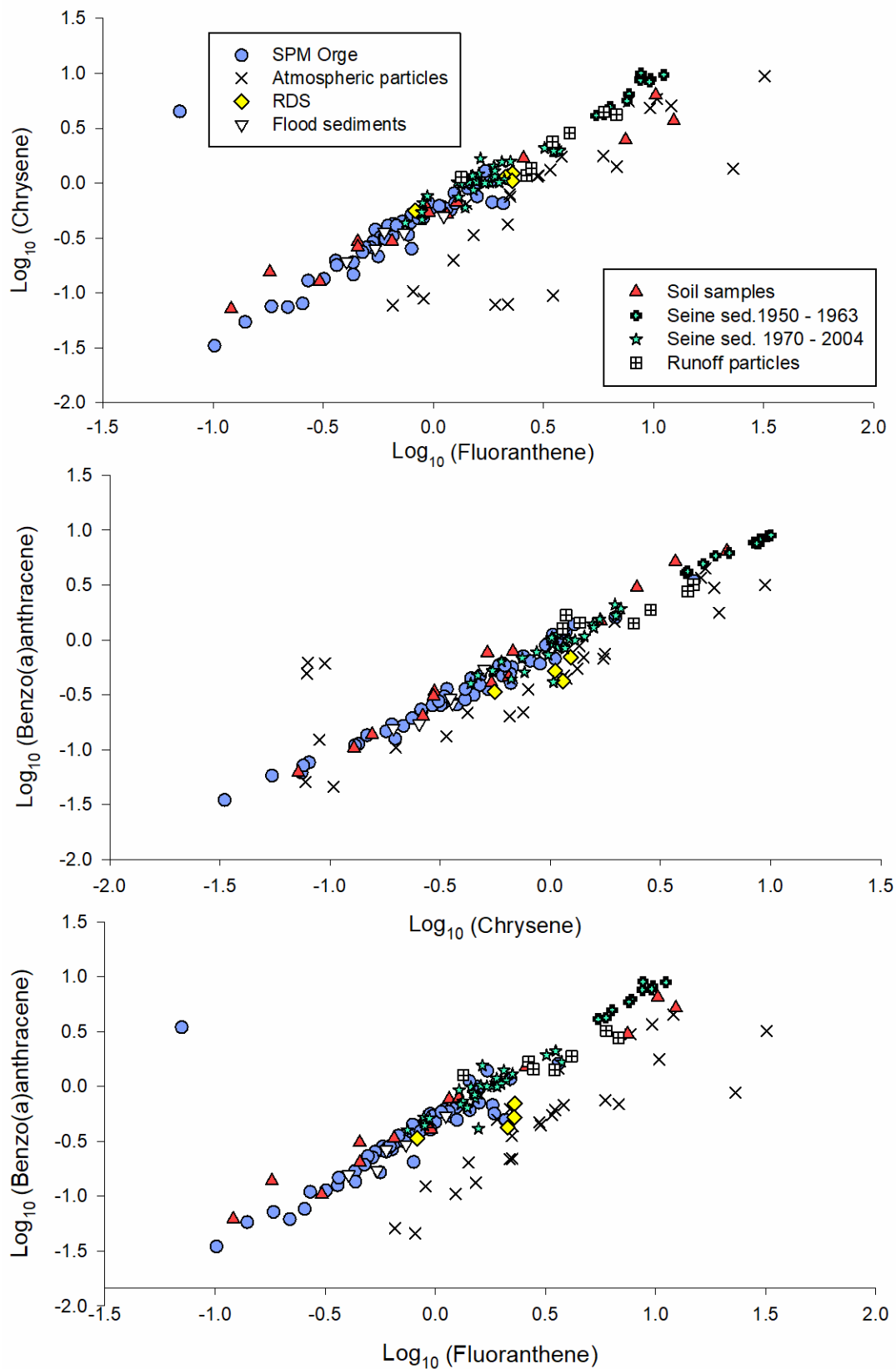


Figure 6 - 4 : Correlation between fluoranthene, chrysene and benzo(a)anthracene in Log10 displaying Orge River SPM, atmospheric particles, RDS and flood sediments along with soil samples (Gaspéri et al., 2018), runoff particles (Gasperi et al., 2018), Seine River sediments (Lorgeoux et al., 2016a)

Overall, the correlations between Chry, Flt and BaA showed the occurrence of two tendencies, one including Orge SPM and flood sediments along with soil samples, runoff particles and Seine River sediments, and the second composed of atmospheric particles. Road deposited sediments appeared to be either included in the first (Figure 6 - 4a) or the second group depending on the PAH compounds considered (Figure 6 - 4b and c).

The similarities between soil and river samples (including sediments and SPM) highlighted by Chry, Flt and BaA correlations suggest an identical source and a conservation of those 4 rings PAH during their transfer. For instance, the alignment observed for the Orge SPM and the Seine River sediments, indicated the conservation of the correlation between current Orge SPM and past Seine River SPM, despite the significant differences in their PAH concentrations. Moreover, flood sediments, identified as old particles, long-term stored in the Orge catchment (Le Gall et al., 2018), also showed a signature similar to the Seine River sediments. Therefore, those observations suggest that current PAH contamination in the Orge River may reflect the global PAH accumulation over the catchment during more than a century of industrial activities (Lorgeoux et al., 2016a; Pacyna et al., 2003). The signatures of runoff particles were also aligned with river particles and soil samples signatures (Figure 6 - 4), and not with atmospheric particles. Those results tend to exclude atmospheric deposition as being a major direct PAH source for runoff particles, therefore suggesting PAH released on urban surfaces as the main provider of PAH during runoff (Blanchard et al., 2001). In addition, the similarity between ancient sediments signature and those of current runoff also supports the hypothesis of a long-term persistence of PAH in the basin, leading to a widespread contamination of soils samples, current Orge River SPM, and urban runoff particles evidenced by their PAH signature identical to legacy contamination (i.e. Seine River sediments).

The conservation of PAH signature over time and during the transfer of particles between the soils and the river observed here could be partly explained by a stabilization process occurring in soils during their aging, known to be responsible for the persistence of PAH in the environment (Biache et al., 2011), associated with their low degradation in the river. Depending on the soil characteristics (structure, organic matter content, microorganisms, etc.) the PAH could be sequestered and stabilized in the soil, reducing their availability (Cébron et al., 2013b; Chung and Alexander, 2002). Once stabilized in soil particles, the PAHs might be less sensitive to degradation during erosion processes, explaining the similar signature between river and soil particles. In the river, oxidation processes could affect PAH depending on water composition (Miller and Zepp, 1979; Xia et al., 2009), physico-chemical conditions and microbial activity

(Quantin et al., 2005). Nonetheless, studies showed that natural oxidation in water might be less important than expected from laboratory experiments due to multiple external factors such as variations in organic matter type and amount, microbial competition... (Fasnacht and Blough, 2002; Ge et al., 2016), reducing PAH degradation in rivers. Lastly, the conservation of the PAH signature could also be explained by a similar degradation of the molecules whatever the matrix.

Conversely to river and soil signatures, atmospheric particles presented a different pattern, with scattered signatures differing from the signature evidenced for river, soil and runoff samples (Figure 6 - 4). This discrepancy suggests direct atmospheric contamination as not being a major source of PAH for river and soil particles in the Orge River catchment, supporting the hypothesis of the legacy contamination influence. Moreover, the atmospheric contamination was shown to be mainly related to the current PAH production in the atmosphere, such as vehicular emissions (Keyte et al., 2016; Oda et al., 2001) or household heating (Motelay-Massei et al., 2007) which could explain the variability of atmospheric particle signatures. In addition, 4 rings signatures of atmospheric particles might be modified by processes such as photo-oxidation or chemical oxidation occurring in the atmosphere (Suess, 1976). For instance, the presence of reactive molecules (O_2 , NO_x , SO_2) could lead to a degradation of PAH (Finlayson-Pitts, 1997; Nikolaou et al., 1984). Multiple factors may influence PAH degradation in the atmosphere such as particle composition, especially the presence of soot particles suggested to protect PAH from photo-degradation (Zelenyuk et al., 2012), or the humidity level and sunlight intensity (Ringuet et al., 2012a). This susceptibility of PAH bound to atmospheric particles to undergo various degradation processes, added to the potential sources variability, could explain the scattered pattern of atmospheric samples compared to the stable signatures of river and soil samples.

Finally, RDS signatures underlined a depletion in the BaA content (Figure 6 - 4b and c, and Figure 6 - 3b), differentiating them from runoff particles collected directly in stormsewers in Sucey. This depletion of BaA in RDS could be related to the higher sensitivity of BaA to environmental conditions changes (temperature, presence of reactive compounds) compared to Chry and Flt and its faster degradation rate (Beyer et al., 2003; Butler and Crossley, 1981). As RDS might have been stored longer on the road than runoff particles collected from stormsewers, photo-degradation of this compounds might have occurred. Therefore, the storage of RDS on urban surfaces could have led to a decrease in their BaA concentrations, revealing the caution needed when using BaA as a source indicator.

The relative conservation of particulate-bound Chr and Flt between soil and river compartments suggests the potential of the Chr - Flt correlation to trace PAH contamination sources. Therefore, this correlation was studied focusing on the Orge River SPM displayed by site, with the potential sources of particles transferred to the river: soil samples, RDS and runoff particles (Figure 6 - 5). The correlation of Chr and Flt reflects the increasing PAH input from up to downstream sites and places RDS and runoff particles at the end of the mixing line formed by the SPM, suggesting them as potential sources of particulate PAH contamination supplied by urban areas.

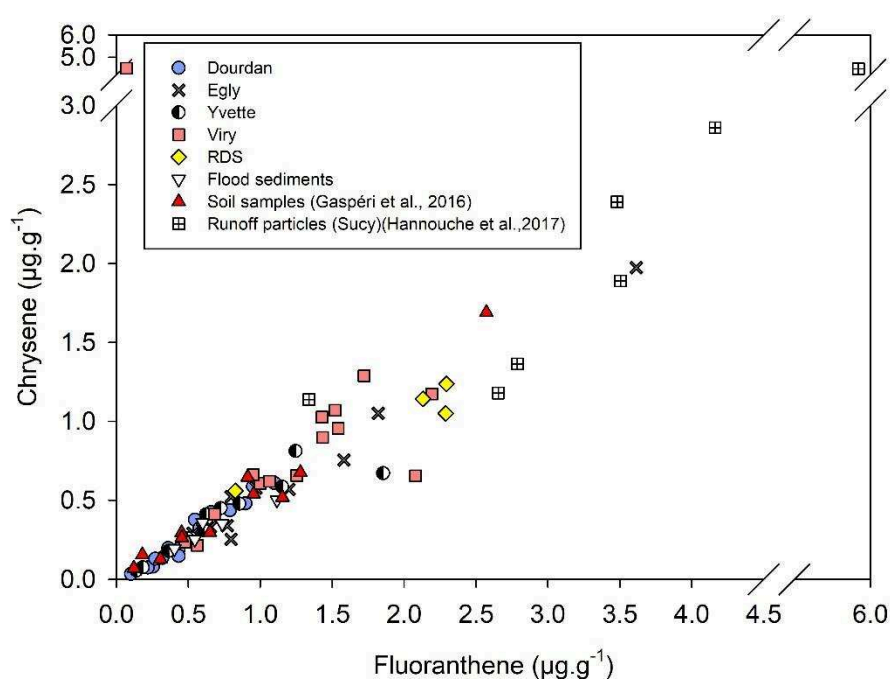


Figure 6 - 5 : Chrysene and fluoranthene content for the Orge River SPM displayed by sampling site, RDS samples, soil samples (Gasperi et al., 2016) and runoff particles from Sucy site

1.3.4. Radionuclide model to investigate PAH sources from urban areas

To confront sediment fingerprinting results with PAH correlations observations, theoretical PAH concentrations in urban particles were calculated based on the respective proportions of agricultural and urban particles in SPM samples obtained from radionuclides (see section 1.2.4 for detailed modelling). When applying the radionuclide model to PAH, we thus considered the conservation of PAH during particle transfer. The estimated PAH contents in theoretical urban

particles (TUP) were finally compared to PAH concentrations in RDS and runoff particles (Figure 6 - 6).

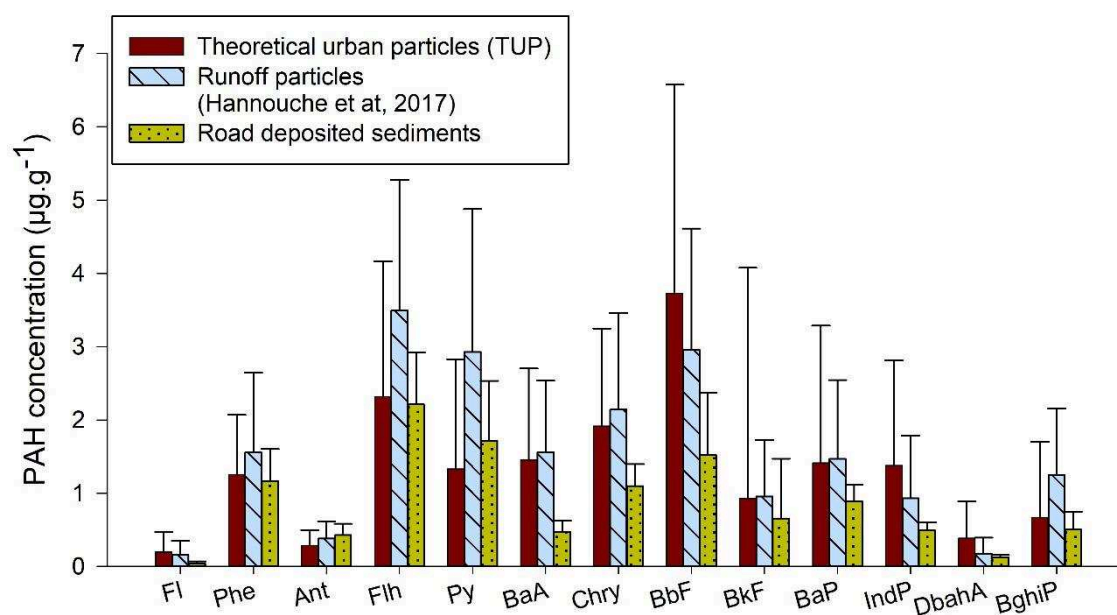


Figure 6 - 6 : PAH concentrations of modeled theoretical urban particles along with runoff particles and road deposited sediments

The modelled concentration of PAH in TUP, based only on the proportions of “old” and “recently eroded particles” estimated with radionuclides appeared to be similar to those of both RDS and runoff particles from stormsewers (Figure 6 - 6). This observation underlined those latter particles as being the major source of PAH transferred to the river from urban surfaces, confirming the conclusion from PAH correlations (Figure 6 - 5). Therefore, the combination of sediment fingerprinting approach (i.e. radionuclides) with PAH signatures gave consistent results and underlined the main PAH pathways in the Orge catchment.

The results of the model also indicated PAH concentrations of TUP as being closer to runoff particles from stormsewers than to RDS (Figure 6 - 6). This suggests runoff particles as better representing urban particles transferred to the river and indicates that modification of the PAH composition might have affected RDS during their storage on the road. By looking at the BaA, depletion, exposition of RDS to photo-degradation has been advanced as an explanation (Marquès et al., 2017; Xu et al., 2013). In addition to degradation processes, size-sorting might also explain the lower PAH content in RDS, considering that fine particles bearing PAH might have been washed out by runoff (Aryal et al., 2005), leaving the coarser particles on the road,

diluting PAH content. This differences should thus be considered when using RDS to evaluate urban runoff impact on rivers.

Here, we used radionuclides to predict and identify PAH sources in the Orge River catchment. However, some caution has to be taken, given the reactivity of PAH molecules, and their variations depending on both sources and environmental conditions. The transfer time of particles from urban surfaces to the river appears to be crucial, impacting PAH degradation rate. In the Orge River system, the fast transfer of particles (Froger et al., 2018), could reduce degradation of particulate PAHs in the catchment due to the absence of sediment storage in the channel downstream, and therefore explain the match between modelled TUP and runoff particles. In other context though, the concentration of some PAH may decrease with storage time due to degradation processes (photo-oxidation, biodegradation...), and also, additional exposition to PAH sources like vehicle exhaust fumes could occur for particles stored on urban surfaces (Bomboi and Hernández, 1991; Markiewicz et al., 2017). Moreover, the duration and intensity of rainy events must be considered when modeling contamination behavior, as PAH concentrations in urban runoff tend to increase during rainy event (Blanchard et al., 2001). Nevertheless, the model based on radionuclide measurements to estimate PAH profile of urban particles gave promising results and might be a useful tool for contaminant dynamics and carrier identification. In particular, a similar application of the radionuclide model to another catchment must take into account its context and properties, such as the remobilization of sediments from the river bed or the presence of important point sources of PAHs. Finally, the Orge River catchment characteristics were particularly appropriate to develop this innovative approach of identifying urban sources on river contamination and their spatio-temporal quantification in relation with land-use and hydrology.

1.4. Conclusions

The current research demonstrated first, a persistence of PAH historical contamination in the catchment and a conservation of those compounds though the soil-river continuum, as PAH diagnostic ratio and PAH correlations showed identical signatures for current Orge River SPM, Seine River basin soils and historical sediments from the Seine River. Atmospheric particles appeared to present another signature indicating a different PAH source and pattern for those samples. Finally, the combination of PAH signature with sediment fingerprinting approach

using radionuclides to model PAH concentrations of particles transferred to the river from urban surfaces gave promising results, pointing runoff particles as the main PAH source in urban area. This model also underlined discrepancies between road deposited sediments collected on the road and runoff particles collected from stormsewers showing the need to consider these potential differences when assessing PAH sources in urban catchment.

CHAPITRE 7

Bilan des sources et transferts d'éléments traces et de HAP dans le bassin de l'Orge : Synthèse, conclusions et perspectives

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser les conclusions et interprétations faites sur les variations temporelles et spatiales des transferts d'ET et de HAP, afin de mettre en exergue les similitudes et les différences observées entre ces deux familles de contaminants concernant leurs sources, mais aussi leurs dynamiques et leurs bilans à l'échelle du bassin. Des schémas sont proposés pour faciliter, par exemple, l'appréhension des ordres de grandeur des différents flux.

Ensuite, les conclusions majeures de ce travail seront résumées ainsi que les implications qui en découlent telles que l'importance de la maîtrise du ruissellement pluvial, particulièrement durant les périodes de pluie faibles mais fréquentes et non plus uniquement des périodes de crue. L'implication de ces résultats en terme de gestion du bassin sera abordée. Enfin, des perspectives de travaux sont proposées.

1. Comparaison des dynamiques et des sources d'éléments traces et d'HAPs

1.1. Dynamique sédimentaire

La mesure des radionucléides (^7Be , $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, ^{137}Cs) sur les matières en suspension, ainsi que sur les sources potentielles de particules (poussières de route, sol agricole) a permis de définir la dynamique des particules (utilisation de ^7Be et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$), et leur origine (^{137}Cs) dans le bassin versant de l'Orge (cf Chapitre 3, section 3.1).

En ce qui concerne la dynamique des particules (Figure 7 - 1), deux groupes ont ainsi pu être mis en évidence ; l'un correspondant à des périodes de débit stable, c'est-à-dire aux campagnes ayant eu lieu entre deux épisodes de crue (i.e. étiage et moyennes eaux), le second correspondant aux périodes de crue. Les mesures de radionucléides ont également permis d'identifier la source de particules provenant des zones urbaines comme étant les « road deposited sediments » (RDS), particules fortement marquées en radionucléides, et les sols agricoles comme la source de MES en amont.

Lors des périodes de débit stable (Figure 7 - 1A), les mesures de radionucléides (^7Be , $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) ont permis d'observer un phénomène de transfert rapide des particules provenant de la zone urbanisée en aval, alors qu'en amont, le transport des sédiments est très lent comme le montrent les temps de résidence. A l'exutoire, 50 % des particules transitant à Viry étaient des particules « récentes », c'est-à-dire récemment marquées par la pluie (i.e. riches en ^7Be et $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) donc récemment mobilisées, issues des zones urbaines. Cet apport urbain est proportionnel au débit puisque lors des périodes d'étiage, on observe une proportion moindre de particules récentes (i.e. ~25%), liée à une plus faible pluviométrie générant peu de ruissellement urbain. En période de moyennes eaux, témoignant d'une pluviométrie régulière et abondante, les apports de particules récentes provenant de la zone urbaine ont atteint 60 %.

Durant les crues (Figure 7 - 1B), l'augmentation significative du débit entraîne un transport accéléré des particules issues de l'amont du bassin versant, et également une érosion des sols en amont, notamment au niveau des zones de travaux (i.e. Egly et Yvette). L'apport de particules par le ruissellement dans la zone urbaine dense est, lui, plus faible (i.e. 25% seulement), ce qui montre une dilution des apports urbains par le flux de particules issues de l'amont lors des crues.

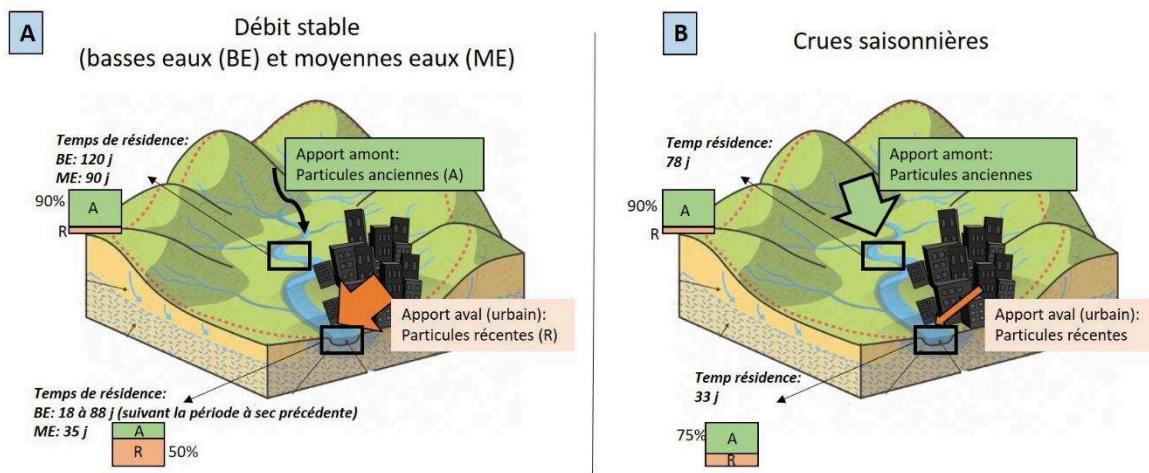


Figure 7 - 1 : Bilan de la dynamique temporelle du transfert des particules au sein du bassin, lors des périodes de débit stable (A) et des crues saisonnières (B).

1.2. Dynamique des contaminants

La dynamique de la contamination, et notamment l'impact de la zone urbaine en tant que source de contaminants et zone de transfert vers la rivière, a été étudiée grâce aux mesures de géochimie élémentaire. Les conclusions tirées des bilans de flux saisonniers (i.e. étiage, moyennes eaux, crues) pour les différents types de contaminants (ET et HAP) ainsi que pour les éléments majeurs sont résumés dans la Figure 7 - 2.

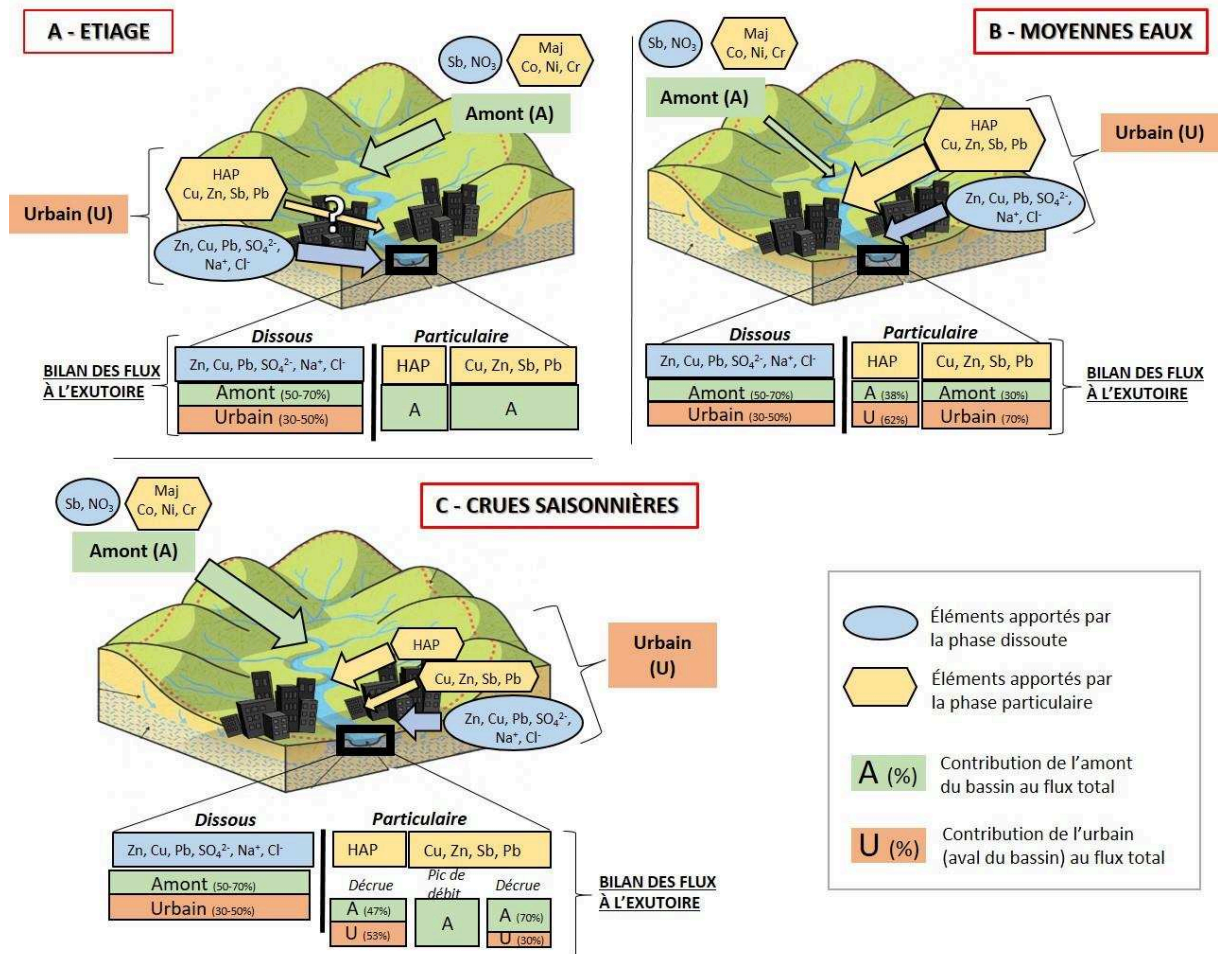


Figure 7 - 2 : Bilans des flux d'éléments (majeurs, traces et HAP) dans les phases particulaire et dissoute et contributions respectives de l'amont et de la zone urbaine en aval au flux total en fonction du régime hydrologique (A : période d'étiage ; B : moyennes eaux ; C : crues saisonnières)

Tout d'abord, les bilans de flux saisonniers de matière sous forme dissoute ont mis en évidence uniquement un apport de certains éléments majeurs (SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^-) et traces (Cu, Zn et Pb) par la zone urbaine, tandis qu'aucun apport de HAP dissous par l'urbain n'a été mis en évidence (cf Chapitre 5). Ces apports d'ET et d'éléments majeurs dans le dissous par la zone urbaine contribuent au flux total à hauteur de 30 à 50 %, avec des variations temporelles liées aux

sources. En effet, l'apport urbain de SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- maximal en période d'étiage, ainsi que les variations importantes des flux de Zn dissous entre les campagnes ont suggéré la présence de sources ponctuelles comme des rejets d'eaux usées (Le Pape et al., 2014, 2013), tandis que la stabilité de la contribution de la zone urbaine en Cu et Pb dissous au flux total démontre des sources plus diffuses pour ces éléments. Les faibles concentrations de HAP en sortie de buse de rejets à Egly suggèrent une contribution minoritaire des eaux usées au flux de HAP apportés par la zone urbaine.

Plusieurs similitudes ont pu être observées entre la dynamique des HAP et les ET urbains (Cu, Zn, Sb et Pb) associés aux particules. Ainsi, pendant les périodes de basses eaux (Figure 7 - 2A), les deux familles de contaminants particulaires sont majoritairement apportées par l'amont du bassin, les flux estimés en amont étant équivalents aux flux à l'exutoire. La contribution significative de l'amont s'explique par la teneur en MES supérieure en amont (34 mg.L^{-1} à Dourdan) comparé à l'aval (7 mg.L^{-1} à Viry), suggérant également une sédimentation des particules lors de leur transport le long de l'Orge. Cependant, les mesures de radionucléides ont mis en évidence l'existence d'un apport de particules urbaines (cf Chapitre 3, section 3.1), mais celui-ci s'avère donc minime en termes de flux de contaminants en période de faible débit (i.e. faible pluviométrie).

Durant les périodes de moyennes eaux (Figure 7 - 2B), représentatives des périodes de pluies fréquentes, les dynamiques des HAP et ET sont également identiques, avec un apport très clair de contaminants provenant de la zone urbaine en aval, à hauteur de 62 % du flux total exporté pour les HAP et 70 % pour les ET. Cet apport de contaminants particulaires par la zone aval est en accord avec les conclusions sur les flux de particules, montrant l'apport le plus important de particules « récentes » lors des campagnes de moyennes eaux, contribuant à hauteur de 60 % à la signature en radionucléides de la rivière.

Enfin, lors des périodes de crue (Figure 7 - 2B), deux phases ont pu être distinguées pour les ET, avec un flux provenant majoritairement de l'amont lors du pic de crue, suivi, au moment de la décrue, d'un apport d'ET provenant de la zone urbaine en aval, jusqu'à 30 %. Cet apport provenant de l'aval, lors de la décrue, a également été observé pour les HAP (53 %). Cette évolution des flux se rapproche des conclusions sur la dynamique des particules observée grâce aux radionucléides, montrant un apport de particules provenant de l'amont durant le pic de crue, avec une faible contribution de particules récentes en aval (27 %). Lors de la décrue, cet apport de particules récentes issues du ruissellement urbain augmente (45 %). Cependant, les

lessivages des réseaux d'assainissement en début de crue mériteraient d'être quantifiés dans le bassin afin d'évaluer leur contribution aux flux de contaminants.

Ces conclusions apportent donc une meilleure connaissance de l'évolution des apports de contaminants en fonction du régime hydrologique. Ainsi, les bassins ruraux sont très impactés par des crues saisonnières et des événements pluvieux intenses résultant en un flux de contaminants important (Mouhri et al., 2008; Ollivier et al., 2011). En milieu urbain, la contamination chronique des cours d'eau est la plus significative durant les périodes de pluviométrie faible mais fréquente, entraînant un ruissellement continu apportant jusqu'à 70 % de la contamination. Pour les milieux urbains en contexte climatique tempéré, il est bien sûr nécessaire de gérer les événements pluvieux exceptionnels comme la crue de juin 2016 (Le Gall et al., 2018), mais aussi, et surtout, il est nécessaire de prendre en compte les périodes hivernales de pluies fréquentes dans l'élaboration des stratégies visant l'amélioration de la qualité d'un cours d'eau. Enfin, les incertitudes sur les flux de contaminants particuliers ont été estimées en se basant uniquement sur les variations de concentrations en HAP et ET dans les MES pour les 3 données de chaque campagne. Pour être exact, il aurait fallu également propager la variabilité des taux de MES. Néanmoins, une valeur extrême était souvent présente parmi les 4 mesures de concentrations en MES effectuées pour chaque campagne, probablement due à des conditions de prélèvement ponctuellement perturbées, engendrant alors des incertitudes de flux supérieures aux flux eux-mêmes. Une évaluation plus robuste de la variabilité temporelle du taux de MES, et donc a fortiori des flux de contaminants exportés, nécessiterait donc des mesures plus fréquentes de la concentration en MES pour chaque campagne.

1.3. Sources de contamination

La similitude entre la dynamique des HAP et des ET d'une part, et la dynamique des particules d'autre part, indique que les particules apportées par le ruissellement urbain sont les particules porteuses des contaminants (Gasperi et al., 2010; Van Metre and Mahler, 2003).

Pour les HAP, cette hypothèse a pu être vérifiée grâce à la relation fluoranthène versus chrysène des MES de l'Orge, indiquant des particules de ruissellement urbain comme source majeure des HAP particuliers en aval (cf Chapitre 6). Néanmoins, des différences de composition de HAP entre les RDS collectés sur la route et les particules provenant directement des eaux de ruissellement ont été mises en évidence. Ces disparités pourraient s'expliquer par la sensibilité des HAP présents dans les RDS à la photo-dégradation lors de leur exposition sur la route, mais

également par un phénomène de tri granulométrique lors du ruissellement, résultant en une différence de composition entre les RDS et les particules collectées dans les eaux de ruissellement (i.e. réellement transférées à la rivière). Cette dernière hypothèse est supportée par Aryal et al. (2005) qui a montré l'enrichissement en HAP de la fraction fine des particules de ruissellement, mais elle reste à confirmer dans le cas de l'Orge. Enfin, la forte similitude entre les signatures de HAP historiques dans les sédiments de la Seine et les HAP mesurés dans l'Orge suggère une origine historique des HAP dans le bassin. Néanmoins, si la source historique est relativement homogène en Europe, comme le suggère la littérature (Fernández et al., 2000; Lorgeoux et al., 2016a), comment expliquer l'augmentation des concentrations en HAP dans les MES d'amont en aval ? Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées. La première concerne la proximité de sources supplémentaires en milieu urbain, comme le trafic routier, dont l'apport en HAP n'impacterait pas significativement la signature historique observée mais augmenterait les concentrations des particules transférées. On peut également se demander, au vu de l'histoire du bassin (cf Chapitre 2), si l'apport de HAP durant la fin du 19^{ème} et le 20^{ème} siècle n'aurait pas été plus important en aval du bassin, plus peuplé que la zone aval à ces périodes, créant un stock historique plus important dans ce secteur et donc une contamination supplémentaire. Enfin, l'interaction des HAP avec les particules de sol, et notamment la MO et les micro-organismes, pose également la question de savoir si dans un contexte de forte modification des sols en milieu urbain (aménagement, remblais...), les HAP particuliers ne seraient pas plus extractibles, en conséquence de la diminution conjointe de la MO et de la biodiversité des sols, en comparaison avec ces mêmes paramètres dans les sols agricoles.

Pour les ET, l'isotopie du plomb a permis de mettre en évidence une correspondance entre la signature des MES à Viry et les RDS, confirmant les RDS comme particules porteuses du Pb transférées dans la rivière. L'application aux données d'ET du modèle de transfert, obtenu avec les radionucléides, a permis de démontrer la validité des RDS comme particules porteuses du Zn, Cu et Sb, avec néanmoins des teneurs surestimées en Cu et Sb comparées aux apports réels à la rivière. Cette surrestimation serait liée à une forte contamination des RDS en Sb et Cu provenant du trafic routier, compte tenu de la présence de ces deux éléments notamment dans les plaquettes de freins (Hjortenkrans et al., 2007). Cette hypothèse est de plus supportée par les variations importantes des concentrations en Sb (de 6 à 30 mg.kg⁻¹) entre les échantillons de poussières de chaussée collectés à un même endroit, suggérant une source locale et ponctuelle pour cet élément.

Enfin, la comparaison des RDS de l'Orge avec les signatures de RDS provenant d'autres régions du monde corrobore l'hypothèse d'une contamination historique globale des zones urbaines en Pb par les mêmes sources (cf Chapitre 3). Ces sources ont engendré une signature « mondiale » en Pb de l'urbain, observé dans les RDS, avec des contributions de la signature historique du Pb de l'essence comparable pour des mégapoles européennes.

Les résultats de cette étude montrent donc la rémanence des contaminations en HAP et Pb, dont les rejets historiques sont encore visibles aujourd'hui à travers les signatures actuelles des particules de l'Orge. Les mélanges de sources historiques et contemporaines dans le cas du Pb ont fait émerger une nouvelle signature caractéristique du milieu urbain, tandis que la contamination en HAP historique prévaut dans les MES de l'Orge. L'émergence de la contamination en Sb, typique de la zone urbaine et liée au trafic routier, montre l'importance de considérer cet élément dans les études actuelles et l'urgence de statuer sur sa dangerosité, notamment compte tenu de ses caractéristiques le rapprochant de l'arsenic (Gebel, 1997). Enfin, les sources de Zn et Cu sont principalement des sources contemporaines résultant probablement de leur large utilisation (automobile, bâtiment, pesticides...), n'excluant pas la contribution de sources plus historiques (toitures...).

1.4. Stock dans les sols : source ou puit de contaminants ?

Que ce soit pour les HAP ou les ET, une accumulation de ces éléments apportés par la voie atmosphérique a été constatée lors des bilans de flux, excepté pour le Sb, pour lequel l'export annuel est supérieur à l'apport atmosphérique. Néanmoins, cette accumulation s'avère, pour les deux familles de contaminants (i.e. HAP et ET, excepté Sb), très faible par rapport au stock contenu dans les sols du bassin, estimé à partir de données de la littérature et de quelques sols du bassin pour les ET. Cela suggère donc un stock important de contaminants dans le bassin, stock susceptible d'être mobilisé. Néanmoins, si les HAP stockés dans les sols sont majoritairement d'origine anthropique (Fernández et al., 2000; Gateuille et al., 2014a), une grande partie du stock d'ET dans les sols du bassin est, lui, d'origine géogénique. En effet, seuls certains sols s'avèrent extrêmement contaminés par des sources locales. Les résultats ont ainsi montré une origine historique pour les HAP et le Pb et des sources semblant plus contemporaines pour Sb, Cu et Zn.

Si l'origine des contaminants varie au sein d'une même famille, leur transfert est globalement contrôlé par la dynamique des particules, et en particulier par le ruissellement urbain, dont la

contribution au flux exporté à l'exutoire est maximale durant les périodes de précipitations continues, et non durant les épisodes orageux. Les deux types de contaminant sont ainsi apportés par les mêmes particules.

A partir de ces observations, on peut donc établir un modèle conceptuel de la dynamique de la contamination au sein du bassin versant de l'Orge (Figure 7 - 3).

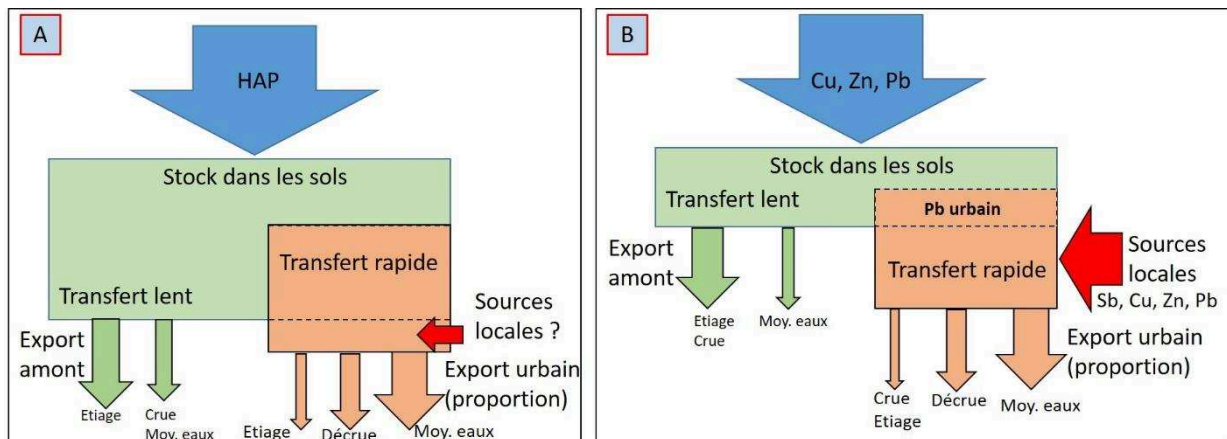


Figure 7 - 3 : Modèle conceptuel de la contamination en HAP (A) et en ET (B) du bassin versant de l'Orge : apports atmosphérique en bleu, stock dans les sols et boîte « lente » de transfert des contaminants en vert, boîte de transfert « rapide » en orange

Les apports atmosphériques d'HAP sont supérieurs d'un facteur 8 au flux exporté par la rivière (cf Chapitre 5), mais ils sont néanmoins inférieurs au stock dans les sols, principale source de HAP dans la rivière (Figure 7 - 3a). Des sources locales sont également susceptibles d'alimenter le stock de HAP disponible dans la zone urbaine, mais elles sont minoritaires, comparées au stock déjà présent dans le bassin. L'export des HAP vers la rivière est ainsi largement contrôlé par le transfert des particules, dont l'apport en amont contribue au flux total majoritairement en période d'étiage et de crue, tandis que l'apport en aval est lui significatif surtout en période de moyennes eaux.

Comme pour les HAP, les apports atmosphériques d'ET (Cu, Zn, Sb, Pb) sont significatifs, mais faibles comparés au stock dans les sols (Figure 7 - 3b). Néanmoins, contrairement aux HAP, les sources locales contemporaines sont majoritaires pour ces éléments en milieu urbain. Aussi, si comme pour les HAP, le transfert des contaminants inorganiques est contrôlé par la

dynamique des particules, les sources productrices de ces ET conditionnent la quantité de contaminants transférée.

2. Les rapports de flux spécifiques : un outil de diagnostic de la pression anthropique sur les bassins versants

A partir des données de flux de MES et de contaminants, un rapport de flux spécifiques d'ET et d'HAP a pu être établi (Chapitre 4, section 4 et Chapitre 5, section 1.3.3). Ce rapport s'est avéré un excellent outil de comparaison de bassins versants de tailles et de typologie différentes, prenant en compte à la fois les flux de contaminants et les exports de matière afin de pouvoir mesurer l'impact anthropique sur ces bassins. Ce rapport a clairement permis de distinguer les bassins versants urbains, dont celui de l'Orge fait partie, des bassins versants ruraux et forestiers. La similarité des rapports entre le bassin de l'Orge et les eaux de ruissellement ont mis en évidence l'impact de ruissellement des eaux de pluie sur la contamination en HAP dans le bassin versant.

Ce rapport est ainsi un moyen d'évaluer l'état général du bassin, et de différencier les cours d'eaux pouvant être influencés par des événements ponctuels (rejets industriels, remobilisation de sédiments en période de crue intense) de ceux subissant une pression anthropique constante (ruissellement urbain continu, mauvais branchement causant des rejets d'eaux usées non traitées). Ainsi, les événements ponctuels peuvent impacter significativement les concentrations en contaminants particuliers, mais cela uniquement pendant une période restreinte, ce qui résulterait, annuellement, en un rapport de flux spécifiques relativement bas. A l'inverse, un bassin impacté continuellement par le ruissellement urbain pourrait ainsi présenter des niveaux de contamination plus élevés que le fond géochimique mais inférieurs aux valeurs observées pour un événement ponctuel. A l'échelle d'une année, le rapport de flux spécifiques du bassin subissant une pollution constante sera plus important, témoignant d'un impact anthropique plus fort. C'est donc un indicateur intégratif puissant, permettant de prendre en compte les variations de l'hydrologie durant une année ainsi que le fonctionnement sédimentaire du bassin.

3. Implications pour la gestion du bassin

Cette étude a permis de quantifier l'impact et la variabilité du ruissellement urbain sur la qualité du cours d'eau. La gestion de la contamination en HAP doit ainsi passer par une gestion de l'érosion des sols agricoles en amont (e.g., agroforesterie et bandes enherbées), et par une gestion des eaux pluviales en aval (aménagement des berges, décanteurs), puisque les apports historiques ont résulté en un stock énorme de contaminants, qui ne peut être supprimé à l'heure actuelle et ne pourra sûrement jamais l'être. Dans le cas des HAP donc, seul le transfert de la contamination peut être limité et donc semble le seul levier d'action.

Dans le cas des ET, le ruissellement urbain est également un facteur essentiel de la contamination du cours d'eau, avec néanmoins une contribution importante des sources locales de contamination par voie atmosphérique provenant du trafic routier, notamment pour le Sb. La gestion de la contamination en ET nécessite donc des actions concernant à la fois les sources (trafic routier, pesticides...) et les transferts de particules via le ruissellement sur les surfaces urbaines, principalement en période de pluies fréquentes (période hivernale).

En termes d'aménagement, la collecte des eaux de ruissellement doit donc s'accompagner d'un traitement avant rejet afin de piéger les particules transitant et de d'empêcher leur transfert à la rivière. L'aménagement des berges, et en particulier leur végétalisation, notamment sur la partie aval du bassin, permettrait de piéger d'éventuels apports directs par ruissellement. De manière générale, l'établissement d'un réseau séparatif soulage les stations d'épuration et évite les surverses fréquentes. Cependant la dégradation de la qualité chimique des milieux aquatiques par des eaux de ruissellement non traitées est significative (Ellis and Butler, 2015).

4. Perspectives

Plusieurs niveaux de perspectives peuvent être proposés pour ce travail. Premièrement, l'application du modèle utilisant les radionucléides aux données de HAP permettrait d'estimer la proportion de HAP exportés par chaque type d'occupation du sol (agricole, forestier, urbain) et de comparer cet export au flux atmosphérique entrant, afin d'observer l'impact de l'imperméabilisation. Ce travail est actuellement en cours de réalisation et n'a donc pas été intégré dans le présent manuscrit. Ensuite, dans le cas des ET, l'intégration de données de flux dissous, ainsi que des échanges avec la phase particulaire (pour Zn et Cu notamment), aux

résultats du modèle radionucléides pourrait améliorer l'exactitude et le réalisme environnemental du modèle en intégrant des aspects de processus.

Ce travail a permis de montrer la complémentarité des approches de traçage utilisant les radionucléides et la géochimie. La réalisation de mesures dans un bassin versant présentant des caractéristiques similaires à celui de l'Orge mais présentant notamment une remobilisation des sédiments de fond plus importante permettrait d'améliorer le modèle d'estimation des flux basé sur les radionucléides et, à long terme, d'en faire un modèle applicable à de nombreux bassins.

Enfin, l'une des perspectives principales concerne les eaux de ruissellement. A nouveau, l'application conjointe des mesures des radionucléides, en particulier le ^7Be , et des mesures géochimiques en sortie de collecteur de particules permettrait, à l'échelle d'un évènement pluvieux, de quantifier (1) les apports réels provenant de la remobilisation des sédiments dans le réseau, (2) ceux provenant des routes « proches » et (3) le bruit de fond urbain combinant une multitude de sources. Cette nouvelle étude pourrait s'appuyer sur des méthodes de traçage non conventionnelles comme les isotopes du Sb (Wen et al., 2018) et du Cu (Petit et al., 2013), la quantification des Terres Rares (Kulaksız and Bau, 2013) et les oxy et nitro-HAP (Lundstedt et al., 2007), pour tracer les particules impactées par le trafic routier, et d'autres plus conventionnelles comme le Pb (concentration et isotopie) pour le bruit de fond urbain. Ces approches nécessitent en amont un travail de détermination de la variabilité des signatures des sources en contexte urbain.

Un focus sur le devenir du Sb, contaminant émergent, pourrait faire intervenir des mesures isotopiques et de spéciation dans des échantillons de RDS, de particules en sortie de collecteur de pluie et dans la rivière, pour évaluer l'évolution de ce contaminant lors de son transfert à la rivière. Des essais d'incubation de particules urbaines en laboratoire, avec des mesures d'isotopie du Sb (et du Cu), de spéciation solide ainsi que des tests de biodisponibilité et bioaccessibilité, pourraient aider à comprendre le devenir de ce contaminant dans l'environnement et sa toxicité potentielle pour les organismes afin de pouvoir donner des outils pour évaluer sa dangerosité et des arguments sur la nécessité de le retirer des processus industriels (automobile, plastique...).

Références

- Achten, C., Cheng, S., Straub, K.L., Hofmann, T., 2011. The lack of microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal-rich soils. *Environ. Pollut.* 159, 623–629. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.035>
- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.* 30, 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.004>
- Adamiec, E., Jarosz-Krzemińska, E., Wieszała, R., 2016. Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts. *Environ. Monit. Assess.* 188, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5377-1>
- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals.
- Agarwal, T., Bucheli, T.D., 2011. Is black carbon a better predictor of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in soils than total organic carbon? *Environ. Pollut.* 159, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.016>
- Agbenin, J.O., Felix-Henningsen, P., 2001. The status and dynamics of some trace elements in a savanna soil under long-term cultivation. *Sci. Total Environ.* 277, 57–68. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00859-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00859-7)
- Al-Chalabi, A.S., Hawker, D., 1996. Retention and exchange behaviour of vehicular lead in street dusts from major roads. *Sci. Total Environ.* 187, 105–119. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05131-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05131-5)
- Alam, M.S., Delgado-Saborit, J.M., Stark, C., Harrison, R.M., 2013. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmos. Environ.* 77, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.068>
- Ambani, A.E., Annegarn, H., 2015. A reduction in mining and industrial effluents in the Blesbokspruit Ramsar Wetland, South Africa: Has the quality of the surface water in the wetland improved? *Water SA* 41, 648–659. <https://doi.org/10.4314/wsa.v41i5.8>
- Amundson, R., Richter, D.D., Humphreys, G.S., Jobbágy, E.G., Gaillardet, J., 2007. Coupling between biota and earth materials in the critical zone. *Elements* 3, 327–332. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.327>
- Anasonye, F., Tammeorg, P., Parshintsev, J., Riekkola, M.-L., Tuomela, M., 2018. Role of Biochar and Fungi on PAH Sorption to Soil Rich in Organic Matter. *Water, Air, Soil Pollut.* 229, 49. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3708-2>
- Anyanwu, I.N., Semple, K.T., 2015. Fate and behaviour of nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environ. Technol. Innov.* 3, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.02.006>
- Argiriadis, E., Rada, E.C., Vecchiato, M., Zambon, S., Ionescu, G., Schiavon, M., Ragazzi, M., Gambaro, A., 2014. Assessing the influence of local sources on POPs in atmospheric depositions and sediments near Trento (Italy). *Atmos. Environ.* 98, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.035>
- Aryal, R.K., Furumai, H., Nakajima, F., Boller, M., 2005. Dynamic behavior of fractional suspended solids and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in highway runoff. *Water Res.* 39, 5126–5134. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.045>
- Audry, S., Schafer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochemistry* 19, 769–786. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.002>

- Ayrault, S., Le Pape, P., Evrard, O., Priadi, C.R., Quantin, C., Bonté, P., Roy-Barman, M., 2014. Remanence of lead pollution in an urban river system: A multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 4134–4148. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2240-6>
- Ayrault, S., Priadi, C.R., Evrard, O., Lefèvre, I., Bonté, P., 2010. Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. *J. Environ. Monit.* 12, 2177–85. <https://doi.org/10.1039/c0em00153h>
- Ayrault, S., Priadi, C.R., Pape, P. Le, Bonté, P., 2013. Occurrence, Sources and Pathways of Antimony and Silver in an Urban Catchment, in: Rauch, S., Morrison, G., Norra, S., Schleicher, N. (Eds.), *Urban Environment*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 425–435.
- Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere* 87, 902–910. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043>
- Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.-L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci. Total Environ.* 308, 247–256. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00678-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00678-2)
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., 2005. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Sci. Total Environ.* 337, 223–239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.020>
- Baborowski, M., Büttner, O., Morgenstern, P., Jancke, T., Westrich, B., 2012. Spatial variability of metal pollution in groyne fields of the Middle Elbe - Implications for sediment monitoring. *Environ. Pollut.* 167, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.046>
- Baborowski, M., Einax, J.W., 2016. Flood-event based metal distribution patterns in water as approach for source apportionment of pollution on catchment scale: Examples from the River Elbe. *J. Hydrol.* 535, 429–437. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.01.077>
- Baboshin, M.A., Golovleva, L.A., 2012. Aerobic bacterial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and its kinetic aspects. *Microbiology* 81, 639–650. <https://doi.org/10.1134/S0026261712060021>
- Bahar, M.M., Ohmori, H., Yamamuro, M., 2008. Relationship between river water quality and land use in a small river basin running through the urbanizing area of Central Japan. *Limnology* 9, 19–26. <https://doi.org/10.1007/s10201-007-0227-z>
- Baken, S., Degryse, F., Verheyen, L., Merckx, R., Smolders, E., 2011. Metal complexation properties of freshwater dissolved organic matter are explained by its aromaticity and by anthropogenic ligands. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2584–2590. <https://doi.org/10.1021/es103532a>
- Bandowe, B.A.M., Fränkl, L., Grosjean, M., Tylmann, W., Mosquera, P. V, Hampel, H., Schneider, T., 2018. A 150-year record of polycyclic aromatic compound (PAC) deposition from high Andean Cajas National Park, southern Ecuador. *Sci. Total Environ.* 621, 1652–1663. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.060>
- Banger, K., Toor, G.S., Chirenje, T., Ma, L., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Miami, Florida. *Soil Sediment Contam.* 19, 231–243. <https://doi.org/10.1080/15320380903548516>
- Bartsch, L. a., Rada, R.G., Sullivan, J.F., 1996. A comparison of solids collected in sediment traps and automated water samplers. *Hydrobiologia* 323, 61–66. <https://doi.org/10.1007/BF00020547>
- Bechet, B., Joimel, S., Jean-Soro, L., Hursthouse, A., Agboola, A., Leitão, T.E., Costa, H., do Rosário Cameira, M., Le Guern, C., Schwartz, C., Lebeau, T., 2018. Spatial variability of trace elements in allotment gardens of four European cities: assessments at city, garden, and plot scale. *J. Soils Sediments* 18, 391–406. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1515-1>
- Belles, A., Mamindy-Pajany, Y., Alary, C., 2016. Simulation of aromatic polycyclic hydrocarbons remobilization from a river sediment using laboratory experiments supported by passive sampling

- techniques. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 2426–2436. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5462-y>
- Bellot, C., 2014. Evolution du fonctionnement sédimentologique et biogéochimique d'un bief de rivière suite à l'effacement d'ouvrages hydrauliques. Pierre et Marie Curie.
- Berg, T., Aas, W., Pacyna, J., Uggerud, H.T., Vadset, M., 2008. Atmospheric trace metal concentrations at Norwegian background sites during 25 years and its relation to European emissions. *Atmos. Environ.* 42, 7494–7501. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.020>
- Berg, T., Røyset, O., Steinnes, E., 1994. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background stations (1989-1990) measured by ICP-MS. *Atmos. Environ.* 28, 3519–3536. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90009-4)
- Bertrand, O., Mondamert, L., Grosbois, C., Dhivert, E., Bourrain, X., Labanowski, J., Desmet, M., 2015. Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France. *Environ. Pollut.* 207, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.028>
- Beyer, A., Wania, F., Gouin, T., Mackay, D., Matthies, M., 2003. Temperature Dependence of the Characteristic Travel Distance. *Environ. Sci. Technol.* 37, 766–771. <https://doi.org/10.1021/es025717w>
- Biache, C., Ghislain, T., Faure, P., Mansuy-Huault, L., 2011. Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution. *J. Hazard. Mater.* 188, 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.102>
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., 2014. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. *J. Hazard. Mater.* 267, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.036>
- Bidleman, T.F., 1988. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 22, 361–367. <https://doi.org/10.1021/es00169a002>
- Blake, W.H., Wallbrink, P.J., Wilkinson, S.N., Humphreys, G.S., Doerr, S.H., Shakesby, R.A., Tomkins, K.M., 2009. Deriving hillslope sediment budgets in wildfire-affected forests using fallout radionuclide tracers. *Geomorphology* 104, 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2008.08.004>
- Blake, W.H., Walling, D.E., He, Q., 1999. Fallout beryllium-7 as a tracer in soil erosion investigations. *Appl. Radiat. Isot.* 51, 599–605. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00086-X](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00086-X)
- Blanchard, M., Teil, M.-J., Ollivon, D., Garban, B., Chestérikoff, C., Chevreuil, M., 2001. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the paris area (FRANCE). *Water Res.* 35, 3679–3687. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00078-1)
- Blanchard, M., Teil, M., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ. Res.* 95, 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.07.003>
- Blanchard, M., Teil, M.J., Guigon, E., Larcher-Tiphagne, K., Ollivon, D., Garban, B., Chevreuil, M., 2007. Persistent toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application. *Sci. Total Environ.* 375, 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.012>
- Blomqvist, S., Larsson, U., Borg, H., 1992. Heavy metal decrease in the sediments of a Baltic bay following tertiary sewage treatment. *Mar. Pollut. Bull.* 24, 258–266. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(92\)90564-M](https://doi.org/10.1016/0025-326X(92)90564-M)
- Błońska, E., Lasota, J., Szuszkiewicz, M., Łukasik, A., Klamerus-Iwan, A., 2016. Assessment of forest soil contamination in Krakow surroundings in relation to the type of stand. *Environ. Earth Sci.* 75, 1205. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6005-7>

- Bogan, B.W., Sullivan, W.R., 2003. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 52, 1717–1726. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00455-7)
- Bomboi, M.T., Hernández, A., 1991. Hydrocarbons in urban runoff: Their contribution to the wastewaters. *Water Res.* 25, 557–565. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90128-D](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90128-D)
- Booth, D.B., Roy, A.H., Smith, B., Capps, K., 2016. Global perspectives on the urban stream syndrome. *J. Freshw. Sci.* 35, 412–420. <https://doi.org/10.1086/684940>.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P. Van, Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., Campbell, K., 2010. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environ. Sci. Technol.* 44, 15–23. <https://doi.org/10.1021/es9026248>
- Botta, F., 2009. Contamination des eaux de surface du bassin versant de l'Orge par les pesticides : étude de la contribution des rejets urbains et des apports agricoles. Université Pierre et Marie Curie.
- Bouchez, M., Banchet, D., Vandecasteele, J.P., 1995. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon by pure strains and by defined strain association: inhibition phenomena cometabolism. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 156–164.
- Bourelleir, P.-H., Berthelin, J., 1998. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion.
- Brändli, R.C., Hartnik, T., Henriksen, T., Cornelissen, G., 2008. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere* 73, 1805–1810. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.034>
- Bressy, A., 2011. Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets de différents modes de gestion à l'amont. Université Pars-Est.
- Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Chebbo, G., 2011. Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff. *Water Sci. Technol.* 63, 671 LP-679.
- Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Saad, M., Leroy, F., Chebbo, G., 2012. Towards the determination of an optimal scale for stormwater quality management: Micropollutants in a small residential catchment. *Water Res.* 46, 6799–6810. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.017>
- Brimo, K., Ouvrard, S., Houot, S., Lafolie, F., Garnier, P., 2018. Modelling the fate of PAH added with composts in amended soil according to the origin of the exogenous organic matter. *Sci. Total Environ.* 616–617, 658–668. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.269>
- Brown, G.E., Foster, A.L., Ostergren, J.D., 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3388–3395. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3388>
- Brown, J.N., Peake, B.M., 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Sci. Total Environ.* 359, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.05.016>
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85–97. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00028-5)
- Butler, J.D., Crossley, P., 1981. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. *Atmos. Environ.* 15, 91–94. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90129-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90129-3)
- Cabrerizo, A., Tejado, P., Dachs, J., Benayas, J., 2016. Anthropogenic and biogenic hydrocarbons in soils and vegetation from the South Shetland Islands (Antarctica). *Sci. Total Environ.* 569–570, 1500–1509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.240>
- Cachada, A., Pato, P., Rocha-Santos, T., da Silva, E.F., Duarte, A.C., 2012. Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. *Sci. Total Environ.* 430, 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.075>

- Cachada, A., Pereira, M.E., Ferreira da Silva, E., Duarte, A.C., 2012. Sources of potentially toxic elements and organic pollutants in an urban area subjected to an industrial impact. *Environ. Monit. Assess.* 184, 15–32. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1943-8>
- Cai, M., Lin, Y., Chen, M., Yang, W., Du, H., Xu, Y., Cheng, S., Xu, F., Hong, J., Chen, M., Ke, H., 2017. Improved source apportionment of PAHs and Pb by integrating Pb stable isotopes and positive matrix factorization application (PAHs): A historical record case study from the northern South China Sea. *Sci. Total Environ.* 609, 577–586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.190>
- Cal-Prieto, M.J., Carlosena, A., Andrade, J.M., Martínez, M.L., Muniategui, S., López-Mahía, P., Prada, D., 2001. Antimony as a tracer of the anthropogenic influence on soils and estuarine sediments. *Water, Air, Soil Pollut.* 129, 333–348. <https://doi.org/10.1023/A:1010360518054>
- Calabrese, S., Aiuppa, A., Allard, P., Bagnato, E., Bellomo, S., Brusca, L., D’Alessandro, W., Parello, F., 2011. Atmospheric sources and sinks of volcanogenic elements in a basaltic volcano (Etna, Italy). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7401–7425. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.09.040>
- Carignan, J., Libourel, G., Cloquet, C., Le Forestier, L., 2005. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: Implications for atmospheric lead source tracing. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2018–2024. <https://doi.org/10.1021/es048693x>
- Carling, G.T.G.T., Tingey, D.G.D.G., Fernandez, D.P., Nelson, S.T.S.T., Aanderud, Z.T.Z.T., Goodsell, T.H.T.H., Chapman, T.R.T.R., Fernandex, D.P., Nelson, S.T.S.T., Aanderud, Z.T.Z.T., Goodsell, T.H.T.H., Chapman, T.R.T.R., 2015. Evaluating natural and anthropogenic trace element inputs along a mountain to urban gradient in the Provo River, Utah, USA. *Appl. Geochemistry* 63, in review. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.10.005>
- Cébron, A., Faure, P., Lorgeoux, C., Ouvrard, S., Leyval, C., 2013a. Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environ. Pollut.* 177, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.043>
- Cébron, A., Faure, P., Lorgeoux, C., Ouvrard, S., Leyval, C., 2013b. Experimental increase in availability of a PAH complex organic contamination from an aged contaminated soil: Consequences on biodegradation. *Environ. Pollut.* 177, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.01.043>
- Cetin, B., Ozturk, F., Keles, M., Yurdakul, S., 2017. PAHs and PCBs in an Eastern Mediterranean megacity, Istanbul: Their spatial and temporal distributions, air-soil exchange and toxicological effects. *Environ. Pollut.* 220, 1322–1332. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.002>
- Chalmers, A.T., Van Metre, P.C., Callender, E., 2007. The chemical response of particle-associated contaminants in aquatic sediments to urbanization in New England, U.S.A. *J. Contam. Hydrol.* 91, 4–25. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2006.08.007>
- Chang, B., Shiung, L., Yuan, S., 2002. Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *Chemosphere* 48, 717–724. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00151-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00151-0)
- Charriau, A., Bodineau, L., Ouddane, B., Fischer, J.-C., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment. *J. Environ. Monit.* 11, 1086. <https://doi.org/10.1039/b819928k>
- Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P., Huon, S., 2009. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4060–4076. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2009.04.017>
- Chen, P., Li, C., Kang, S., Yan, F., Zhang, Q., Ji, Z., Tripathee, L., Rupakheti, D., Rupakheti, M., Qu, B., Sillanpää, M., 2016. Source apportionment of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Lumbini, Nepal by using the positive matrix factorization receptor model. *Atmos. Res.* 182, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.07.011>

- Chester, R., Stoner, J.H., 1973. Pb in Particulates from the Lower Atmosphere of the Eastern Atlantic. *Nature* 245, 27–28. <https://doi.org/10.1038/245027b0>
- Chin, A., 2006. Urban transformation of river landscapes in a global context. *Geomorphology* 79, 460–487. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.06.033>
- Chorover, J., Kretzschmar, R., Garcia-Pichel, F., Sparks, D.L., 2007. Soil Biogeochemical Processes within the Critical Zone. *Elements* 3, 321–326. <https://doi.org/10.2113/gselements.3.5.321>
- Chung, N., Alexander, M., 2002. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere* 48, 109–115. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00045-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00045-0)
- Clément, N., Muresan, B., Hedde, M., François, D., 2015. PAH dynamics in roadside environments: Influence on the consistency of diagnostic ratio values and ecosystem contamination assessments. *Sci. Total Environ.* 538, 997–1009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.072>
- Clément, N., Muresan, B., Hedde, M., François, D., 2015. Assessment of palladium footprint from road traffic in two highway environments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 20019–20031. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5241-9>
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006a. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmos. Environ.* 40, 574–587. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.073>
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006b. Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in an Urban / Periurban Area of Northeastern France. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6594–6600. <https://doi.org/10.1021/es0609654>
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2525–2530. <https://doi.org/10.1021/es052232+>
- Cloquet, C., Estrade, N., Carignan, J., 2015. Ten years of elemental atmospheric metal fallout and Pb isotopic composition monitoring using lichens in northeastern France. *Comptes Rendus Geosci.* 347, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.04.003>
- Clozel, B., Ruban, V., Durand, C., Conil, P., 2006. Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Appl. Geochemistry* 21, 1781–1798. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.017>
- Colin, F., 2000. Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés.
- Collett, R.S., Oduyemi, K., Lill, D.E., 1998. An investigation of environmental levels of cadmium and lead in airborne matter and surface soils within the locality of a municipal waste incinerator. *Sci. Total Environ.* 209, 157–167. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00308-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00308-2)
- Collins, A., Walling, D., 2002. Selecting fingerprint properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins. *J. Hydrol.* 261, 218–244. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00011-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00011-2)
- Collins, A.L., Walling, D.E., Leeks, G.J.L., 1997. Source type ascription for fluvial suspended sediment based on a quantitative composite fingerprinting technique. *Catena* 29, 1–27.
- Conaway, C.H., Draut, A.E., Echols, K.R., Storlazzi, C.D., Ritchie, A., 2013. Episodic Suspended Sediment Transport and Elevated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in a Small, Mountainous River in Coastal California. *River Res. Appl.* 29, 919–932. <https://doi.org/10.1002/rra.2582>
- Conko, K.M., Rice, K.C., Kennedy, M.M., 2004. Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. *Atmos. Environ.* 38, 4025–4033. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.062>

- Connan, O., Maro, D., Hébert, D., Rousard, P., Goujon, R., Letellier, B., Le Cavalier, S., 2013. Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) in a rural wetland site, Marais Vernier, France. *Atmos. Environ.* 67, 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.029>
- Cooper, C.A., Mayer, P.M., Faulkner, B.R., 2014. Effects of road salts on groundwater and surface water dynamics of sodium and chloride in an urban restored stream. *Biogeochemistry* 121, 149–166. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-9968-z>
- Coover, M.P., Sims, R.C., 1987. The Effect of Temperature on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Persistence in an Unacclimated Agricultural Soil. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 4, 69–82. <https://doi.org/10.1089/hwm.1987.4.69>
- Couling, N.R., Towell, M.G., Semple, K.T., 2010. Biodegradation of PAHs in soil: Influence of chemical structure, concentration and multiple amendment. *Environ. Pollut.* 158, 3411–3420. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.07.034>
- Coulon, A., 2015. Caractérisation de la disponibilité environnementale des métaux et de l'origine du plomb dans les sols du bassin versant de l'Orge (Essonne, Ile de France). Rapport de stage Master 2.
- Countway, R.E., Dickhut, R.M., Canuel, E.A., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Org. Geochem.* 34, 209–224. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00162-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00162-6)
- Cypres, R., Bettens, B., 1974. Mécanismes de fragmentation pyrolytique du phénol et des crésols. *Tetrahedron* 30, 1253–1260. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)97298-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)97298-9)
- Da Silva, M., Esposito, E., Moody, J.D., Canhos, V.P., Cerniglia, C.E., 2004. Metabolism of aromatic hydrocarbons by the filamentous fungus *Cyclothyrium* sp. *Chemosphere* 57, 943–952. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.051>
- da Silva, Y.J.A.B., Cantalice, J.R.B., Singh, V.P., do Nascimento, C.W.A., Piscocoy, V.C., Guerra, S.M.S., 2015. Trace element fluxes in sediments of an environmentally impacted river from a coastal zone of Brazil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 14755–14766. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4670-9>
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environ. Health Perspect.*, ACS Symposium Series 107, 907–938. <https://doi.org/10.1021/bk-2001-0791>
- Davies, K.S., Shaw, G., 1993. Fixation of ^{137}Cs by soils and sediments in the Esk Estuary, Cumbria, UK. *Sci. Total Environ.* 132, 71–92. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(93\)90262-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(93)90262-5)
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997–1009. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00561-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00561-0)
- Davis, B.S., Birch, G.F., 2011. Spatial Distribution of Bulk Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Metropolitan Sydney, Australia. *Water, Air, Soil Pollut.* 214, 147–162. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0411-3>
- Delmas, M., Pak, L.T., Cerdan, O., Souchère, V., Le Bissonnais, Y., Couturier, A., Sorel, L., 2012. Erosion and sediment budget across scale: A case study in a catchment of the European loess belt. *J. Hydrol.* 420–421, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.12.008>
- Demircioglu, E., Sofuoglu, A., Odabasi, M., 2011. Particle-phase dry deposition and air–soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *J. Hazard. Mater.* 186, 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.005>
- Deocampo, D.M., Reed, P.J., Kalenuik, A.P., 2012. Road dust lead (Pb) in two neighborhoods of Urban Atlanta, (GA, USA). *Int. J. Environ. Res. Public Health* 9, 2020–2030. <https://doi.org/10.3390/ijerph9062020>

- Ding, X., Wang, X.-M., Xie, Z.-Q., Xiang, C.-H., Mai, B.-X., Sun, L.-G., Zheng, M., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., Pöschl, U., 2007. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification. *Atmos. Environ.* 41, 2061–2072. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.002>
- Dominik, J., Burrus, D., Vernet, J.P., 1987. Transport of the environmental radionuclides in an alpine watershed. *Earth Planet. Sci. Lett.* 84, 165–180. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90083-5](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90083-5)
- Dong, J., Xia, X., Wang, M., Xie, H., Wen, J., Bao, Y., 2016. Effect of recurrent sediment resuspension-deposition events on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments. *J. Hydrol.* 540, 934–946. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.07.009>
- Dong, J., Xia, X., Zhai, Y., 2013. Investigating particle concentration effects of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) sorption on sediment considering the freely dissolved concentrations of PAHs. *J. Soils Sediments* 13, 1469–1477. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0736-9>
- Dong, S., Ochoa Gonzalez, R., Harrison, R.M., Green, D., North, R., Fowler, G., Weiss, D., 2017. Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM10 in London, United Kingdom. *Atmos. Environ.* 165, 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.020>
- Dou, Y., Li, J., Zhao, J., Hu, B., Yang, S., 2013. Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 67, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.11.022>
- Dreyer, A., Radke, M., Turunen, J., Blodau, C., 2005. Long-Term Change of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition to Peatlands of Eastern Canada. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3918–3924. <https://doi.org/10.1021/es0481880>
- Duan, L., Naidu, R., Thavamani, P., Meaklim, J., Megharaj, M., 2015. Managing long-term polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: a risk-based approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 8927–8941. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2270-0>
- Duong, T.T.T., Lee, B.-K., 2011. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *J. Environ. Manage.* 92, 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.010>
- Eichelberger, J.W., Behymer, T.D., Eichelberger, W.L.J.W., 1988. METHOD 525.2 Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillarity column gas chromatography/ mass spectrometry. Revision 2.0.
- El-Mufleh, A., Béchet, B., Grasset, L., Rodier, C., Gaudin, A., Ruban, V., 2011. Distribution of PAH residues in humic and mineral fractions of sediments from stormwater infiltration basins. *J. Soils Sediments* 13, 531–542. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0586-x>
- El Khalil, H., Schwartz, C., El Hamiani, O., Kubiniok, J., Morel, J.L., Boularbah, A., 2013. Distribution of major elements and trace metals as indicators of technosolisation of urban and suburban soils. *J. Soils Sediments* 13, 519–530. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0594-x>
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M., Petit, D., 1986. Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. *Sci. Total Environ.* 54, 61–76. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(86\)90256-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(86)90256-1)
- Ellis, J.B., Butler, D., 2015. Surface water sewer misconnections in England and Wales: Pollution sources and impacts. *Sci. Total Environ.* 526, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.042>
- Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P., Ewald, G., 2004. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. *Chemosphere* 54, 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.026>
- Erel, Y., Veron, A., Halicz, L., 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4495–4505.

[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00353-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00353-0)

- Estebe, A., Mouchel, J.M., Thevenot, D.R., 1998. Urban Runoff impacts on Particulate Metal Concentrations. *Water. Air. Soil Pollut.* 108, 83–50. <https://doi.org/10.1023/A:1005064307862>
- Evans, D., Davies, B.E., 1994. The influence of channel morphology on the chemical partitioning of Pb and Zn in contaminated river sediments. *Appl. Geochemistry* 9, 45–52. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(94\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0883-2927(94)90051-5)
- Evrard, O., Beek, P. Van, Gateuille, D., Pont, V., Lefèvre, I., Lansard, B., Bonté, P., 2012. Evidence of the radioactive fallout in France due to the Fukushima nuclear accident. *J. Environ. Radioact.* 114, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.01.024>
- Evrard, O., Lacey, J.P., Huon, S., Lefèvre, I., Sengtaheuanghoung, O., Ribolzi, O., 2016. Combining multiple fallout radionuclides (¹³⁷Cs, ⁷Be, ²¹⁰Pbxs) to investigate temporal sediment source dynamics in tropical, ephemeral riverine systems. *J. Soils Sediments* 16, 1130–1144. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1316-y>
- Evrard, O., Navratil, O., Ayrault, S., Ahmadi, M., Némery, J., Legout, C., Lefèvre, I., Poirel, A., Bonté, P., Esteves, M., 2011. Combining suspended sediment monitoring and fingerprinting to determine the spatial origin of fine sediment in a mountainous river catchment. *Earth Surf. Process. Landforms* 36, 1072–1089. <https://doi.org/10.1002/esp.2133>
- Evrard, O., Némery, J., Gratiot, N., Duvert, C., Ayrault, S., Lefèvre, I., Poulenard, J., Prat, C., Bonté, P., Esteves, M., 2010. Sediment dynamics during the rainy season in tropical highland catchments of central Mexico using fallout radionuclides. *Geomorphology* 124, 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2010.08.007>
- Fabiatti, G., Biasioli, M., Barberis, R., Ajmone-Marsan, F., 2010. Soil contamination by organic and inorganic pollutants at the regional scale: The case of piedmont, Italy. *J. Soils Sediments* 10, 290–300. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0114-9>
- Fang, R., Li, M., Wang, T.-G., Zhang, L., Shi, S., 2015. Identification and distribution of pyrene, methylpyrenes and their isomers in rock extracts and crude oils. *Org. Geochem.* 83–84, 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.03.003>
- Farmer, J.G., Eades, L.J., Atkins, H., Chamberlain, D.F., 2002. Historical Trends in the Lead Isotopic Composition of Archival Sphagnum Mosses from Scotland (1838–2000). *Environ. Sci. Technol.* 36, 152–157. <https://doi.org/10.1021/es010156e>
- Fasnacht, M.P., Blough, N. V., 2002. Aqueous Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4364–4369. <https://doi.org/10.1021/es025603k>
- Feng, H., Cochran, J.K., Hirschberg, D.J., 1999. Th and ⁷Be as Tracers for the Sources of Particles to the Turbidity Maximum of the Hudson River Estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 49, 629–645. <https://doi.org/10.1006/ecss.1999.0547>
- Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Boireau, A., Tronczynski, J., 1997a. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 857–867. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00063-5)
- Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Boireau, A., Tronczynski, J., 1997b. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 857–867. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00063-5)
- Fernández-Olmo, I., Puente, M., Montecalvo, L., Irabien, A., 2014. Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. *Atmos. Res.* 145–146, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.04.002>
- Fernandez, C., Monna, F., Labanowski, J., Loubet, M., van Oort, F., 2008. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. *Environ. Pollut.* 156, 1083–1091. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.014>

- Fernández, P., Grimalt, J.O., Vilanova, R.M., 2002. Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions of Europe. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1162–1168. <https://doi.org/10.1021/es010190t>
- Fernández, P., Vilanova, R.M., Martínez, C., Appleby, P., Grimalt, J.O., 2000. The Historical Record of Atmospheric Pyrolytic Pollution over Europe Registered in the Sedimentary PAH from Remote Mountain Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1906–1913. <https://doi.org/10.1021/es9912271>
- Filella, M., 2011. Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of data obtained in bulk samples. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.04.002>
- Finlayson-Pitts, B.J., 1997. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. *Science* (80-). 276, 1045–1051. <https://doi.org/10.1126/science.276.5315.1045>
- Fisson, C., Bacq, N., Gilles, B., Boust, D., Budzinski, H., Jean, D., Fontaine, T., Garnier, J., Homer, S., Lacroix, J., Leroy, B., Sansom, S., 2014. Qualité des eaux de l'Estuaire de la Seine - Fascicule 3.2.
- Foan, L., Domercq, M., Bermejo, R., Santamaría, J.M., Simon, V., 2015. Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study. *Chemosphere* 119, 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.071>
- Foti, L., Dubs, F., Gignoux, J., Lata, J.-C.C., Lerch, T.Z., Mathieu, J., Nold, F., Nunan, N., Raynaud, X., Abbadie, L., Barot, S., 2017. Trace element concentrations along a gradient of urban pressure in forest and lawn soils of the Paris region (France). *Sci. Total Environ.* 598, 938–948. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.111>
- Foucher, A., Laceby, P.J., Salvador-blancs, S., Evrard, O., Le, M., Lefèvre, I., Cerdan, O., Rajkumar, V., Desmet, M., 2015. Quantifying the dominant sources of sediment in a drained lowland agricultural catchment: The application of a thorium-based particle size correction in sediment fingerprinting. *Geomorphology* 250, 271–281. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.09.007>
- 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. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 28667–28681. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2892-3>
- Fromon, V., Zuindeau, B., 2000. ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DES COURS D'EAU: Une approche par la méthode des prix hédonistes appliquée à quatre cas d'étude. Cas pratique II: L'Orge.
- Furumai, H., Hijjoka, Y., Nakajima, F., 2001. Modeling and Field Survey of Wash-off Behavior of Suspended Particles from Roofs and Roads, Urban Drainage Modeling. [https://doi.org/10.1061/40583\(275\)23](https://doi.org/10.1061/40583(275)23)
- Gallego, J., Sannier, C., Pennec, A., 2016. Validation of Copernicus Land Monitoring Services and Area Estimation . <https://doi.org/10.1481/icasVII.2016.g42b>
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C., Carignan, R., 2006. Historical Perspective of Industrial Lead Emissions to the Atmosphere from a Canadian Smelter. *Environ. Sci. Technol.* 40, 741–747. <https://doi.org/10.1021/es051326g>
- Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuril, M., Ollivon, D., 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmos. Environ.* 36, 5395–5403. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00414-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00414-4)
- Garban, B., Ollivon, D., Carru, A.M., Chesterikoff, A., 1996. Origin, Retention and Realease of Trace Metals from Sediments of the River Seine. *Water, Air Soil Pollut.* 87, 363–381.
- Gaspéri, J., Ayrault, S., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Labadie, P., Budzinski, H., Blanchard, M., Muresan, B., Caupos, E., Cladière, M., Gateuille, D., Tassin, B., Bordier, L., Teil, M.-J., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuril, M., Moilleron, R., 2018. Contamination of soils by metals and

- organic micropollutants: case study of the Parisian conurbation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23559–23573. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8005-2>
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2009. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Sci. Total Environ.* 407, 2900–2908. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.024>
- Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Sci. Total Environ.* 407, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.015>
- Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2010. Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Water Res.* 44, 5875–5886. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.008>
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Kessoo, M.D., Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., 2018. Contamination des eaux pluviales par les micropolluants : avancées du projet INOGEV. <https://doi.org/hal-01581007>
- Gateuille, D., 2013. Rémanence et transferts des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans le bassin amont de la Seine. Université Pierre et Marie Curie.
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2014a. Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Sci. Total Environ.* 470–471, 608–617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.009>
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2014b. Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments. *Environ. Pollut.* 189, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.029>
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2014c. Combining measurements and modelling to quantify the contribution of atmospheric fallout, local industry and road traffic to PAH stocks in contrasting catchments. *Environ. Pollut.* 189, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.029>
- Gauthier, T.D., Seitz, W.R., Grant, C.L., 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values. *Environ. Sci. Technol.* 21, 243–8. <https://doi.org/10.1021/es00157a003>
- Ge, L., Na, G., Chen, C.-E., Li, J., Ju, M., Wang, Y., Li, K., Zhang, P., Yao, Z., 2016. Aqueous photochemical degradation of hydroxylated PAHs: Kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents. *Sci. Total Environ.* 547, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.143>
- Gebel, T., 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chem. Biol. Interact.* 107, 131–144. [https://doi.org/10.1016/S0009-2797\(97\)00087-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2797(97)00087-2)
- Gellis, A.C., Fuller, C.C., Van Metre, P.C., 2017. Sources and ages of fine-grained sediment to streams using fallout radionuclides in the Midwestern United States. *J. Environ. Manage.* 194, 73–85. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.018>
- Gevao, B., Hamilton-Taylor, J., Jones, K.C., 1998. Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK. *Environ. Pollut.* 102, 63–75. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00067-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00067-0)
- Ghaleb, B., Falguères, C., 2017. Apport des méthodes basées sur le déséquilibre radioactif (238U-234U-230Th-226Ra-210Pb) aux études des variations et changements climatiques. *Anthropol.* 121, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2017.03.008>
- Gocht, T., Klemm, O., Grathwohl, P., 2007a. Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic

- aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany. *Atmos. Environ.* 41, 1315–1327. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.036>
- Gocht, T., Ligouis, B., Hinderer, M., Grathwohl, P., 2007b. ACCUMULATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN RURAL SOILS BASED ON MASS BALANCES AT THE CATCHMENT SCALE. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 591. <https://doi.org/10.1897/06-287R.1>
- Gocht, T., Moldenhauer, K.-M., Püttmann, W., 2001. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Appl. Geochemistry* 16, 1707–1721. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00063-4)
- Golly, B., 2014. Etude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particulaires en vallées alpines : apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs. Université de Grenoble.
- Gorny, J., Billon, G., Noiriél, C., Dumoulin, D., Lesven, L., Madé, B., 2016. Chromium behavior in aquatic environments: a review. *Environ. Rev.* 24, 503–516. <https://doi.org/10.1139/er-2016-0012>
- Gourdin, E., Evrard, O., Huon, S., Reyss, J., Ribolzi, O., Bariac, T., Sengtaheuanghoung, O., Ayrault, S., 2014. Spatial and temporal variability of ⁷Be and ²¹⁰Pb wet deposition during four successive monsoon storms in a catchment of northern Laos. *J. Environ. Radioact.* 136, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.06.008>
- Grimmer, G., 1985. PAH—Their contribution to the carcinogenicity of various emissions†. *Toxicol. Environ. Chem.* 10, 171–181. <https://doi.org/10.1080/02772248509357101>
- Gromaire-Mertz, M.C., Chebbo, G., Saad, M., 1998. Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems: The experimental urban catchment “Le Marais” in Paris. *Water Sci. Technol.* 37, 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00753-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00753-1)
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G., 1999. Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Sci. Technol.* 39, 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00002-5)
- Gromaire, M., Garnaud, S., Saard, M., Chebbo, G., 2001. Contribution of Different Sources to the Pollution of Wet Weather Flow in Combined Sewers. *Water Res.* 35, 521–533. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00261-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00261-X)
- Grosbois, C., Meybeck, M., Horowitz, A., Ficht, A., 2006. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994 – 2000). *Sci. Total Environ.* 356, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.049>
- Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F., Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 48, 291–310. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00056-J](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00056-J)
- Gulson, B.L., Mizon, K.J., Law, A.J., Korsch, M.J., Davis, J.J., Howarth, D., 1994. Source and pathways of lead in humans from the Broken Hill mining community - an alternative use of exploration methods. *Econ. Geol.* 89, 889–908. <https://doi.org/10.1007/BF00149589>
- Gulyurtlu, I., Karunaratne, D.G.G.P., Cabrita, I., 2003. The study of the effect of operating parameters on the PAH formation during the combustion of coconut shell in a fluidised bed. *Fuel* 82, 215–223. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00224-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00224-7)
- Gunawardana, C., Goonetilleke, A., Egodawatta, P., Dawes, L., Kokot, S., 2012. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere* 87, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.012>
- Gustafson, K.E., Dickhut, R.M., 1997. Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay †. *Environ. Sci. Technol.* 31, 140–147. <https://doi.org/10.1021/es9602197>

- Guzzella, L., Salerno, F., Freppaz, M., Roscioli, C., Pisanello, F., Poma, G., 2016. POP and PAH contamination in the southern slopes of Mt. Everest (Himalaya, Nepal): Long-range atmospheric transport, glacier shrinkage, or local impact of tourism? *Sci. Total Environ.* 544, 382–390. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.118>
- Haftka, J.J.H., Govers, H.A.J., Parsons, J.R., 2010. Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17, 1070–1079. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0263-9>
- Halsall, C.J., Coleman, P.J., Jones, K.C., 1997. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. *Chemosphere* 35, 1919–1931. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00265-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00265-8)
- Han, Y.M., Bandowe, B.A.M., Wei, C., Cao, J.J., Wilcke, W., Wang, G.H., Ni, H.Y., Jin, Z.D., An, Z.S., Yan, B.Z., 2015. Stronger association of polycyclic aromatic hydrocarbons with soot than with char in soils and sediments. *Chemosphere* 119, 1335–1345. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.021>
- Hannouche, A., Chebbo, G., Joannis, C., Gasperi, J., Gromaire, M., Moilleron, R., Barraud, S., Ruban, V., 2017. Stochastic evaluation of annual micropollutant loads and their uncertainties in separate storm sewer. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–15.
- Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.* 169, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environ. Sci. Technol.* 30, 825–832 ST–Source apportionment of atmospheric.
- Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1995. Effect of ageing of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29, 537–545.
- Haugland, T., Ottesen, R.T., Volden, T., 2008. Lead and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil from day care centres in the city of Bergen, Norway. *Environ. Pollut.* 153, 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.028>
- He, K., Huo, H., Zhang, Q., 2002. URBAN AIR POLLUTION IN CHINA: Current Status, Characteristics, and Progress. *Annu. Rev. Energy Environ.* 27, 397–431. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.27.122001.083421>
- He, Q., Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of ¹³⁷Cs and unsupported ²¹⁰Pb by mineral soils and sediments. *J. Environ. Radioact.* 30, 117–137. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(96\)89275-7](https://doi.org/10.1016/0265-931X(96)89275-7)
- Heemken, O.P., Stachel, B., Theobald, N., Wenclawiak, B.W., 2000. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 38, 11–31. <https://doi.org/10.1007/s002449910003>
- Heemken, O.P., Theobald, N., Wenclawiak, B.W., 1997. Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter. *Anal. Chem.* 69, 2171–80. <https://doi.org/10.1021/ac960695f>
- Helmreich, B., Hilliges, R., Schriewer, A., Horn, H., 2010. Runoff pollutants of a highly trafficked urban road – Correlation analysis and seasonal influences. *Chemosphere* 80, 991–997. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.037>
- Hirst, D.M., 1962. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria-II The location and distribution of trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 1147–1187. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90050-9)
- Hjortenkrans, D., Bergbäck, B., Häggerud, A., 2006. New Metal Emission Patterns in Road Traffic

- Environments. *Environ. Monit. Assess.* 117, 85–98. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-7706-2>
- Hjortenkrans, D.S.T.T., Bergbäck, B.G., Häggerud, A. V., 2007. Metal emissions from brake linings and tires: Case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5224–5230. <https://doi.org/10.1021/es070198o>
- Horowitz, A.J., 2009. Monitoring suspended sediments and associated chemical constituents in urban environments: Lessons from the city of Atlanta, Georgia, USA water quality monitoring program. *J. Soils Sediments* 9, 342–363. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0092-y>
- Horowitz, A.J., 2008. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Sci. Total Environ.* 400, 315–343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.022>
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A., Smith, J.J., 2001. Annual suspended sediment and trace element fluxes in the Mississippi, Columbia, Colorado, and Rio Grande drainage basins. *Hydrol. Process.* 15, 1169–1207. <https://doi.org/10.1002/hyp.209>
- Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlalkih, Z., Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrol. Process.* 13, 1329–1340. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19990630\)13:9<1329::AID-HYP811>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990630)13:9<1329::AID-HYP811>3.0.CO;2-H)
- Horowitz, A.J., Stephens, V.C., 2008. The effects of land use on fluvial sediment chemistry for the conterminous U.S. - Results from the first cycle of the NAWQA Program: Trace and major elements, phosphorus, carbon, and sulfur. *Sci. Total Environ.* 400, 290–314. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.027>
- Hu, B., Li, J., Bi, N., Wang, H., Yang, J., Wei, H., Zhao, J., Li, G., Yin, X., Liu, M., Zou, L., Li, S., 2015. Seasonal variability and flux of particulate trace elements from the Yellow River: Impacts of the anthropogenic flood event. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.030>
- Hu, L., Shi, X., Lin, T., Guo, Z., Ma, D., Yang, Z., 2014. Perylene in surface sediments from the estuarine-inner shelf of the East China Sea: A potential indicator to assess the sediment footprint of large river influence. *Cont. Shelf Res.* 90, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.04.014>
- Huon, S., Evrard, O., Gourdin, E., Lefèvre, I., Bariac, T., Reyss, J.-L., Henry des Tureaux, T., Sengtaheuanghoung, O., Ayrault, S., Ribolzi, O., 2017. Suspended sediment source and propagation during monsoon events across nested sub-catchments with contrasted land uses in Laos. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 9, 69–84. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2016.11.018>
- Hwang, H.-M., Foster, G.D., 2006. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. *Environ. Pollut.* 140, 416–426. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.003>
- Hwang, S., Cutright, T.J., 2002. Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere* 47, 891–899. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00016-4)
- Jaïry, A., Garban, B., Blanchard, M., Chesterikoff, A., 1999. Speciation of organic carbon, Cu and Mn in the River Marne (France): the role of colloids. *Hydrol. Process.* 13, 223–237. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19990215\)13:2<223::AID-HYP708>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990215)13:2<223::AID-HYP708>3.0.CO;2-F)
- Jensen, T.E., Hites, R.A., 1983. Aromatic Diesel Emissions as a Function of Engine Conditions. *Anal. Chem.* 55, 594–599. <https://doi.org/10.1021/ac00255a003>
- Jiang, Y.F., Wang, X.T., Wang, F., Jia, Y., Wu, M.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M., 2009. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China. *Chemosphere* 75, 1112–1118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.027>
- Jiao, W., Ouyang, W., Hao, F., Lin, C., 2015. Anthropogenic impact on diffuse trace metal accumulation in river sediments from agricultural reclamation areas with geochemical and isotopic approaches. *Sci. Total Environ.* 536, 609–615. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.118>

- Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* 133, 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.04.015>
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Tidridge, P., Waterhouse, K.S., Johnston, A.E., 1989. Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: Long-term changes in profile distribution. *Environ. Pollut.* 56, 337–351. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90079-1](https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90079-1)
- Juillot, F., Maréchal, C., Morin, G., Jouvin, D., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M.F., Idefonse, P., Sutton, S., Guyot, F., Bois, Brown, G.E., 2011. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2295–2308. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.004>
- Jung, S., 2009. Impacts des rejets urbains sur les milieux aquatiques Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoie, France) et du bassin de Pampulha (Belo Horizonte, Brésil). Université Paris-Est.
- Karavalakis, G., Deves, G., Fontaras, G., Stournas, S., Samaras, Z., Bakeas, E., 2010. The impact of soy-based biodiesel on PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions from a passenger car operated over regulated and nonregulated driving cycles. *Fuel* 89, 3876–3883. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.002>
- Katsoyiannis, A., Breivik, K., 2014. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environ. Pollut.* 184, 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>
- Kaupp, H., McLachlan, M.S., 1999. Gas/particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere* 38, 3411–3421. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00554-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00554-2)
- Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tzapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D., Oyola, P., 2001. Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2288–2294. <https://doi.org/10.1021/es001540z>
- Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altioek, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, M., 2012. Spatial and temporal variation and air–soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmos. Pollut. Res.* 3, 435–449. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.050>
- Keith, L.H., 2015. The Source of U.S. EPA’s Sixteen PAH Priority Pollutants. *Polycycl. Aromat. Compd.* 35, 147–160. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.892886>
- Kelly, W.R., Panno, S. V., Hackley, K.C., Hwang, H.-H., Martinsek, A.T., Markus, M., 2010. Using chloride and other ions to trace sewage and road salt in the Illinois Waterway. *Appl. Geochemistry* 25, 661–673. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.01.020>
- Keyte, I.J., Albinet, A., Harrison, R.M., Harrison, R.M., 2016. On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro- derivative compounds measured in road tunnel environments. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1131–1142. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.152>
- Kim, B.M., Lee, S.-B., Kim, J.Y., Kim, S., Seo, J., Bae, G.-N., Lee, J.Y., 2016. A multivariate receptor modeling study of air-borne particulate PAHs: Regional contributions in a roadside environment. *Chemosphere* 144, 1270–1279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.087>
- Kim, D., Kumfer, B.M., Anastasio, C., Kennedy, I.M., Young, T.M., 2009. Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification. *Chemosphere* 76, 1075–1081. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.031>
- Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ. Int.* 34, 562–577. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.10.005>
- Kosmas, C., Danalatos, N., Cammeraat, L.H., Chabart, M., Diamantopoulos, J., Farand, R., Gutierrez, L., Jacob, A., Marques, H., Martinez-Fernandez, J., Mizara, A., Moustakas, N., Nicolau, J.M.,

- Oliveros, C., Pinna, G., Puddu, R., Puigdefabregas, J., Roxo, M., Simao, A., Stamou, G., Tomasi, N., Usai, D., Vacca, A., 1997. The effect of land use on runoff and soil erosion rates under Mediterranean conditions. *CATENA* 29, 45–59. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(96\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(96)00062-8)
- Krauss, M., Wilcke, W., Martius, C., Bandeira, A.G., Garcia, M.V.B., Amelung, W., 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environ. Pollut.* 135, 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.09.012>
- Krauss, M., Wilcke, W., Zech, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.* 110, 79–88. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00280-8)
- Krein, A., Schorer, M., 2000. Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Res.* 34, 4110–4115. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00156-1)
- Kulaksız, S., Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 362, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.11.033>
- Kumar, M., Furumai, H., Kurisu, F., Kasuga, I., 2013. Tracing source and distribution of heavy metals in road dust, soil and soakaway sediment through speciation and isotopic fingerprinting. *Geoderma* 211–212, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.07.004>
- Kuo, L.-J., Lee, C.-L., Louchouart, P., Huh, C.-A., Liu, J.T., Chen, J.-C., Lee, K.-J., 2014. A centennial record of anthropogenic impacts and extreme weather events in southwestern Taiwan: Evidence from sedimentary molecular markers in coastal margin. *Mar. Pollut. Bull.* 86, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.010>
- Laflamme, R.E., Hites, R.A., 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 289–303. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90182-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90182-5)
- Lahlou, M., Harms, H., Springael, D., Ortega-Calvo, J.J., 2000. Influence of soil components on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbon degrading bacteria through saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3649–3656. <https://doi.org/10.1021/es000021t>
- Lal, D., Malhotra, P.K.K.K., Peters, B., 1958. On the production of radioisotopes in the atmosphere by cosmic radiation and their application to meteorology. *J. Atmos. Terr. Phys.* 12, 306–328. [https://doi.org/10.1016/0021-9169\(58\)90062-X](https://doi.org/10.1016/0021-9169(58)90062-X)
- Lang, Q., Zhang, Q., Jaffeé, R., 2002. Organic aerosols in the Miami area, USA: Temporal variability of atmospheric particles and wet/dry deposition. *Chemosphere* 47, 427–441. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00318-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00318-6)
- Launay, M.A., Dittmer, U., Steinmetz, H., 2016. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Res.* 104, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.068>
- Lax, S.M., Peterson, E.W., Van der Hoven, S.J., 2017. Stream chloride concentrations as a function of land use: a comparison of an agricultural watershed to an urban agricultural watershed. *Environ. Earth Sci.* 76, 708. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7059-x>
- Le Cloarec, M.F., Bonte, P.H., Lestel, L., Lefèvre, I., Ayrault, S., 2011. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Phys. Chem. Earth* 36, 515–529. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003>
- Le Cloarec, M.F.F., Bonté, P., Lefèvre, I., Mouchel, J.M., Colbert, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Mouchel, J.M., Colbert, S., 2007. Distribution of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs in watersheds of different scales in the Seine River basin: Inventories and residence times. *Sci. Total Environ.* 375, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.020>

- Le Gall, M., Ayrault, S., Evrard, O., Laceby, J.P., Gateuille, D., Lefèvre, I., Mouchel, J.-M., Meybeck, M., 2018. Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). *Environ. Pollut.* 240, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.082>
- Le Gall, M., Evrard, O., Dapoigny, A., Tiecher, T., Zafar, M., Minella, J.P.G., Laceby, J.P., Ayrault, S., 2017a. Tracing Sediment Sources in a Subtropical Agricultural Catchment of Southern Brazil Cultivated With Conventional and Conservation Farming Practices. *L. Degrad. Dev.* 28, 1426–1436. <https://doi.org/10.1002/ldr.2662>
- Le Gall, M., Evrard, O., Foucher, A., Laceby, J.P., Salvador-Blanes, S., Manière, L., Lefèvre, I., Cerdan, O., Ayrault, S., 2017b. Investigating the temporal dynamics of suspended sediment during flood events with ⁷Be and ²¹⁰Pbxs measurements in a drained lowland catchment. *Sci. Rep.* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep42099>
- Le Meur, M., Mansuy-Huault, L., Lorgeoux, C., Bauer, A., Gley, R., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., 2017. Spatial and temporal variations of particulate organic matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Org. Geochem.* 110, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.04.003>
- Le Meur, M., Montargès-Pelletier, E., Bauer, A., Gley, R., Migot, S., Barres, O., Delus, C., Villiéras, F., 2016. Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. *J. Soils Sediments* 16, 1625–1642. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1335-8>
- Le Pape, P., 2012. Etude de la dynamique , des sources et de la spéciation des éléments traces dans le bassin versant de l'Orge (Essonne, France). Université Paris Sud 11.
- Le Pape, P., Ayrault, S., Michelot, J.-L., Monvoisin, G., Noret, A., Quantin, C., 2013. Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chem. Geol.* 344, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.018>
- Le Pape, P., Ayrault, S., Quantin, C., 2012. Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *J. Hydrol.* 472–473, 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>
- Le Pape, P., Quantin, C., Morin, G., Jouvin, D., Kieffer, I., Proux, O., Ghanbaja, J., Ayrault, S., Le Pape, P., 2014. Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11901–11909. <https://doi.org/10.1021/es500680x>
- Ledesma, E.B., Wornat, M.J., Felton, P.G., Sivo, J.A., 2005. The effects of pressure on the yields of polycyclic aromatic hydrocarbons produced during the supercritical pyrolysis of toluene. *Proc. Combust. Inst.* 30, 1371–1379. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.086>
- LeGalley, E., Widom, E., Krekeler, M.P.S., Kuentz, D.C., 2013. Chemical and lead isotope constraints on sources of metal pollution in street sediment and lichens in southwest Ohio. *Appl. Geochemistry* 32, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.020>
- Legret, M., Pagotto, C., 2006. Heavy Metal Deposition and Soil Pollution Along Two Major Rural Highways. *Environ. Technol.* 27, 247–254. <https://doi.org/10.1080/09593332708618641>
- Leitão, T.E., Cameira, M.R., Costa, H.D., Pacheco, J.M., Henriques, M.J., Martins, L.L., Mourato, M.P., 2018. Environmental Quality in Urban Allotment Gardens: Atmospheric Deposition, Soil, Water and Vegetable Assessment at LISBON City. *Water, Air, Soil Pollut.* 229, 31. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3681-1>
- Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525, 367–371. <https://doi.org/10.1038/nature15371>
- Lemaire, J., Laurent, F., Leyval, C., Schwartz, C., Buès, M., Simonnot, M.-O., 2013. PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. *Chemosphere* 91, 406–414.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.003>

- Leorri, E., Mitra, S., Irabien, M.J., Zimmerman, A.R., Blake, W.H., Cearreta, A., 2014. A 700year record of combustion-derived pollution in northern Spain: Tools to identify the Holocene/Anthropocene transition in coastal environments. *Sci. Total Environ.* 470–471, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.064>
- Lerda, D., 2011. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Factsheet 4th edition, in: JRC Technical Notes. European Union.
- Lestel, L., Meybeck, M., Thévenot, D.R., 2007. Metal contamination budget at the river basin scale: An original Flux-Flow Analysis (F2A) for the Seine River. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 11, 1771–1781. <https://doi.org/10.5194/hess-11-1771-2007>
- Li, G., Xia, X., Yang, Z., Wang, R., Voulvoulis, N., 2006. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environ. Pollut.* 144, 985–993. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.047>
- Li, H., Lu, L., Huang, W., Yang, J., Ran, Y., 2014. In-situ partitioning and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons among water, suspended particulate matter, and fish in the Dongjiang and Pearl Rivers and the Pearl River Estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.* 83, 306–316. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.04.036>
- Li, X., Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Appl. Geochemistry* 16, 1693–1706.
- Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M., 2005. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. *Environ. Forensics* 6, 109–131. <https://doi.org/10.1080/15275920590952739>
- Liu, G., Niu, J., Guo, W., An, X., Zhao, L., 2016. Ecological and health risk-based characterization of agricultural soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons in the vicinity of a chemical plant in China. *Chemosphere* 163, 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.056>
- Liu, J., Li, J., Lin, T., Liu, D., Xu, Y., Chaemfa, C., Qi, S., Liu, F., Zhang, G., 2013. Diurnal and nocturnal variations of PAHs in the Lhasa atmosphere, Tibetan Plateau: Implication for local sources and the impact of atmospheric degradation processing. *Atmos. Res.* 124, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.12.016>
- Liu, S., Xia, X., Yang, L., Shen, M., Liu, R., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history. *J. Hazard. Mater.* 177, 1085–1092. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.032>
- Liu, Y., Beckingham, B., Ruegner, H., Li, Z., Ma, L., Schwientek, M., Xie, H., Zhao, J., Grathwohl, P., 2013. Comparison of Sedimentary PAHs in the Rivers of Ammer (Germany) and Liangtan (China): Differences between Early- and Newly-Industrialized Countries. *Environ. Sci. Technol.* 47, 701–709. <https://doi.org/10.1021/es3031566>
- Lloyd, J.R., 2003. Microbial reduction of metals and radionuclides. *FEMS Microbiol. Rev.* 27, 411–425. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(03\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00044-5)
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., 2013. Road-deposited sediment pollutants: A critical review of their characteristics, source apportionment, and management. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43, 1315–1348. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.644222>
- Longhin, E., Gualtieri, M., Capasso, L., Bengalli, R., Mollerup, S., Holme, J.A., Øvrevik, J., Casadei, S., Di Benedetto, C., Parenti, P., Camatini, M., 2016. Physico-chemical properties and biological effects of diesel and biomass particles. *Environ. Pollut.* 215, 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.015>
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016a. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the

- anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Sci. Total Environ.* 541, 1355–1363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147>
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016b. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Sci. Total Environ.* 541, 1355–1363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147>
- Lottermoser, B.G., 1998. Heavy metal pollution of coastal river sediments , north-eastern New South Wales , Australia : lead isotope and chemical evidence. *Environ. Geol.* 36, 118–126.
- Lu, X.-Y., Zhang, T., Fang, H.H.-P., 2011. Bacteria-mediated PAH degradation in soil and sediment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 89, 1357–1371. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-3072-7>
- Lüers, F., ten Hulscher, T.E.M., 1996. Temperature effect on the partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons between natural organic carbon and water. *Chemosphere* 33, 643–657. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00217-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00217-2)
- Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, I.B., Oberg, L., Haglund, P., Tysklind, M., 2007. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. *Ambio* 36, 475–485.
- Ma, L., Zhang, J., Han, L., Li, W., Xu, L., Hu, F., Li, H., 2012. The effects of aging time on the fraction distribution and bioavailability of PAH. *Chemosphere* 86, 1072–1078. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.065>
- Mabit, L., Benmansour, M., Walling, D.E., 2008. Comparative advantages and limitations of the fallout radionuclides ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pbex and ⁷Be for assessing soil erosion and sedimentation. *J. Environ. Radioact.* 99, 1799–1807. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.08.009>
- Mahmoudi, N., Slater, G.F., Juhasz, A.L., 2013. Assessing Limitations for PAH Biodegradation in Long-Term Contaminated Soils Using Bioaccessibility Assays. *Water, Air, Soil Pollut.* 224, 1411. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1411-2>
- Man, Y.B., Chow, K.L., Cheng, Z., Mo, W.Y., Chan, Y.H., Lam, J.C.W., Lau, F.T.K., Fung, W.C., Wong, M.H., 2017. Profiles and removal efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons by two different types of sewage treatment plants in Hong Kong. *J. Environ. Sci.* 53, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.020>
- Maniquiz-Redillas, M., Kim, L.-H., 2014. Fractionation of heavy metals in runoff and discharge of a stormwater management system and its implications for treatment. *J. Environ. Sci.* 26, 1214–1222. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60591-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60591-4)
- Marchal, G., Smith, K.E.C., Rein, A., Winding, A., Wollensen de Jonge, L., Trapp, S., Karlson, U.G., 2013. Impact of activated carbon, biochar and compost on the desorption and mineralization of phenanthrene in soil. *Environ. Pollut.* 181, 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.026>
- Markiewicz, A., Björklund, K., Eriksson, E., Kalmykova, Y., Strömvall, A.-M., Siopi, A., 2017. Emissions of organic pollutants from traffic and roads: Priority pollutants selection and substance flow analysis. *Sci. Total Environ.* 580, 1162–1174. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.074>
- Marquès, M., Mari, M., Sierra, J., Nadal, M., Domingo, J.L., 2017. Solar radiation as a swift pathway for PAH photodegradation: A field study. *Sci. Total Environ.* 581–582, 530–540. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.161>
- Martin, C.W., 2012. Recent changes in heavy metal contamination at near-channel positions of the Lahn River, central Germany. *Geomorphology* 139–140, 452–459. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.11.010>
- Martínez, L.L.G., Poleto, C., 2014. Assessment of diffuse pollution associated with metals in urban sediments using the geoaccumulation index (Igeo). *J. Soils Sediments* 14, 1251–1257. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0871-y>

- Marynowski, L., Smolarek, J., Bechtel, A., Philippe, M., Kurkiewicz, S., Simoneit, B.R.T., 2013. Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. *Org. Geochem.* 59, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.04.006>
- Mastral, A.M., Callen, M., Murillo, R., Garcia, T., 1998. Short Communication Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables in fluidised bed . 2 . Air excess percentage. *Fuel* 77, 1513–1516.
- Mathur, R., Munk, L.A., Townley, B., Gou, K.Y., Gómez Miguélez, N., Titley, S., Chen, G.G., Song, S., Reich, M., Tornos, F., Ruiz, J., 2014. Tracing low-temperature aqueous metal migration in mineralized watersheds with Cu isotope fractionation. *Appl. Geochemistry* 51, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.019>
- Matisoff, G., 2014. 210Pb as a tracer of soil erosion, sediment source area identification and particle transport in the terrestrial environment. *J. Environ. Radioact.* 138, 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.03.008>
- Matisoff, G., Bonniwell, E.C., Whiting, P.J., 2002. Radionuclides as Indicators of Sediment Transport in Agricultural Watersheds that Drain to Lake Erie. *J. Environ. Qual.* 31, 62. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.6200>
- Matisoff, G., Wilson, C.G., Whiting, P.J., 2005. The 7Be/210Pb_{xs} ratio as an indicator of suspended sediment age or fraction new sediment in suspension. *Earth Surf. Process. Landforms* 30, 1191–1201. <https://doi.org/10.1002/esp.1270>
- Mauad, C.R., Wagener, A. de L.R., Massone, C.G., Aniceto, M. da S., Lazzari, L., Carreira, R.S., Farias, C. de O., 2015. Urban rivers as conveyors of hydrocarbons to sediments of estuarine areas: Source characterization, flow rates and mass accumulation. *Sci. Total Environ.* 506–507, 656–666. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.033>
- Maxin, C.R., Kogel-Knaber, I., 1995. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 193–204. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01827.x>
- Mayer, B., Boyer, E.W., Goodale, C., Jaworski, N.A., Van Breemen, N., Howarth, R.W., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K., Nadelhoffer, K., Van Dam, D., Hetling, L.J., Nosal, M., Paustian, K., 2002. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constraints. *Biogeochemistry* 57–58, 171–197. <https://doi.org/10.1023/A:1015744002496>
- McConkey, B.J., Duxbury, C.L., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 1997. TOXICITY OF A PAH PHOTOOXIDATION PRODUCT TO THE BACTERIA *PHOTOBACTERIUM PHOSPHOREUM* AND THE DUCKWEED *LEMNA GIBBA*: EFFECTS OF PHENANTHRENE AND ITS PRIMARY PHOTOPRODUCT, PHENANTHRENEQUINONE. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 892. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(1997\)016<0892:TOAPPP>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(1997)016<0892:TOAPPP>2.3.CO;2)
- McKee, L.J., Gilbreath, A.N., 2015. Concentrations and loads of suspended sediment and trace element pollutants in a small semi-arid urban tributary, San Francisco Bay, California. *Environ. Monit. Assess.* 187. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4710-4>
- McNally, D.L., Mihelcic, J.R., Lueking, D.R., 1999. Biodegradation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and nitrate-reducing conditions. *Chemosphere* 38, 1313–1321. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00532-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00532-3)
- Meybeck, M., 2001. Global alteration of riverine geochemistry under human pressure, in: Ehlers, E and Krafft, T. (Ed.), *Understanding the Earth System: Compartments, Processes and Interactions*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberger Platz 3, D-14197 Berlin, Germany, pp. 97–113.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. Chemical composition of headwater streams in France. *Sci. Géologiques. Bull.* 39, 3–77. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1986.1719>

- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D.R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Sci. Total Environ.* 375, 204–231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017>
- Meybeck, M., Lestel, L., Carré, C., Bouleau, G., Garnier, J., Mouchel, J.M., 2016. Trajectories of river chemical quality issues over the Longue Durée: the Seine River (1900S–2010). *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7124-0>
- Meyer, W., Seiler, T.-B., Christ, A., Redelstein, R., Püttmann, W., Hollert, H., Achten, C., 2014. Mutagenicity, dioxin-like activity and bioaccumulation of alkylated picene and chrysene derivatives in a German lignite. *Sci. Total Environ.* 497–498, 634–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.103>
- Middelkoop, H., 2000. Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands. *Netherlands J. Geosci. - Geol. en Mijnb.* 79, 411–427. <https://doi.org/10.1017/S0016774600021910>
- Mielke, H.W., Wang, G., Gonzales, C.R., Powell, E.T., Le, B., Quach, V.N., 2004. PAHs and metals in the soils of inner-city and suburban New Orleans, Louisiana, USA. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 18, 243–247. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2003.11.011>
- Mil-Homens, M., Vale, C., Raimundo, J., Pereira, P., Brito, P., Caetano, M., 2014. Major factors influencing the elemental composition of surface estuarine sediments: The case of 15 estuaries in Portugal. *Mar. Pollut. Bull.* 84, 135–146. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.026>
- Miller, G.C., Zepp, R.G., 1979. Effects of suspended sediments on photolysis rates of dissolved pollutants. *Water Res.* 13.
- Monna, F., Ben Othman, D., Luck, J.M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Sci. Total Environ.* 166, 19–34. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04514-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04514-2)
- Monna, F., Benothman, D., Luck, J., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. *Sci. Total Environ.* 166, 19–34. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04514-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04514-2)
- Monna, F., Croudace, I.A.N.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2277–2286. <https://doi.org/10.1021/es960870+>
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., Triassi, M., 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1254–1267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.183>
- Moore, J., Bird, D.L., Dobbis, S.K., Woodward, G., 2017. Nonpoint Source Contributions Drive Elevated Major Ion and Dissolved Inorganic Carbon Concentrations in Urban Watersheds. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4, 198–204. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00096>
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., Minguillón, M.C., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., Gibbons, W., 2010. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Sci. Total Environ.* 408, 4569–4579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.016>
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Gibbons, W., 2008. Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6502–6507. <https://doi.org/10.1021/es800786z>
- Morillo, E., Romero, A.S., Madrid, L., Villaverde, J., Maqueda, C., 2008. Characterization and sources of PAHs and potentially toxic metals in urban environments of Sevilla (southern Spain). *Water.*

- Air. Soil Pollut. 187, 41–51. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9495-9>
- Morillo, E., Romero, A.S., Maqueda, C., Madrid, L., Ajmone-Marsan, F., Grcman, H., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Villaverde, J., 2007. Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities. *J. Environ. Monit.* 9, 1001. <https://doi.org/10.1039/b705955h>
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Chevreuril, M., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmos. Environ.* 37, 3135–3146. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00218-8)
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuril, M., 2004. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere* 55, 555–565. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.054>
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Chevreuril, M., 2007. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Seine estuary, France: mass balance and role of atmospheric deposition. *Hydrobiologia* 588, 145–157. <https://doi.org/10.1007/s10750-007-0659-9>
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuril, M., 2007. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* 67, 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.074>
- Motha, J.A., Wallbrink, P.J., Hairsine, P.B., Grayson, R.B., 2003. Determining the sources of suspended sediment in a forested catchment in southeastern Australia. *Water Resour. Res.* 39, 1056. <https://doi.org/10.1029/2001wr000794>
- Motha, J.A., Wallbrink, P.J., Hairsine, P.B., Grayson, R.B., 2002. Tracer properties of eroded sediment and source material. *Hydrol. Process.* 16, 1983–2000. <https://doi.org/10.1002/hyp.397>
- Mouhri, A., Motelay-massei, A., Massei, N., Fournier, M., Laignel, B., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon transport processes on the scale of a flood event in the rural watershed of Le Bebec, France. *Chemosphere* 73, 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.046>
- Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.L., Fike, D., Balter, V., Albarède, F., 2009. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chem. Geol.* 267, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.09.017>
- Mueller, K.E., Shann, J.R., 2006. PAH dissipation in spiked soil: Impacts of bioavailability, microbial activity, and trees. *Chemosphere* 64, 1006–1014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.051>
- Mukal, H., Furuta, N., Fujil, T., Ambe, Y., Sakamoto, K., Hashimoto, Y., 1993. Characterization of Sources of Lead in the Urban Air of Asia Using Ratios of Stable Lead Isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1347–1356.
- Murakami, M., Nakajima, F., Furumai, H., 2003. Distinction of Size-Fractionated Road and Roof Dust Based on PAH Contents and Profiles. *J. Japan Soc. Water Environ.* 26, 837–842. <https://doi.org/10.2965/jswe.26.837>
- Musa Bandowe, B.A., Rückamp, D., Bragança, M.A.L., Laabs, V., Amelung, W., Martius, C., Wilcke, W., 2009. Naphthalene production by microorganisms associated with termites: Evidence from a microcosm experiment. *Soil Biol. Biochem.* 41, 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.12.029>
- Nagajyoti, P.C., Lee, K.D., Sreekanth, T.V.M., 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ. Chem. Lett.* 8, 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
- Nam, K., Alexander, M., 1998. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Test with model solids. *Environ. Sci. Technol.* 32, 71–74.
- Neal, C., Davies, H., 2003. Water quality fluxes for eastern UK rivers entering the North Sea: a summary

- of information from the Land Ocean Interaction Study (LOIS). *Sci. Total Environ.* 314–316, 821–882. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00086-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00086-X)
- Nelson, E.J., Booth, D.B., 2002. Sediment sources in an urbanizing, mixed land-use watershed. *J. Hydrol.* 264, 51–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00059-8)
- Neves, P.A., Colabuono, F.I., Ferreira, P.A.L., Kawakami, S.K., Taniguchi, S., Figueira, R.C.L., Mahiques, M.M., Montone, R.C., Bicego, M.C., 2018. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Amazon estuary during the last century. *Sci. Total Environ.* 615, 1262–1270. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.303>
- Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere — A critical review. *Sci. Total Environ.* 32, 103–132. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(84\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0048-9697(84)90125-6)
- Nriagu, J.O., 1996. A History of Global Metal Pollution. *Science* (80-). 272, 223–0. <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.223>
- Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279, 409–411. <https://doi.org/10.1038/279409a0>
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333.
- Nzila, A., 2018. Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons under anaerobic conditions: Overview of studies, proposed pathways and future perspectives. *Environ. Pollut.* 239, 788–802. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.074>
- Nzila, A., 2013. Update on the cometabolism of organic pollutants by bacteria. *Environ. Pollut.* 178, 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.042>
- Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A., Shibamoto, T., 2001. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmos. Environ.* 35, 4819–4827. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00262-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00262-X)
- Okkenhaug, G., Grasshorn Gebhardt, K.-A., Amstaetter, K., Lassen Bue, H., Herzel, H., Mariussen, E., Rossebø Almås, Å., Cornelissen, G., Breedveld, G.D., Rasmussen, G., Mulder, J., 2016. Antimony (Sb) and lead (Pb) in contaminated shooting range soils: Sb and Pb mobility and immobilization by iron based sorbents, a field study. *J. Hazard. Mater.* 307, 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.005>
- Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., Camões, F., 2011. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere* 83, 1588–1596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.011>
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chem. Geol.* 285, 15–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011>
- Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, A., 1995. Analysis of the Distribution of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments and Suspended Matter in the River Seine (France). *Water, Air Soil Pollut.* 81, 135–152. <https://doi.org/10.1007/BF00477261>
- Olsen, C.R., Larsen, I.L., Lowry, P.D., Cutshall, N.H., Todd, J.F., Wong, G.T.F., Casey, W.H., 1985. Atmospheric Fluxes and Marsh-Soil Inventories of ⁷Be and ²¹⁰Pb. *J. Geophys. Res.* 90, 10487–10495.
- Ouvrard, S., Chenot, E.-D., Masfaraud, J.-F., Schwartz, C., 2013. Long-term assessment of natural attenuation: statistical approach on soils with aged PAH contamination. *Biodegradation* 24, 539–548. <https://doi.org/10.1007/s10532-013-9618-5>
- Owens, P.N., Caley, K.A., Campbell, S., Koiter, A.J., Droppo, I.G., Taylor, K.G., 2011. Total and size-fractionated mass of road-deposited sediment in the city of Prince George, British Columbia,

- Canada: Implications for air and water quality in an urban environment. *J. Soils Sediments* 11, 1040–1051. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0383-y>
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>
- Pacyna, J.M., Breivik, K., Münch, J., Fudala, J., 2003. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995. *Atmos. Environ.* 37, 119–131. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00240-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00240-1)
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* 9, 269–298. <https://doi.org/10.1139/er-9-4-269>
- Pal, S.K., Wallis, S.G., Arthur, S., 2010. Assessment of heavy metals emission from traffic on road surfaces. *Cent. Eur. J. Chem.* 9, 314–319.
- Pankow, J.F., 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.* 28, 185–188. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90093-0](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90093-0)
- Papastefanou, C., Ioannidou, A., 1995. Aerodynamic size association of ⁷Be in ambient aerosols. *J. Environ. Radioact.* 26, 273–282. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(94\)00011-K](https://doi.org/10.1016/0265-931X(94)00011-K)
- Park, J.-S., Wade, T.L., Sweet, S., 2001. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmos. Environ.* 35, 3241–3249. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00080-2)
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 36, 2917–2924. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00206-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00206-6)
- Patinha, C., Durães, N., Dias, A.C., Pato, P., Fonseca, R., Janeiro, A., Barriga, F., Reis, A.P., Duarte, A., Ferreira da Silva, E., Sousa, A.J., Cachada, A., 2018. Long-term application of the organic and inorganic pesticides in vineyards: Environmental record of past use. *Appl. Geochemistry* 88, 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.014>
- Patrolecco, L., Ademollo, N., Capri, S., Pagnotta, R., Polesello, S., 2010. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). *Chemosphere* 81, 1386–1392. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.027>
- Peijnenburg, W.J.G.M., Posthuma, L., Eijsackers, H.J.P., Allen, H.E., 1997. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 37, 163–172. <https://doi.org/10.1006/eesa.1997.1539>
- Pernot, A., Ouvrard, S., Leglize, P., Faure, P., 2013. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. *Environ. Pollut.* 179, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.068>
- Petit, D., Mennessier, J.P., Lamberts, L., 1984. Stable lead isotopes in pond sediments as tracer of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atmos. Environ.* 18, 1189–1193. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90150-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90150-1)
- Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derriennic, H., Lancelleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). *Chem. Geol.* 359, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019>
- Piot, C., 2012. Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions. Université de Grenoble.
- Poulakis, E., Theodosi, C., Bressi, M., Sciare, J., Gherzi, V., Mihalopoulos, N., 2015. Airborne mineral components and trace metals in Paris region: spatial and temporal variability. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 14663–14672. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4679-0>

- Prabha, S., Kumar, M., Kumar, A., Das, P., Ramanathan, A., 2013. Impact assessment of textile effluent on groundwater quality in the vicinity of Tirupur industrial area, southern India. *Environ. Earth Sci.* 70, 3015–3022. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2361-8>
- Pratt, C., Lottermoser, B.G., 2007. Mobilisation of traffic-derived trace metals from road corridors into coastal stream and estuarine sediments, Cairns, northern Australia. *Environ. Geol.* 52, 437–448. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0471-2>
- Priadi, C., Ayrault, S., Pacini, S., Bonte, P., 2011a. Urbanization impact on metals mobility in riverine suspended sediment: Role of metal oxides. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8, 1–18.
- Priadi, C., Bourgeault, A., Ayrault, S., Gourlay-Francé, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Bonté, P., Mouchel, J.-M., 2011b. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *J. Environ. Monit.* 13, 1470. <https://doi.org/10.1039/c0em00713g>
- Puente, M., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2013. Variability in metal deposition among industrial, rural and urban areas in the Cantabria region (Northern Spain). *WIT Trans. Ecol. Environ.* 174, 245–254. <https://doi.org/10.2495/AIR130211>
- Quantin, C., Joner, E.J., Portal, J.M., Berthelin, J., 2005. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environ. Pollut.* 134, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.07.022>
- Rabalais, N.N., Turner, R.E., Justić, D., Dortch, Q., Wiseman, W.J., Gupta, B.K. Sen, Justic, D., 1996. Nutrient Changes in the Mississippi River and System Responses on the Adjacent Continental Shelf. *Estuaries* 19, 386. <https://doi.org/10.2307/1352458>
- Ran, Y., Sun, K., Ma, X., Wang, G., Grathwohl, P., Zeng, E.Y., 2007. Effect of condensed organic matter on solvent extraction and aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. *Environ. Pollut.* 148, 529–538. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.028>
- Ratié, G., Garnier, J., Calmels, D., Vantelon, D., Guimarães, E., Monvoisin, G., Nouet, J., Ponzevera, E., Quantin, C., 2018. Nickel distribution and isotopic fractionation in a Brazilian lateritic regolith: Coupling Ni isotopes and Ni K-edge XANES. *Geochim. Cosmochim. Acta* 230, 137–154. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.03.026>
- Ratié, G., Quantin, C., Jouvin, D., Calmels, D., Ettler, V., Sivry, Y., Vieira, L.C., Ponzevera, E., Garnier, J., 2016. Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. *Appl. Geochemistry* 64, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.005>
- Rauch, J.N., Pacyna, J.M., 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochem. Cycles* 23, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2008GB003376>
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., De Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmos. Environ.* 40, 771–785. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.011>
- Ravindra, K., Sokhi, R., Vangrieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337, 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>
- Rekolainen, S., Salt, C.A., Bärlund, I., Tattari, S., Culligan-Dunsmore, M., 2002. Impacts of the management of radioactively contaminated land on soil and phosphorus losses in Finland and Scotland. *Water. Air. Soil Pollut.* 139, 115–136. <https://doi.org/10.1023/A:1015818902034>
- Revitt, D.M., Ellis, J.B., 2016. Urban surface water pollution problems arising from misconnections.

- Sci. Total Environ. 551–552, 163–174. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.198>
- Revitt, D.M., Lundy, L., Coulon, F., Fairley, M., 2014. The sources, impact and management of car park runoff pollution: A review. *J. Environ. Manage.* 146, 552–567. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.041>
- Rhodes, A.H., Riding, M.J., McAllister, L.E., Lee, K., Semple, K.T., 2012. Influence of Activated Charcoal on Desorption Kinetics and Biodegradation of Phenanthrene in Soil. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12445–12451. <https://doi.org/10.1021/es3025098>
- Richter, H., Howard, J., 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.* 26, 565–608. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5)
- Ricking, M., Schulz, H.M., 2002. PAH-profiles in sediment cores from the Baltic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 565–570. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00062-0)
- Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2012a. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). *Sci. Total Environ.* 437, 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.072>
- Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2012b. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmos. Environ.* 61, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.025>
- Riva, M., Healy, R.M., Flaud, P.-M., Perraudin, E., Wenger, J.C., Villenave, E., 2017. Gas- and particle-phase products from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *Atmos. Environ.* 151, 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.11.063>
- Robertson, D.J., Taylor, K.G., 2007. Temporal variability of metal contamination in urban road-deposited sediment in Manchester, UK: Implications for urban pollution monitoring. *Water. Air. Soil Pollut.* 186, 209–220. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9478-x>
- Robertson, D.J., Taylor, K.G., Hoon, S.R., 2003. Geochemical and mineral magnetic characterisation of urban sediment particulates, Manchester, UK. *Appl. Geochemistry* 18, 269–282. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00125-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00125-7)
- Robinson, H.K., Hasenmueller, E.A., 2017. Transport of road salt contamination in karst aquifers and soils over multiple timescales. *Sci. Total Environ.* 603–604, 94–108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.244>
- Rocher, V., Azimi, S., Gasperi, J., Beuvin, L., Muller, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2004. Hydrocarbons and metals in atmospheric deposition and roof runoff in central Paris. *Water. Air. Soil Pollut.* 159, 67–86. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000049165.12410.98>
- Rodenburg, L.A., Valle, S.N., Panero, M.A., Muñoz, G.R., Shor, L.M., 2010. Mass Balances on Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the New York–New Jersey Harbor. *J. Environ. Qual.* 39, 642. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0264>
- Rodrigues, S., Urquhart, G., Hossack, I., Pereira, M.E., Duarte, A.C., Davidson, C., Hursthouse, A., Tucker, P., Roberston, D., 2009. The influence of anthropogenic and natural geochemical factors on urban soil quality variability: a comparison between Glasgow, UK and Aveiro, Portugal. *Environ. Chem. Lett.* 7, 141–148. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0149-y>
- Roger, S., Montrejaud-Vignoles, M., Andral, M., Herremans, L., Fortune, J., 1998. Mineral, physical and chemical analysis of the solid matter carried by motorway runoff water. *Water Res.* 32, 1119–1125. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00262-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00262-5)
- Roig, N., Sierra, J., Moreno-Garrido, I., Nieto, E., Gallego, E.P., Schuhmacher, M., Blasco, J., 2016. Metal bioavailability in freshwater sediment samples and their influence on ecological status of river basins. *Sci. Total Environ.* 540, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.107>

- Rose, N.L., Rippey, B., 2002. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. *Environ. Pollut.* 117, 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00149-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00149-X)
- Rouxel, O., Ludden, J., Fouquet, Y., 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chem. Geol.* 200, 25–40. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00121-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00121-9)
- Roy, S., Gaillardet, J., Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1277–1292. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00099-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00099-X)
- Russell, M.A., Walling, D.E., Hodgkinson, R.A., 2001. Suspended sediment sources in two small lowland agricultural catchments in the UK. *J. Hydrol.* 252, 1–24. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00388-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00388-2)
- Saari, H.K., Schmidt, S., Castaing, P., Blanc, G., Sautour, B., Masson, O., Cochran, J.K., 2010. The particulate $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}$ and $^{234}\text{Th}/^{210}\text{Pb}$ activity ratios as tracers for tidal-to-seasonal particle dynamics in the Gironde estuary (France): Implications for the budget of particle-associated contaminants. *Sci. Total Environ.* 408, 4784–4794. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.017>
- Sabin, L.D., Jeong, H.L., Stolzenbach, K.D., Schiff, K.C., 2005. Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water Res.* 39, 3929–3937. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.003>
- Saeed, T., Ali, L.N., Al-Bloushi, A., Al-Hashash, H., Al-Bahloul, M., Al-Khabbaz, A., Al-Khayat, A., 2011. Effect of environmental factors on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water-soluble fraction of Kuwait crude oil in seawater. *Mar. Environ. Res.* 72, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2011.07.004>
- SAGE Orge-Yvette, 2011. Actualisation de l'état des lieux et du diagnostic.
- Sakaguchi, A., Yamamoto, M., Sasaki, K., Kashiwaya, K., 2006. Uranium and thorium isotope distribution in an offshore bottom sediment core of the Selenga Delta, Lake Baikal, Siberia. *J. Paleolimnol.* 35, 807–818. <https://doi.org/10.1007/s10933-005-5621-0>
- Salant, N.L., Renshaw, C.E., Magilligan, F.J., Kaste, J.M., Nislow, K.H., Heimsath, A.M., 2006. The use of short-lived radionuclides to quantify transitional bed material transport in a regulated river. *Earth Surf. Process. Landforms* 32, 509–524. <https://doi.org/10.1002/esp>
- Saltiene, Z., Brukstiene, D., Ruzgyte, A., 2002. Contamination of Soil by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Urban Areas. *Polycycl. Aromat. Compd.* 22, 23–35. <https://doi.org/10.1080/10406630210371>
- Santschi, P.H., Presley, B.J., Wade, T.L., Garcia-Romero, B., Baskaran, M., 2001. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Mar. Environ. Res.* 52, 51–79. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(00\)00260-9](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00260-9)
- Sauvé, S., McBride, M.B., Hendershot, W.H., 1997. Speciation of Lead in Contaminated Soils. *Environ. Pollut.* 98, 149–155. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00139-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00139-5)
- Schifman, L.A., Boving, T.B., 2015. Spatial and seasonal atmospheric PAH deposition patterns and sources in Rhode Island. *Atmos. Environ.* 120, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.056>
- Schneider, V., 2005. Apports de l'hydrodynamique et de la géochimie à la caractérisation des nappes de l'Oligocène et de l'Eocène et à la reconnaissance de leurs relations actuelles et passées: origine de la dégradation de la nappe de l'Oligocène (sud-ouest du bassin de Paris). PhD Thesis. Paris-Sud University.
- Schwarzenbach, R.P., 2006. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* (80-.). 313,

1072–1077. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>

- Schwarzenbach, R.P., Egli, T., Hofstetter, T.B., von Gunten, U., Wehrli, B., 2010. Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 35, 109–136. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-100809-125342>
- Schwientek, M., Rügner, H., Beckingham, B., Kuch, B., Grathwohl, P., 2013. Integrated monitoring of particle associated transport of PAHs in contrasting catchments. *Environ. Pollut.* 172, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.09.004>
- Schwientek, M., Rügner, H., Scherer, U., Rode, M., Grathwohl, P., 2017. A parsimonious approach to estimate PAH concentrations in river sediments of anthropogenically impacted watersheds. *Sci. Total Environ.* 601–602, 636–645. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.208>
- Semple, K.T., Morriss, a. W.J., Paton, G.I., 2003. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *Eur. J. Soil Sci.* 54, 809–818. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00564.x>
- Senesil, G.S., Baldassarre, G., Senesi, N., Radina, B., 1999. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* 39, 343–377. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00115-0)
- Shackelford, W.M., Keith, L.H., 1976. *Frequency of Organic Compounds Identified in Water*. Washington DC.
- Shapiro, S.S., Wilk, M.B., 1965. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika* 52, 591. <https://doi.org/10.2307/2333709>
- Sharma, R.K., Hajaligol, M.R., 2003. Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 66, 123–144. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00109-2)
- Shemer, H., Linden, K.G., 2007. Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene. *Water Res.* 41, 853–861. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.11.022>
- Shen, H., Tao, S., Liu, J., Huang, Y., Chen, H., Li, W., Zhang, Y., Chen, Y., Su, S., Lin, N., Xu, Y., Li, B., Wang, X., Liu, W., 2014. Global lung cancer risk from PAH exposure highly depends on emission sources and individual susceptibility. *Sci. Rep.* 4, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep06561>
- Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Liu, W.X., Shen, W.R., 2007. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. *Environ. Pollut.* 146, 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.07.009>
- Shin, W.-J., Ryu, J.-S., Lee, K.-S., Chung, G.S., 2013. Seasonal and spatial variations in water chemistry and nitrate sources in six major Korean rivers. *Environ. Earth Sci.* 68, 2271–2279. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1913-7>
- Short, J.W., Kolak, J.J., Payne, J.R., Van Kooten, G.K., 2007. An evaluation of petrogenic hydrocarbons in northern Gulf of Alaska continental shelf sediments – The role of coastal oil seep inputs. *Org. Geochem.* 38, 643–670. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.12.005>
- Shotyk, W., Appleby, P.G., Cheburkin, A.K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J.D., Reese, S., Knaap, W.O. Van Der, 1998. History of atmospheric lead deposition since 12,37014C yr BP from a Peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science* (80-.). 281, 1635–1640.
- Shuttleworth, K.L., Cerniglia, C.E., 1995. Environmental Aspects of PAH Biodegradation Shuttleworth and Cerniglia. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 291.
- Sicre, M.-A., Fernandes, M.B., Pont, D., 2008. Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle: Impact of floods. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 1935–1942. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.07.015>
- Siegel, S., Castellan, N.J., 1988. *Nonparametric statistics for the behavioral sciences*, McGraw-Hill.

- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 1994. *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Paris.
- Siudek, P., Frankowski, M., 2017. Atmospheric deposition of trace elements at urban and forest sites in central Poland – Insight into seasonal variability and sources. *Atmos. Res.* 198, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.07.033>
- Smith, H.G., Blake, W.H., 2014. Sediment fingerprinting in agricultural catchments: A critical re-examination of source discrimination and data corrections. *Geomorphology* 204, 177–191. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2013.08.003>
- Soares, A.A., Moldrup, P., Minh, L.N., Vendelboe, A.L., Schjonning, P., de Jonge, L.W., 2013. Sorption of Phenanthrene on Agricultural Soils. *Water, Air, Soil Pollut.* 224, 1519. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1519-z>
- Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 387–396. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00200-3)
- Sofowote, U.M., Hung, H., Rastogi, A.K., Westgate, J.N., Deluca, P.F., Su, Y., McCarry, B.E., 2011. Assessing the long-range transport of PAH to a sub-Arctic site using positive matrix factorization and potential source contribution function. *Atmos. Environ.* 45, 967–976. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.005>
- Sofuoglu, A., Odabasi, M., Tasdemir, Y., Khalili, N.R., Holsen, T.M., 2001. Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmos. Environ.* 35, 6503–6510. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00408-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00408-3)
- Stechmann, H., Dannecker, W., 1990. Characterization and source analysis of vehicle-generated aerosols. *J. Aerosol Sci.* 21, 287–290. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(90\)90240-X](https://doi.org/10.1016/0021-8502(90)90240-X)
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., 2016. Addition of biochar to sewage sludge decreases freely dissolved PAHs content and toxicity of sewage sludge-amended soil. *Environ. Pollut.* 218, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.063>
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.* 107, 377–389. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00165-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00165-7)
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36, 4735–4744. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00561-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00561-7)
- Stoate, C., Boatman, N., Borrallho, R., Carvalho, C.R., Snoo, G.R. d., Eden, P., 2001. Ecological impacts of arable intensification in Europe. *J. Environ. Manage.* 63, 337–365. <https://doi.org/10.1006/jema.2001.0473>
- Stringfellow, W.T., Aitken, M.D., 1995. Competitive metabolism of naphthalene, methylnaphthalenes, and fluorene by phenanthrene-degrading pseudomonads. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 357–362.
- Suess, M.J., 1976. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Total Environ.* 6, 239–250. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(76\)90033-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(76)90033-4)
- Sugden, C.L., Farmer, J.G., MacKenzie, A.B., 1993. Isotopic ratios of lead in contemporary environmental material from Scotland. *Environ. Geochem. Health* 15, 59–65. <https://doi.org/10.1007/BF02627823>
- Sutherland, R. a., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
- Syndicat de l'Orge, 2013. *Qualité des eaux superficielles du bassin de l'Orge aval*.
- Szuskiewicz, 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.044>
- Taylor, A., Blake, W.H., Couldrick, L., Keith-Roach, M.J., 2012. Sorption behaviour of beryllium-7 and implications for its use as a sediment tracer. *Geoderma* 187–188, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.04.013>
- Taylor, K.G., Owens, P.N., 2009. Sediments in urban river basins : a review of sediment – contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *J. Soils Sediments* 9, 281–303. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0103-z>
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.* 33, 241. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- Tessier, L., 2003. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- The European Parliament and the Council of the European Union, 2013. Directives of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* 2013, 1–17. <https://doi.org/http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32013L0039>
- Thévenot, D.R., Meybeck, M., Lestel, L., 2002. Métaux lourds : des bilans en mutation, Rapport de synthèse Piren-Seine 1998-2002.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.L., de Pontevès, C., Meybeck, M., 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Sci. Total Environ.* 375, 180–203. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.008>
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M.R., Montanarella, L., 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environ. Int.* 88, 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>
- Trably, E., Patureau, D., 2006. Successful Treatment of Low PAH-Contaminated Sewage Sludge in Aerobic Bioreactors. *Environ. Sci. Pollut. Res. - Int.* 13, 170–176. <https://doi.org/10.1065/espr2005.06.263>
- Tremblay, L., Kohl, S.D., Rice, J.A., Gagné, J.P., 2005. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Mar. Chem.* 96, 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.10.004>
- Trujillo-González, J.M., Torres-Mora, M.A., Keesstra, S., Brevik, E.C., Jiménez-Ballesta, R., 2016. Heavy metal accumulation related to population density in road dust samples taken from urban sites under different land uses. *Sci. Total Environ.* 553, 636–642. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.101>
- Uher, E., Mirande-Bret, C., Gourlay-Francé, C., 2016. Assessing the relation between anthropogenic pressure and PAH concentrations in surface water in the Seine River basin using multivariate analysis. *Sci. Total Environ.* 557–558, 551–561. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.118>
- Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M., Claxton, L.D., 2008. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from São Paulo, Brazil. *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 652, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2007.12.007>
- Vaasjoki, M., Gulson, B.L., 1985. Evaluation of drilling priorities using lead isotopes at the Lady Loretta lead-zinc-silver deposit, Australia. *J. Geochemical Explor.* 24, 305–316.

[https://doi.org/10.1016/0375-6742\(85\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0375-6742(85)90040-8)

- Van Metre, P., Mahler, B., 2003. The contribution of particles washed from rooftops to contaminant loading to urban streams. *Chemosphere* 52, 1727–1741. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00454-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00454-5)
- Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Furlong, E.T., 2000. Urban Sprawl Leaves Its PAH Signature. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4064–4070. <https://doi.org/10.1021/es991007n>
- Van Metre, P.C., Mesnage, V., Laignel, B., Motelay, A., Deloffre, J., 2008. Origins of Sediment-Associated Contaminants to the Marais Vernier, the Seine Estuary, France. *Water. Air. Soil Pollut.* 191, 331–344. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9628-9>
- Van Vaeck, L., Van Cauwenberghe, K., Janssens, J., 1984. The gas-particle distribution of organic aerosol constituents: Measurement of the volatilisation artefact in Hi-Vol cascade impactor sampling. *Atmos. Environ.* 18, 417–430. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90117-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90117-3)
- Van Velzen, D., Langenkamp, H., Herb, G., 1998. Antimony, its sources, applications and flow paths into urban and industrial waste: a review. *Waste Manag. Res.* 16, 32–40.
- Vane, C.H., Chenery, S.R., Harrison, I., Kim, A.W., Moss-Hayes, V., Jones, D.G., 2011. Chemical signatures of the Anthropocene in the Clyde estuary, UK: sediment-hosted Pb, 207/206Pb, total petroleum hydrocarbon, polyaromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl pollution records. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 369, 1085–1111. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0298>
- Varnosfaderany, M.N., Bakhtiari, A.R., Gu, Z., Chu, G., 2014. Perylene as an indicator of land-based plant biomarkers in the southwest Caspian Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 80, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.033>
- Venkataraman, C., Thomas, S., Kulkarni, P., 1999. SIZE DISTRIBUTIONS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS—GAS/PARTICLE PARTITIONING TO URBAN AEROSOLS. *J. Aerosol Sci.* 30, 759–770. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00761-7](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00761-7)
- Venny, Gan, S., Ng, H.K., 2012. Modified Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soils and the potential of bioremediation as post-treatment. *Sci. Total Environ.* 419, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.053>
- Veron, A., Church, T.M., Patterson, C.C., Erel, Y., 1992. Continental Origin and Industrial Sources of Trace Metals in the Northwest Atlantic Troposphere. *J. Atmos. Chem.* 14, 339–351.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. *Atmos. Environ.* 33, 3377–3388. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00376-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00376-8)
- Véron, A.J., Church, T.M., Flegal, A.R., 1998. Lead isotopes in the Western North Atlantic: Transient tracers of pollutant lead inputs. *Environ. Res.* 78, 104–111. <https://doi.org/10.1006/enrs.1998.3856>
- Viczian, M., Lasztity, A., Barnes, R.M., 1990. Identification of Potential Environmental Sources of Childhood Lead Poisoning by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry . Verification and Case Studies. *J. Anal. At. Spectrom.* 5.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2008. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853–868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>
- Von Uexküll, O., Skerfving, S., Doyle, R., Braungart, M., 2005. Antimony in brake pads—a carcinogenic component? *J. Clean. Prod.* 13, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.10.008>
- Vörösmarty, C.J., McIntyre, P.B., Gessner, M.O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S.E., Sullivan, C.A., Liermann, C.R., Davies, P.M., 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* 467, 555–561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>
- Wallbrink, P.J., Murray, A.S., 1994. Fallout of ⁷Be in South Eastern Australia. *J. Environ. Radioact.* 25,

- 213–228. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(94\)90074-4](https://doi.org/10.1016/0265-931X(94)90074-4)
- Wallbrink, P.J., Murray, A.S., 1993. Use of fallout radionuclides as indicators of erosion processes. *Hydrol. Process.* 7, 297–304. <https://doi.org/10.1002/hyp.3360070307>
- Wallbrink, P.J., Murray, A.S., Olley, J.M., 1998. Determining sources and transit times of suspended sediment in the Murrumbidgee River, New South Wales, Australia, using fallout ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb. *Water Resour. Res.* 34, 879–887.
- Walling, D.E., 2005. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. *Sci. Total Environ.* 344, 159–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.011>
- Walling, D.E., Owens, P.N., Waterfall, B.D., Leeks, G.J., Wass, P.D., 2000. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchments, UK. *Sci. Total Environ.* 251–252, 205–222. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00384-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00384-3)
- Walling, D.E., Quine, T.A., 1991. Use of ¹³⁷Cs measurements to investigate soil erosion on arable fields in the UK: potential applications and limitations. *J. Soil Sci.* 42, 147–165. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1991.tb00099.x>
- Walsh, C.J., Roy, A.H., Feminella, J.W., Cottingham, P.D., Groffman, P.M., Morgan, R.P., 2005. The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. *J. North Am. Benthol. Soc.* 24, 706–723. <https://doi.org/10.1899/04-028.1>
- Wang, C., Wu, S., Zhou, S., Shi, Y., Song, J., 2017. Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review. *Pedosphere* 27, 17–26. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60293-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60293-5)
- Wang, J.-Z., Guan, Y.-F., Ni, H.-G., Luo, X.-L., Zeng, E.Y., 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riverine Runoff of the Pearl River Delta (China): Concentrations, Fluxes and Fate. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5614–5619.
- Wang, X.-T., Miao, Y., Zhang, Y., Li, Y.-C., Wu, M.-H., Yu, G., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk. *Sci. Total Environ.* 447, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.086>
- Warren, R.S., Birch, P., 1987. Heavy metal levels in atmospheric particulates, roadside dust and soil along a major urban highway. *Sci. Total Environ.* 59, 253–256. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(87\)90446-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90446-3)
- Wei, W., Mandin, C., Blanchard, O., Mercier, F., Pelletier, M., Le Bot, B., Gloennec, P., Ramalho, O., 2016. Temperature dependence of the particle/gas partition coefficient: An application to predict indoor gas-phase concentrations of semi-volatile organic compounds. *Sci. Total Environ.* 563–564, 506–512. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.106>
- Wen, B., Zhou, J., Zhou, A., Liu, C., Li, L., 2018. A review of antimony (Sb) isotopes analytical methods and application in environmental systems. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 128, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.008>
- Wen, X., Yang, Y., Zeng, F., Huang, D., 2016. Influence of temperature and airflow on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by simulated self-combustion of coal partings. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 3601–3609. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.003>
- Werkenthin, M., Kluge, B., Wessolek, G., 2014. Metals in European roadside soils and soil solution - A review. *Environ. Pollut.* 189, 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.025>
- Westerholm, R.N., Alsberg, T.E., Frommelin, A.B., Strandell, M.E., Rannug, U., Winquist, L., Grigoriadis, V., Egebaeck, K.E., 1988. Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile. *Environ. Sci. Technol.* 22, 925–930. <https://doi.org/10.1021/es00173a010>

- White, J.C., Hunter, M., Nam, K., Pignatello, J.J., Alexander, M., 1999. CORRELATION BETWEEN BIOLOGICAL AND PHYSICAL AVAILABILITIES OF PHENANTHRENE IN SOILS AND SOIL HUMIN IN AGING EXPERIMENTS. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 1720. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(1999\)018<1720:CBBAPA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(1999)018<1720:CBBAPA>2.3.CO;2)
- WHO, 1998. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Hanover.
- Wickramasinghe, A.P., Karunaratne, D.G.G.P., Sivakanesan, R., 2012. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Biological indicators, lung cancer risk of realistic receptors and 'source-exposure-effect relationship' under different source scenarios. *Chemosphere* 87, 1381–1387. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.044>
- Widory, D., Roy, S., Le Moullec, Y., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, C., 2004. The origin of atmospheric particles in Paris: A view through carbon and lead isotopes. *Atmos. Environ.* 38, 953–961. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.11.001>
- Wiederhold, J.G., 2015. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2606–2624. <https://doi.org/10.1021/es504683e>
- Wiersum, U.E., 1996. The Formation of Polycyclic Aromatics, Fullerenes and Soot in Combustion. The Mechanism and the Environmental Connection. *Polycycl. Aromat. Compd.* 11, 291–300. <https://doi.org/10.1080/10406639608544678>
- Wijaya, A.R., Ouchi, A.K., Tanaka, K., Cohen, M.D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R., Ohde, S., 2013. Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implication for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *J. Geochemical Explor.* 126–127, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.009>
- Wijaya, A.R., Ouchi, A.K., Tanaka, K., Shinjo, R., Ohde, S., 2012. Metal contents and Pb isotopes in road-side dust and sediment of Japan. *J. Geochemical Explor.* 118, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.04.009>
- Wild, S.R., Obbard, J.P., Munn, C.I., Berrow, M.L., Jones, K.C., 1991. The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal-contaminated sewage sludges. *Sci. Total Environ.* 101, 235–253. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90037-F](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90037-F)
- Wilkinson, S.N., Hancock, G.J., Bartley, R., Hawdon, A.A., Keen, R.J., 2013. Using sediment tracing to assess processes and spatial patterns of erosion in grazed rangelands, Burdekin River basin, Australia. *Agric. Ecosyst. Environ.* 180, 90–102. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2012.02.002>
- Witter, A.E., Nguyen, M.H., Baidar, S., Sak, P.B., 2014. Coal-tar-based sealcoated pavement: A major PAH source to urban stream sediments. *Environ. Pollut.* 185, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.015>
- Wong, C.S.C., Li, X., Thornton, I., 2006. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ. Pollut.* 142, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.004>
- Wongwongsee, W., Chareanpat, P., Pinyakong, O., 2013. Abilities and genes for PAH biodegradation of bacteria isolated from mangrove sediments from the central of Thailand. *Mar. Pollut. Bull.* 74, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.025>
- Xia, X., Li, G., Yang, Z., Chen, Y., Huang, G.H., 2009. Effects of fulvic acid concentration and origin on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution: Importance of active oxygen. *Environ. Pollut.* 157, 1352–1359. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.039>
- Xu, C., Dong, D., Meng, X., Su, X., Zheng, X., Li, Y., 2013. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces under UV irradiation. *J. Environ. Sci.* 25, 569–575. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60083-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60083-7)
- Xu, J., Peng, X., Guo, C.S., Xu, J., Lin, H.X., Shi, G.L., Lv, J.P., Zhang, Y., Feng, Y.C., Tysklind, M., 2016. Sediment PAH source apportionment in the Liaohe River using the ME2 approach: A comparison to the PMF model. *Sci. Total Environ.* 553, 164–171.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.062>

- Yang, H., Rose, N., 2005. Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. *Environ. Int.* 31, 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.06.010>
- Yang, X., Cai, H., Bao, M., Yu, J., Lu, J., Li, Y., 2018. Insight into the highly efficient degradation of PAHs in water over graphene oxide/Ag 3 PO 4 composites under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* 334, 355–376. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.104>
- Yoon, S.S., Anh, D.H., Chung, S.H., 2008. Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation. *Combust. Flame* 154, 368–377. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.04.019>
- Youngblood, W.W., Blumer, M., 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1303–1314. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90137-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90137-4)
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Fowler, B.R., Cretney, W.J., Dallimore, S.R., McLaughlin, F.A., 1991. Geochemistry and fluxes of hydrocarbons to the Beaufort Sea shelf: A multivariate comparison of fluvial inputs and coastal erosion of peat using principal components analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 255–273. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90416-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90416-3)
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Ross, P.S., Johannessen, S.C., Dangerfield, N., 2015. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* 89–90, 80–116. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.10.002>
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- Yunker, M.B., McLaughlin, F.A., Fowler, B.R., Smyth, T.A., Cretney, W.J., Macdonald, R.W., McCullough, D., 1990. Hydrocarbon determination; Mackenzie River and Beaufort Sea shoreline peat samples. *Can. Data Rep. Hydrogr. Ocean Sci.* 7.
- Yunker, M.B., McLaughlin, F.A., Fowler, M.G., Fowler, B.R., 2014. Source apportionment of the hydrocarbon background in sediment cores from Hecate Strait, a pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* 76, 235–258. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.08.010>
- Zachmann, D.W., van der Veen, A., Friese, K., 2013. Floodplain lakes as an archive for the metal pollution in the River Elbe (Germany) during the 20th century. *Appl. Geochemistry* 35, 14–27. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.05.009>
- Zelenyuk, A., Imre, D., Beránek, J., Abramson, E., Wilson, J., Shrivastava, M., 2012. Synergy between Secondary Organic Aerosols and Long-Range Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12459–12466. <https://doi.org/10.1021/es302743z>
- Zhang, J., Liu, C.L., 2002. Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China—Weathering Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 1051–1070. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0879>
- Zhang, X.L., Tao, S., Liu, W.X., Yang, Y., Zuo, Q., Liu, S.Z., 2005. Source Diagnostics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Species Ratios: A Multimedia Approach. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9109–9114. <https://doi.org/10.1021/es0513741>
- Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.* 43, 812–819. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050>
- Zhou, H., Wu, C., Onwudili, J.A., Meng, A., Zhang, Y., Williams, P.T., 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions. *Waste Manag.* 36, 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.014>

- Zhou, S., Wenger, J.C., 2013. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. *Atmos. Environ.* 72, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.044>
- Zhou, W., Zhu, L., 2007. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environ. Pollut.* 147, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.018>

ANNEXE 1

Chapitre 3 – section 1

Supplementary material

Environmental Science and Pollution Research

Table A1 - S1. Aluminium and trace element concentrations measured in SPM collected in the Orge River between June 2015 and December 2016. D: Dourdan, E: Egly, Y: Yvette, V: Viry

Sample	Campaign	Season	Al	Cr		Co		Ni		Cu		Zn		Ag		Sb		Pb	
			g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹															
Limits of detection			0.1	2.4		0.01		0.3		0.2		1.1		0.002		0.1		0.01	
				mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD
D1	June 2015	Summer	50.4	64.0	-	15.0	-	35.0	-	32.0	-	141.0	-	0.2	-	1.3	-	42.0	-
D2	September 2015	Summer	40.1	47.3	0.0	8.1	0.3	20.7	0.2	20.1	0.4	84.8	9.7	0.2	0.01	1.0	0.10	29.0	0.1
D3	January 2016	Winter	44.8	49.4	0.3	12.8	0.2	27.8	0.3	25.7	0.2	128.8	0.3	0.3	0.02	1.3	0.05	44.2	1.5
D4	April 2016	Summer	39.0	48.0	1.1	13.9	0.1	30.3	0.2	25.8	0.2	125.3	2.4	0.1	0.00	1.5	0.02	44.6	0.8
D5	August 2016	Summer	50.9	58.2	0.4	13.6	0.2	34.4	0.3	30.4	0.6	158.4	1.0	0.2	0.04	1.3	0.04	50.7	0.4
D6	November 2016	Winter	34.6	44.0	0.9	16.1	0.4	28.0	0.4	26.2	0.2	181.2	2.1	0.2	0.01	1.3	0.01	53.0	2.2
D7	December 2016	Winter	41.7	44.8	0.6	12.2	0.1	27.0	0.2	24.7	1.0	137.5	1.6	0.3	0.13	1.0	0.03	46.3	0.8
D8	December 2016	Winter	43.5	47.5	0.1	12.7	0.1	28.4	0.9	24.8	0.5	136.2	0.7	0.2	0.01	1.0	0.08	45.8	0.5
E1	June 2015	Summer	53.7	91.0		14.0		40.0		76.0		448.0		0.6		2.6		74.0	
E2	September 2015	Summer	35.4	49.2	2.5	8.9	0.3	24.1	0.8	43.8	0.5	251.9	9.5	0.4	0.00	2.5	0.16	55.9	1.7
E3	January 2016	Winter	40.3	47.8	0.5	9.1	0.2	21.9	0.4	40.2	1.4	229.9	6.0	0.4	0.05	1.4	0.07	56.8	1.6
E4	April 2016	Summer	37.0	47.0	0.2	9.2	0.1	22.2	0.2	36.3	1.1	201.8	0.9	0.3	0.01	1.6	0.09	55.2	0.7
E5	August 2016	Summer	43.2	54.4	0.4	9.9	0.1	25.3	0.1	43.4	0.8	255.9	0.9	0.5	0.03	1.5	0.02	64.8	0.2
E6	November 2016	Winter	29.9	43.4	0.3	9.6	0.2	20.0	0.1	37.8	0.7	262.3	7.7	0.3	0.02	1.3	0.05	55.5	0.9
Y1	June 2015	Summer	39.6	53.0		11.0		28.0		43.0		252.0		0.4		1.4		51.0	
Y2	September 2015	Summer	20.7	38.8	0.4	6.6	0.2	20.3	0.2	42.8	1.1	238.3	5.9	0.4	0.00	1.9	0.33	45.7	1.1
Y3	January 2016	Winter	44.3	62.6	0.4	9.8	0.0	26.2	0.0	60.5	0.8	347.1	2.0	0.6	0.01	2.1	0.04	62.7	0.7
Y4	April 2016	Summer	34.8	50.3	0.5	8.4	0.0	22.8	0.7	52.3	0.7	279.4	0.4	0.4	0.01	2.0	0.07	57.2	0.5
Y5	August 2016	Summer	41.0	73.4	0.6	10.0	0.0	29.2	0.3	71.0	0.5	385.4	4.5	0.7	0.10	2.2	0.08	75.5	0.8
Y6	November 2016	Winter	38.6	63.5	3.7	9.9	0.3	26.2	0.7	56.3	1.4	393.5	14.6	0.5	0.07	1.9	0.10	65.9	1.0
V1	June 2015	Summer	42.4	72.0		12.0		33.0		84.0		408.0		1.9		2.4		78.0	
V2	September 2015	Summer	21.0	28.3	4.0	4.5	0.9	12.1	1.4	38.7	8.2	202.8	36.2	0.5	0.07	1.9	0.31	43.7	5.9
V3	January 2016	Winter	49.6	74.5	3.8	11.6	0.1	30.3	0.3	112.8	1.2	554.0	3.0	3.3	0.04	3.8	0.04	97.1	1.0
V4	April 2016	Summer	35.4	55.4	2.8	8.8	0.1	21.6	0.3	62.9	0.8	310.2	12.9	1.0	0.07	2.7	0.07	75.0	5.9
V5	August 2016	Summer	37.0	59.6	2.2	9.4	0.1	24.0	0.6	74.3	2.4	381.6	2.7	1.5	0.21	3.0	0.07	88.6	10.6
V6	November 2016	Winter	37.0	58.6	1.4	10.0	0.2	23.1	0.4	84.9	1.1	493.8	1.6	1.5	0.15	3.6	0.12	83.2	1.2
V7	December 2016	Winter	39.6	56.4	0.3	8.9	0.3	22.3	0.5	83.2	1.8	435.0	19.6	1.3	0.04	3.3	0.09	83.6	3.8
V8	December 2016	Winter	45.0	63.1	0.8	9.8	0.0	25.5	0.2	87.2	0.2	439.0	0.2	1.5	0.10	3.2	0.17	89.3	5.0

Table A1 - S2. Lead isotope ratios and associated standard deviation (SD, 2σ) measured in the Orge River SPM

Sample	Campaign	Season	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$		$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
				SD		SD
D1	June 2015	Summer	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D2	September 2015	Summer	1.1845	n.d.	2.0797	n.d.
D3	January 2016	Winter	1.1752	0.0017	2.0909	0.0009
D4	April 2016	Summer	1.1745	0.0013	2.0923	0.0029
D5	August 2016	Summer	1.1778	0.0019	2.0878	0.0011
D6	November 2016	Winter	1.1782	0.0053	2.0816	0.0086
D7	December 2016	Winter	1.1805	0.0015	2.0780	0.0019
D8	December 2016	Winter	1.1817	0.0005	2.0785	0.0017
E1	June 2015	Summer	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
E2	September 2015	Summer	1.1693	n.d.	2.0865	n.d.
E3	January 2016	Winter	1.1653	0.0010	2.0975	0.0031
E4	April 2016	Summer	1.1651	0.0025	2.1037	0.0050
E5	August 2016	Summer	1.1624	0.0020	2.1045	0.0004
E6	November 2016	Winter	1.1691	0.0009	2.0889	0.0010
Y1	June 2015	Summer	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Y2	September 2015	Summer	1.1621	0.0072	2.0984	0.0097
Y3	January 2016	Winter	1.1667	0.0020	2.1023	0.0013
Y4	April 2016	Summer	1.1642	0.0015	2.1060	0.0035
Y5	August 2016	Summer	1.1632	0.0024	2.1037	0.0006
Y6	November 2016	Winter	1.1689	0.0002	2.0913	0.0015
V1	June 2015	Summer	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V2	September 2015	Summer	1.1541	0.0021	2.1102	0.0049
V3	January 2016	Winter	1.1590	0.0021	2.1045	0.0063
V4	April 2016	Summer	1.1576	0.0024	2.1137	0.0093
V5	August 2016	Summer	1.1525	0.0077	2.1143	0.0071
V6	November 2016	Winter	1.1625	0.0012	2.0959	0.0022
V7	December 2016	Winter	1.1623	0.0003	2.0969	0.0005
V8	December 2016	Winter	1.1628	0.0011	2.0955	0.0009

Ratios in bold: insufficient material available to analyze replicates; n.d. not determined

Table A1 - S3. SPM enrichment factors (EF) in Cu, Zn, Pb and Sb. D: Dourdan, E: Egly, Y: Yvette, V: Viry

Sample	Campaign	EF Cu	EF Zn	EF Pb	EF Sb
D1	June 2015	3	2	2	2
D2	September 2015	2	1	2	2
D3	January 2016	2	2	3	2
D4	April 2016	3	2	3	3
D5	August 2016	3	2	3	2
D6	November 2016	3	4	4	3
D7	December 2016	3	2	3	2
D8	December 2016	2	2	3	2
E1	June 2015	6	6	4	4
E2	September 2015	5	5	4	6
E3	January 2016	4	4	4	3
E4	April 2016	4	4	4	4
E5	August 2016	4	4	4	3
E6	November 2016	5	6	5	4
Y1	June 2015	5	4	4	3
Y2	September 2015	9	8	6	7
Y3	January 2016	6	5	4	4
Y4	April 2016	6	5	5	5
Y5	August 2016	7	6	5	4
Y6	November 2016	6	7	5	4
V1	June 2015	8	6	5	5
V2	September 2015	8	6	6	7
V3	January 2016	10	8	5	6
V4	April 2016	8	6	6	6
V5	August 2016	9	7	7	7
V6	November 2016	10	9	6	8
V7	December 2016	9	7	6	7
V8	December 2016	8	7	5	6

Table A1 - S4. Radionuclide activities in suspended particulate matter (SPM) collected in the Orge River. D: Dourdan E: Egly, Y: Yvette, V: Viry

Sample	Campaign	¹³⁷ Cs	SD	²¹⁰ Pb _{xs}	SD	⁷ Be	SD
Bq.kg ⁻¹							
Limits of detection		0.3 – 0.5		3.4 ± 1.2		3 ± 0.7	
D1	June 2015	4.2	0.5	23.3	5.8	19.9	4.3
D2	September 2015	4.8	0.3	41.7	3.1	54.9	4.2
D3	January 2016	<DL	-	49.7	6.9	49.5	10.1
D4	April 2016	3.0	0.8	47.3	7.0	54.1	9.1
D5	August 2016	3.3	0.2	22.7	1.7	12.4	1.3
D6	November 2016	5.1	0.8	48.3	7.4	52.8	6.6
D7	December 2016	5.0	0.7	37.8	5.8	46.0	7.7
D8	December 2016	3.5	0.7	44.2	6.0	57.3	7.2
E1	June 2015	3.5	0.3	40.6	3.9	46.2	3.2
E2	September 2015	3.7	0.4	85.3	4.1	187.0	6.9
E3	January 2016	1.7	0.7	59.9	7.4	47.6	9.3
E4	April 2016	2.2	0.4	57.4	4.1	103.2	6
E5	August 2016	3.0	0.2	41.6	2.1	51.3	2.1
E6	November 2016	3.6	0.6	50.2	5.6	82.2	5.6
Y1	June 2015	4.3	0.3	67.0	3.8	142.4	4.2
Y2	September 2016	3.4	0.5	87.2	5.3	192.4	7.7
Y3	January 2016	4.7	1.1	86.7	10.4	137.7	12.2
Y4	April 2016	<DL	-	73.0	6.1	156.9	10
Y5	August 2016	3.0	0.2	69.5	2.1	119.3	2.6
Y6	November 2016	3.4	0.4	92.6	4.3	176.7	5.2
V1	June 2015	4.0	0.5	105.8	6.9	112.8	4.7
V2	September 2016	1.3	0.3	55.8	3.5	139.9	6.2
V3	January 2016	6.5	1.3	139.1	12.7	244.9	15.1
V4	April 2016	2.8	0.4	78.6	4.5	150.3	5.8
V5	August 2016	3.3	1.0	106.0	12.0	279.7	13.1
V6	November 2016	4.7	0.6	171.2	7.7	406.2	11.3
V7	December 2016	3.1	0.6	167.2	7.2	328.7	11.6
V8	December 2016	4.5	0.8	135.9	8.3	261.9	12.6

Table A1 - S5. Trace elements concentrations, enrichment factors and aluminum content of agricultural soils, RDS and river bank samples; standard deviation

Sample	Type of sample	g.kg ⁻¹				mg.kg ⁻¹												EF Pb	EF Cu	EF Zn	EF Ni	EF Cr	EF Co	EF Sb
		Al	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sb	Pb	mean	SD	mean	SD	mean	SD	mean	SD							
A1	Agricultural soil	45.5	53.6	-*	-	-	35.2	-*	23.7	-*	63.1	-*	-	-	21.0	-*	1	2	1	1	1	-	-	
A2	Agricultural soil	38.3	49.6	-*	-	-	31.2	-*	33.6	-*	58.8	-*	-	-	27.6	-*	2	4	1	1	1	-	-	
A3	Agricultural soil	32.4	22.4	-*	-	-	21.3	-*	11.4	-*	31.9	-*	-	-	9.2	-*	1	2	1	1	1	-	-	
A4	Agricultural soil	13.5	10.8	-*	-	-	4.8	-*	8.4	-*	14.2	-*	-	-	2.3	-*	1	3	1	1	1	-	-	
A5	Agricultural soil	27.2	30.3	0.8	6.1	0.1	11.3	0.1	14.3	0.02	74.2	1.2	1.7	1.2	33.9	0.4	3	2	2	1	1	1	5	
RDS1	RDS	23.4	84.7	2.0	11.3	0.2	24.5	2.2	165.8	3.8	655.0	29.1	9.7	0.4	257.7	6.1	28	43	17	1	2	3	33	
RDS2	RDS	22.6	88.4	1.0	12.4	0.1	41.3	1.2	323.7	11.9	1274	85.3	32.5	0.9	188.1	2.1	22	59	39	2	2	3	115	
RDS3	RDS	25.4	94.1	4.2	12.9	0.7	40.2	2.8	259.6	8.5	914.3	4.0	22.2	1.5	185.1	11.0	16	32	22	2	2	3	70	
RDS4	RDS	25.5	89.0	2.7	14.5	0.6	43.8	1.8	407.0	1.3	935.2	25.3	23.0	0.6	216.6	10.7	13	33	15	2	1	3	72	
RB 1	River bank	22.5	24.1	0.5	5.3	0.2	13.2	0.4	16.2	0.6	73.3	3.5	1.2	0.1	91.4	4.0	11	3	2	1	0	1	4	
RB 2	River bank	34.8	39.0	1.9	7.2	0.1	17.9	1.3	12.9	0.4	62.5	1.2	0.8	0.02	19.4	0.6	2	2	1	1	0	1	2	
RB 3	River bank	26.2	32.6	1.2	5.6	0.2	14.3	0.6	17.4	0.7	105.6	3.3	2.7	3.1	34.5	1.4	4	3	3	1	0	1	8	

(SD) obtained for duplicates ; -* SD not determined because of single determination

Table A1 - S6. Radionuclide activities in potential sediment sources collected in the Orge catchment (i.e. forest soils, agricultural soils, urban soils, road deposited sediments (RDS) and channel banks). <DL: lower than the detection limit (see Table A1 - S4).

	Type	Sampling date	¹³⁷ Cs		²¹⁰ Pb _{xs}		⁷ Be	SD (2σ)	AI
			Bq.kg ⁻¹	SD (2σ)	Bq.kg ⁻¹	SD (2σ)			
F1	Forest soil	2015	19.0	0.4	17.2	1.5	< DL	-	13.8
F2	Forest soil	2015	36.3	0.7	164.8	3.8	< DL	-	7.9
F3	Forest soil	2015	11.9	0.3	66.7	2.0	< DL	-	5.2
F4	Forest soil	2015	5.6	0.2	46.2	1.8	< DL	-	15.9
F5	Forest soil	2015	4.5	0.3	5.7	2.3	< DL	-	23.1
F6	Forest soil	2015	0.9	0.1	4.4	1.3	< DL	-	6.7
F7	Forest soil	2015	13.7	0.5	49.9	3.3	< DL	-	6.01
F8	Forest soil	2015	16.2	1.2	102.8	9.5	< DL	-	6.3
F9	Forest soil	2017	5.2	0.2	14.9	1.9	< DL	-	15.2
F10	Forest soil	2017	4.3	0.1	13.1	1.2	< DL	-	5.5
A1	Agricultural soil	2015	3.6	0.2	0.0	3.4	< DL	-	45.5
A2	Agricultural soil	2015	2.6	0.1	0.0	2.7	< DL	-	38.3
A3	Agricultural soil	2015	2.2	0.1	0.0	1.5	< DL	-	32.4
A4	Agricultural soil	2015	2.8	0.1	3.9	1.1	< DL	-	13.5
A5	Agricultural soil	2017	4.7	0.2	0.0	3.0	< DL	-	27.2
U1	Urban soil	2015	3.8	0.2	6.7	1.2	< DL	-	18.3
U2	Urban soil	2015	1.8	0.1	0.0	2.7	< DL	-	20.3
U3	Urban soil	2015	12.3	0.3	40.9	2.1	< DL	-	17.8
U4	Urban soil	2015	2.8	0.1	4.3	0.8	< DL	-	19.4
U5	Urban soil	2015	2.4	0.2	3.1	1.4	< DL	-	31.5
U6	Urban soil	2015	12.6	0.4	17.0	3.2	< DL	-	30.8
U7	Urban soil	2015	4.1	0.7	16.2	6.0	< DL	-	43.4
U8	Urban soil	2015	4.4	0.2	0.0	4.0	< DL	-	11.8
U9	Urban soil	2015	3.0	0.2	13.3	2.5	< DL	-	18.7
U10	Urban soil	2015	1.3	0.2	0.0	5.3	< DL	-	28.2
RDS1	RDS	2016	0.0	0.3	30.7	1.6	102.5	7.4	23.4
RDS2	RDS	2016	1.2	0.4	387.2	8.0	704.1	39.7	22.6
RDS3	RDS	2016	1.2	0.3	296.3	6.8	412.3	29.8	25.4
RDS4	RDS	2016	0.7	0.3	168.4	5.2	322.6	26.0	25.5
RB 1	River bank	2016	3.8	0.2	7.6	1.2	0.0	1.9	22.5
RB 2	River bank	2016	1.3	0.1	11.8	1.0	0.0	1.9	34.8
RB 3	River bank	2016	0.2	0.1	8.4	1.2	3.1	1.2	26.2

Table A1 - S7. Results of the calculated sediment contributions using the mean and highest/lowest radionuclide activities measured in road deposited sediments (RDS) for resolving the two-end-member equation (see the section 1.2.5)

Contribution calculations										
	Using median RDS ⁷ Be and ²¹⁰ Pb _{xs}		Using high RDS ⁷ Be and ²¹⁰ Pb _{xs}		Using low RDS ⁷ Be and ²¹⁰ Pb _{xs}		Mean contributions			
	Old particles	RDS contribution	Old particles	RDS contribution	Old particles	RDS contribution	Old particle		RDS contribution	
	Contribution in SPM in %		Contribution in SPM in %		Contribution in SPM in %		Mean	SD	Mean	SD
D1	95	5	97	3	94	6	95	2	5	2
D2	87	13	92	8	83	17	87	5	13	5
D3	88	12	93	7	85	15	89	4	11	4
D4	87	13	92	8	83	17	88	5	12	5
D5	97	3	98	2	96	4	97	1	3	1
D6	87	13	92	8	84	16	88	4	12	4
D7	89	11	93	7	86	14	89	4	11	4
D8	86	14	92	8	82	18	87	5	13	5
E1	89	11	93	7	86	14	89	4	11	4
E2	64	36	78	22	50	50	64	14	36	14
E3	89	11	93	7	85	15	89	4	11	4
E4	75	25	85	15	68	32	76	9	24	9
E5	88	12	93	7	84	16	88	4	12	4
E6	80	20	88	12	75	25	81	7	19	7
Y1	72	28	83	17	61	39	72	11	28	11
Y2	64	36	78	22	48	52	63	15	37	15
Y3	67	33	80	20	57	43	68	12	32	12
Y4	70	30	81	19	57	43	69	12	31	12
Y5	71	29	83	17	63	37	72	10	28	10
Y6	61	39	76	24	45	55	61	16	39	16
V1	73	27	84	16	65	35	74	10	26	10
V2	77	23	86	14	67	33	77	9	23	9
V3	41	59	65	35	24	76	43	21	57	21
V4	67	33	80	20	53	47	67	13	33	13
V5	55	45	73	27	37	63	55	18	45	18
V6	27	73	56	44	-*	-*	41	21	59	21
V7	29	71	57	43	1	99	29	28	71	28
V8	42	58	65	35	19	81	42	23	58	23

*: sample with radionuclide activities higher than those found in the potential sources

Table A1 - S8. Contribution of recently eroded particles estimated for the SPM samples collected in the Orge River based on the $^7\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratios model (Matisoff et al., 2005)

	Campaign	Contribution of recently eroded particles (%)
D1	June 2015	26
D2	September 2015	39
D3	January 2016	30
D4	April 2016	34
D5	August 2016	16
D6	November 2016	33
D7	December 2016	36
D8	December 2016	39
E1	June 2015	26
E2	September 2015	34
E3	January 2016	66
E4	April 2016	24
E5	August 2016	54
E6	November 2016	37
Y1	June 2015	49
Y2	September 2015	64
Y3	January 2016	66
Y4	April 2016	48
Y5	August 2016	64
Y6	November 2016	51
V1	June 2015	57
V2	September 2015	32
V3	January 2016	75
V4	April 2016	53
V5	August 2016	57
V6	November 2016	79
V7	December 2016	71
V8	December 2016	59

Table A1 - S9. SPM concentration at each sampling site and for each campaign

	Campaign	SPM concentration (mg.L⁻¹)
D1	June 2015	117.0
D2	September 2015	30.2
D3	January 2016	33.2
D4	April 2016	10.7
D5	August 2016	34.4
D6	November 2016	6.8
D7	December 2016	6.8
E1	June 215	83.5
E2	September 2015	42.0
E3	January 2016	13.1
E4	April 2016	11.7
E5	August 2016	17.4
E6	November 2016	7.1
Y1	June 2015	76.0
Y2	September 2015	143.9
Y3	January 2016	13.4
Y4	April 2016	14.1
Y5	August 2016	22.8
Y6	November 2016	10.6
V1	June 2015	8.5
V2	September 2015	49.0
V3	January 2016	21.8
V4	April 2016	10.2
V5	August 2016	7.0
V6	November 2016	11.0
V7	December 2016	11.0

Table A1 - S10. Median concentrations of TE and lead isotopic ratios in road deposited sediments (RDS) and comparison with the literature

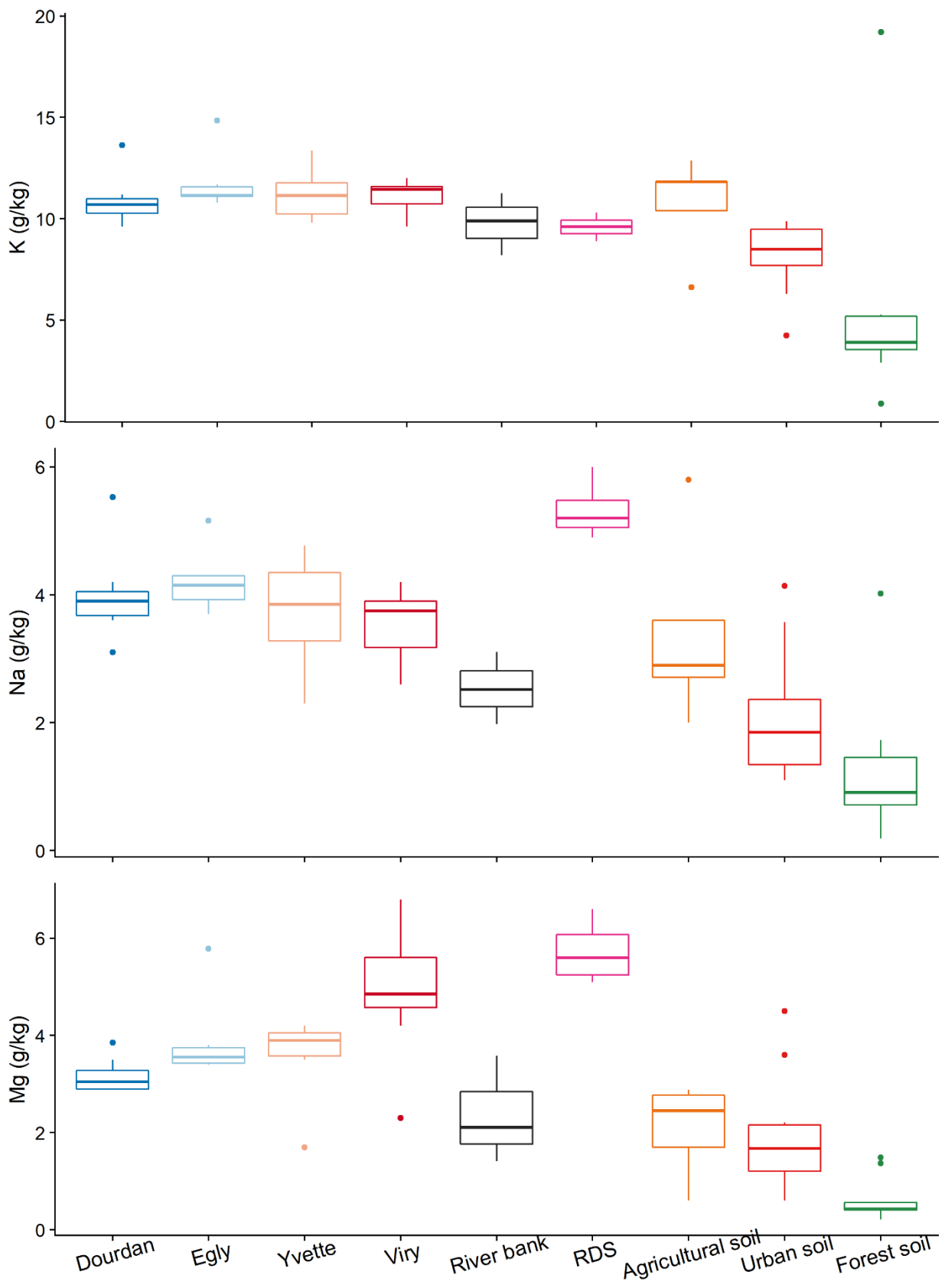
		Pb	Cu	Zn	Sb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb		²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	
		mg.kg ⁻¹				2s		2s	
This study	RDS1	234 ±52	228 ±144	581 ±63	6.9 ±0.9	1.1591	0.0019	2.1069	0.0044
	RDS2	183 ±29	307 ±16	1322 ±31	30.6 ±0.8	1.1521	0.0018	2.1132	0.0018
	RDS3	147 ±10	186 ±11	825 ±99	19.9 ±2.6	1.1492	0.0012	2.1146	0.0020
	RDS4	122 ±17	191 ±11	551 ±33	12.8 ±1.1	1.1512	0.0006	2.1146	0.0011
	RDS Dourdan 1	34.5 ±13.1	138.6 ±78.7	195.8 ±13.9	6.1 ±1.2	1.1613	0.0029	2.1105	0.0145
	RDS Dourdan 2	32.8 ±16.7	58.5 ±17.1	122.4 ±21.4	3.3 ±0.6	1.1576	0.0039	2.1057	0.0032
	Manchester, UK ^a	City (2001)	354	92	706	-	-	-	-
	Highway (2001)	185	132	606	-	-	-	-	
Gold Coast, Australia ^b	Clearview Estate	32.5	131.4	296.6	-	-	-	-	
	Nerang	25.7	65.5	176.4	-	-	-	-	
	Benowa	29.1	98.4	236.5	-	-	-	-	
	Surfers Paradise	38.4	70.8	90.4	-	-	-	-	
Japan ^c	Tokyo	245.0	-	1888.0	-	1.145	-	2.124	
	Osaka	156.5	-	934.5	-	1.147	-	2.117	
	Kyoto	72.6	-	1170	-	1.152	-	2.115	
Bangkok, Thailand ^d	Mo Chit	65.8	-	872	-	1.147	-	2.116	
	Victory Monument	38.1	-	414	-	1.144	-	2.115	
	Siam Square	63.8	-	526	-	1.153	-	2.108	
	Taksin	150	-	2571	-	1.145	-	2.118	

^a: (Robertson et al., 2003); ^b: (Gunawardana et al., 2012); ^c: (Wijaya et al., 2012); ^d: (Wijaya et al., 2013)

Table A1 - S11. Correlation matrix of trace elements in suspended particulate matter SPM collected in the Orge River (France) from June 2015 to December 2016.

	V	Cr	Mn	Co	Ni	Fe	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Cs	Ba	Tl
V	1.0																		
Cr	0.9	1																	
Mn	0.9	0.9	1.0																
Co	0.9	0.7	0.8	1.0															
Ni	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0														
Fe	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0													
Cu	0.5	0.7	0.5	0.1	0.3	0.4	1.0												
Zn	0.5	0.7	0.5	0.1	0.3	0.3	1.0	1.0											
As	0.8	0.7	0.7	0.9	0.9	0.8	0.1	0.1	1.0										
Se	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.0	0.0	-0.2	1.0									
Rb	1.0	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.4	0.5	0.8	0.0	1.0								
Sr	0.5	0.7	0.6	0.2	0.4	0.4	0.9	0.9	0.2	-0.1	0.5	1.0							
Mo	-0.5	-0.4	-0.5	-0.6	-0.5	-0.6	0.1	0.1	-0.3	-0.4	-0.5	-0.1	1.0						
Ag	0.4	0.5	0.3	0.1	0.2	0.3	0.9	0.8	0.0	0.2	0.3	0.8	0.1	1.0					
Cd	-0.4	-0.3	-0.5	-0.3	-0.4	-0.3	0.1	0.1	-0.5	0.6	-0.4	-0.1	0.3	0.2	1.0				
Sb	0.3	0.6	0.3	0.0	0.2	0.3	0.9	0.9	0.0	0.1	0.3	0.8	0.2	0.9	0.2	1.0			
Cs	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.4	0.4	0.8	0.1	1.0	0.5	-0.6	0.4	-0.4	0.3	1.0		
Ba	0.8	0.8	0.8	0.5	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	-0.3	0.8	0.8	-0.4	0.5	-0.6	0.4	0.8	1.0	
Tl	0.6	0.4	0.5	0.8	0.6	0.7	-0.2	-0.2	0.6	0.5	0.6	-0.2	-0.5	-0.2	0.0	-0.2	0.6	0.0	1.0

Figure A1 - S1. Concentrations in K, Na and Mg (in $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) measured in the Orge River SPM and in potential sediment sources (i.e. river banks, RDS, agricultural, urban and forest soils)



References

- Gunawardana, C., Goonetilleke, A., Egodawatta, P., Dawes, L., Kokot, S., 2012. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere* 87, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.012>
- Matisoff, G., Wilson, C.G., Whiting, P.J., 2005. The $^{7}\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ratio as an indicator of suspended sediment age or fraction new sediment in suspension. *Earth Surf. Process. Landforms* 30, 1191–1201. <https://doi.org/10.1002/esp.1270>
- Robertson, D.J., Taylor, K.G., Hoon, S.R., 2003. Geochemical and mineral magnetic characterisation of urban sediment particulates, Manchester, UK. *Appl. Geochemistry* 18, 269–282. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00125-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00125-7)
- Wijaya, A.R., Ouchi, A.K., Tanaka, K., Cohen, M.D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R., Ohde, S., 2013. Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implication for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *J. Geochemical Explor.* 126–127, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.009>
- Wijaya, A.R., Ouchi, A.K., Tanaka, K., Shinjo, R., Ohde, S., 2012. Metal contents and Pb isotopes in road-side dust and sediment of Japan. *J. Geochemical Explor.* 118, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.04.009>

ANNEXE 2

Chapitre 4

Bilans et dynamique des flux d'éléments majeurs et traces dans la phase dissoute

Dans cette annexe, sont répertoriés les flux journaliers de certains éléments majeurs et traces dans la phase dissoute de la colonne d'eau, estimés par sous bassin et par campagne, ainsi que les flux annuels. Des interprétations concernant les sources de contamination sont également proposées. Les résultats présentés ici alimentent en partie le Chapitre 4.

5. Calculs de flux

Les quatre sous-bassins drainés par les sites de prélèvements sont rappelés dans la figure A2 – 1 :

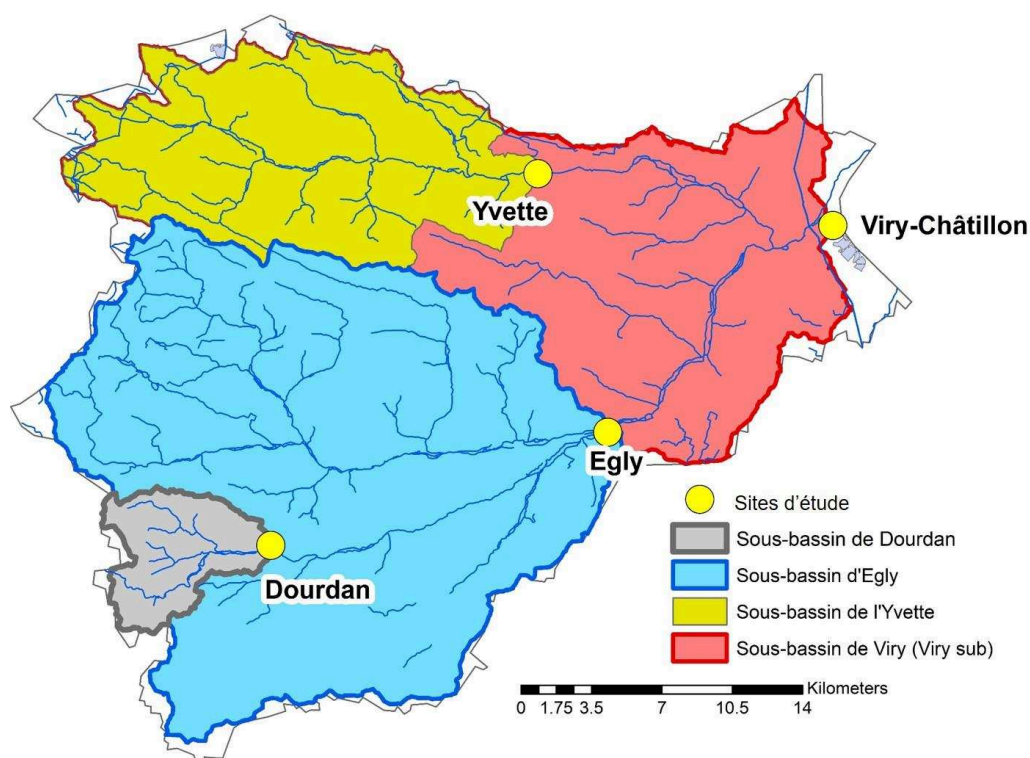


Figure A2- 8 : Répartition des sous-bassins drainés par les différentes stations de prélèvements du bassin de l'Orge

5.1. Flux journaliers par campagne

Les flux journaliers d'éléments traces (Cu, Zn, Sb, Pb) et d'éléments majeurs (Na, Cl, NO₃ et SO₄) pour la phase dissoute ont été calculés à partir des données de chaque campagne.

5.1.1. Flux de la phase dissoute

Les flux d'éléments majeurs et traces dans la phase dissoute ont été calculés à partir des équations suivantes (Eq. A-1 et A-2) :

$$\Phi_{maj,dis,S,j} = \frac{([MAJ]_{dis,S,j1} \times Q_{S,j1} \times 10^{-6}) + ([MAJ]_{dis,S,j2} \times Q_{S,j2} \times 10^{-6})}{2} \quad (A - 1)$$

$$\Phi_{ET,dis,S,j} = \frac{([ET]_{dis,S,j1} \times Q_{S,j1} \times 10^{-3}) + ([ET]_{dis,S,j2} \times Q_{S,j2} \times 10^{-3})}{2} \quad (A - 2)$$

Avec

- $\Phi_{maj,dis,S,j}$ et $\Phi_{ET,dis,S,j}$: les flux d'éléments majeurs et traces de la phase dissoute respectivement en Tonnes.j⁻¹ et g.j⁻¹ pour chaque site S, et chaque campagne j ;
- $[MAJ]_{dis,S,j1}$, $[MAJ]_{dis,S,j2}$ et $[ET]_{dis,S,j1}$, $[ET]_{dis,S,j2}$: les concentrations en éléments majeurs et traces des deux prélèvements (j1 et j2) effectués pour chaque site S à chaque campagne j, en g.m⁻³ et mg.m⁻³ ;
- $Q_{S,j1}$ et $Q_{S,j2}$ le débit aux stations S, pour les deux jours de la campagne j en m³.j⁻¹.

Les analyses géochimiques de la phase dissoute ont été effectuées sur 5 des 6 campagnes effectuées sur le bassin de l'Orge : Septembre 2015, Janvier 2016, Avril 2016, Août 2016 et Novembre 2016, ainsi que lors de la crue exceptionnelle de Juin 2016.

5.2. Flux moyen annuel

Le flux moyen annuel a été calculé de deux manières différentes, la première considérant des classes de débit associées à des concentrations respectives en ET, la seconde utilisant les données médianes d'éléments traces pour chaque site.

2.3.1.1. Flux annuel basé sur les classes de débit

Les classes de débit ont été déterminées en fonction des campagnes effectuées et des valeurs de l'hydrogramme, résultant du classement suivant :

Tableau A2 - 9 : Répartition des classes de débit déterminées

	Basses eaux	Moyennes eaux	Hautes eaux
--	-------------	---------------	-------------

Débit à l'exutoire (m ³ .s ⁻¹)	<2	2 - 5	>5
Campagnes correspondantes	Juin 2015, Août 2016	Janvier 2016, Novembre 2016	Septembre 2016, Avril 2016

Les flux moyens par station de prélèvement basés sur ces différentes classes sont calculés de manière suivante (Eq. A2 - 3):

$$\Phi_{disET,A1,S} = \sum_{i=1}^n ([ET]_{dis,c,S} \times Q_{i,c,S} \times 10^{-3}) \quad (A2 - 3)$$

$$\Phi_{disM,A1,S} = \sum_{i=1}^n ([MAJ]_{dis,c,S} \times Q_{i,c,S} \times 10^{-3}) \quad (A2 - 4)$$

Avec

- $\Phi_{disET,A1,S}$ et $\Phi_{disM,A1,S}$: les flux annuels d'éléments traces exportés par la phase dissoute en kg.an⁻¹ pour les ET et en T.a⁻¹ pour les majeurs pour chaque site S;
- $[ET]_{dis,c,S}$ et $[MAJ]_{dis,c,S}$: les concentrations en ET en mg.m⁻³ et en majeurs en g.m⁻³ pour chaque site S, correspondent aux campagnes associées à de la classe de débit du jour i,
- $Q_{i,S}$: le débit journalier en m³.j⁻¹ :

2.3.1.2. Flux annuel basé sur les mesures médianes

La seconde estimation du flux annuel est indépendante du régime hydrologique, et se base sur l'utilisation des mesures de chaque campagne, étendues à toute la période s'étendant entre deux collectes (Eq. A2 – 5 et A2 – 6).

$$\Phi_{disET,A2,S} = \sum_{i=1}^n ([ET]_{dis,med,S} \times Q_{i,S} \times 10^{-3}) \quad (A2 - 5)$$

$$\Phi_{disM,A2,S} = \sum_{i=1}^n ([MAJ]_{dis,med,S} \times Q_{i,S} \times 10^{-3}) \quad (A2 - 6)$$

Avec

- $\Phi_{disET,A2,S}$ et $\Phi_{disM,A2,S}$: les flux d'éléments traces exportés par la phase dissoute en kg.an⁻¹ pour les ET et en T.a⁻¹ pour les majeurs pour chaque site S, issus de la somme des n flux journaliers en g.j⁻¹ ;
- $[ET]_{dis,med,S}$ et $[MAJ]_{dis,med,S}$: les concentrations en éléments traces en mg.m⁻³ et en majeurs en g.m⁻³, correspondant aux valeurs médianes pour chaque site S intégrant toutes les campagnes;

- $Q_{i,S}$: le débit journalier en $m^3.j^{-1}$.

Les flux annuels finaux $\Phi_{disET,A,S}$ et $\Phi_{disM,A,S}$ ainsi que leurs erreurs respectives sont calculés à partir des deux estimations $\Phi_{dis,A1,S}$ et $\Phi_{dis,A2,S}$ pour les éléments traces et les majeurs. L'utilisation de deux méthodes différentes, l'une intégrant les régimes hydrologiques et la seconde se basant sur les valeurs médianes des mesures permet d'évaluer l'impact des variations temporelles des flux sur l'estimation annuels.

6. Variations temporelles des exports par la phase dissoute

6.1. Corrélations d'éléments majeurs et sources potentielles

La relation des concentrations en NO_3^- et SO_4^{2-} a montré des variations suivant les stations sur les rivières Orge et Yvette (Figure A2 – 2). En effet, deux tendances se distinguent, la première rassemble les sites de Dourdan et Egly, caractéristiques des bassins agricoles, tandis que les sites Yvette et Viry présentent un gradient croissant de concentrations en NO_3^- et SO_4^{2-} se rapprochant des niveaux observés dans les eaux usées rejetées à Egly. Cette relation permet ainsi de constater la présence de rejets urbains non négligeables dans le bassin de l'Yvette et montre l'apport de ces éléments par les rejets ponctuels (Le Pape et al., 2013).

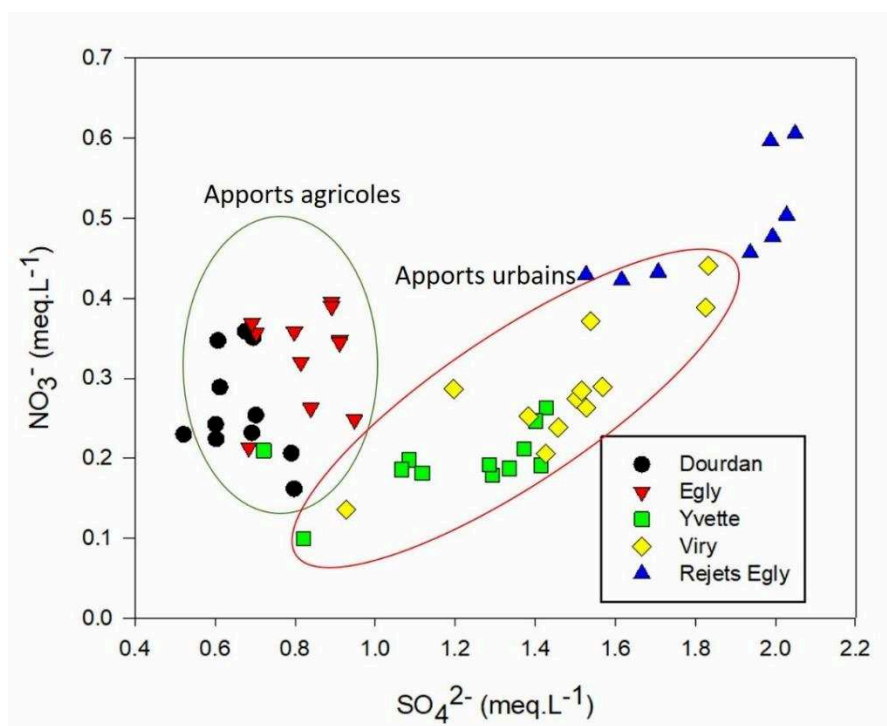


Figure A2 - 9 : Relation entre les concentrations de NO_3^- et SO_4^{2-} (en $meq.L^{-1}$) mesurées dans échantillons de l'Orge ainsi que dans les échantillons d'eaux usées collectés à Egly

La relation Na^+ et Cl^- (Fig. A2 – 4) montre également un gradient de concentration entre l’amont agricole (Dourdan et Egly) et l’aval plus urbanisé (Yvette et Viry), se rapprochant des niveaux de concentrations des rejets d’eaux usées à Egly se plaçant en pôle urbain. Les rejets ponctuels de ces deux éléments ont déjà été observés dans certaines études (Lax et al., 2017), mais ils sont généralement associés au salage des routes en période hivernale (Cooper et al., 2014; Moore et al., 2017), ou à l’industrie (Ambani and Annegarn, 2015; Prabha et al., 2013).

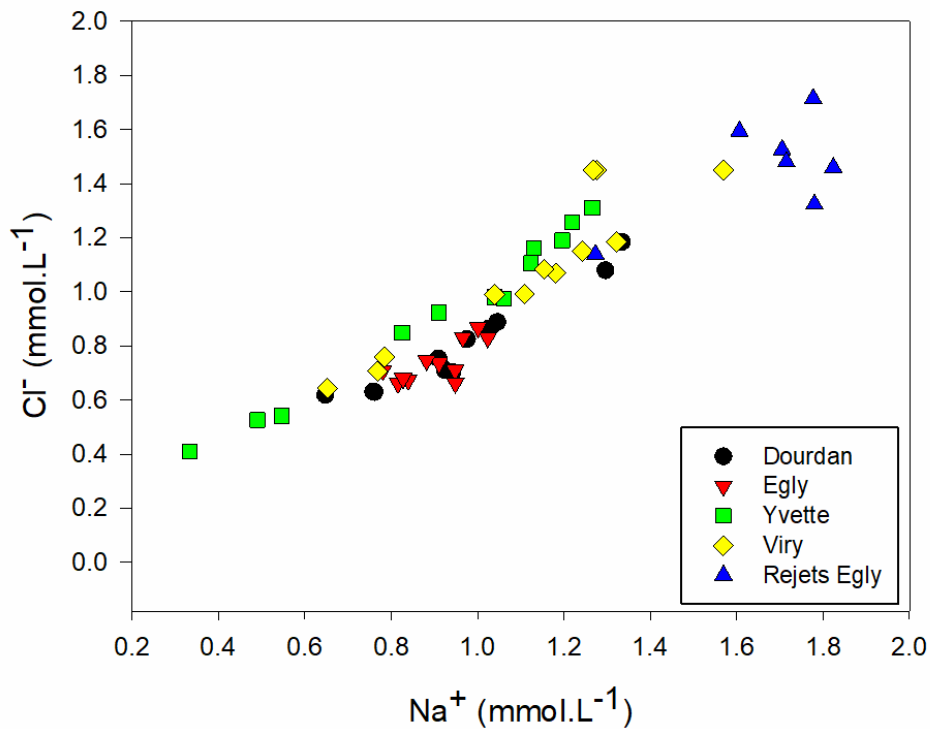


Figure A2 - 10 : Relation entre les concentrations en Na^+ et Cl^- (en mmol.L^{-1}) des prélèvements d'eau de rivière de l'Orge et des rejets d'eaux usées collectés à Egly

6.2. Flux d'éléments majeurs et traces

Les exports par la phase dissoute et par sous bassin ont été estimées pour NO_3 , SO_4 , Na et Cl et Cu, Zn, Sb, Pb.

Les flux calculés aux stations de Dourdan, Egly, Yvette et Viry (exutoire) sont répertoriés dans le tableau suivant (Tableau A2 – 2) :

Tableau A2 - 10 : Flux journaliers d'éléments majeurs et traces exportés par la phase dissoute aux stations de Dourdan, Egly, Yvette et Viry, par campagne

Site	Campagne	Débit	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cu	Zn	Sb	Pb
		(m ³ .s ⁻¹)	Tonnes.jour ⁻¹					Kg.jour ⁻¹		
Dourdan	Sept. 2015	0,3 ± 0,2	0,69 ± 0,38	1,26 ± 0,74	0,29 ± 0,14	1,04 ± 0,64	43 ± 32	65 ± 16	63 ± 27	1,8 ± 1
	Janv. 2016	0,2	0,34 ± 0,00	0,68 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,68 ± 0,01	22 ± 1	17 ± 6	3 ± 0,1	0,2
	Avr. 2016	0,3 ± 0,01	0,54 ± 0,04	0,99 ± 0,06	0,57 ± 0,06	0,85 ± 0,02	40 ± 5	208 ± 82	6 ± 2	3,4 ± 2,4
	Août 2016	0,1 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,18 ± 0,03	0,35 ± 0,03	12 ± 6	43 ± 47	10 ± 11	0,9 ± 0,1
	Nov. 2016	0,2 ± 0,02	0,40 ± 0,02	0,73 ± 0,03	0,30 ± 0,01	0,68 ± 0,05	14 ± 1	23 ± 6	21 ± 0,3	0,8
Egly	Sept. 2015	3,2 ± 2,2	4,4 ± 2,5	8,4 ± 4,8	3,8 ± 2,2	9,5 ± 5,5	397 ± 339	824 ± 542	456 ± 353	22,4 ± 13,3
	Janv. 2016	1,9 ± 0,1	2,6 ± 0,2	5,5 ± 0,2	4,0 ± 0,2	7,1 ± 0,2	186 ± 39	213 ± 56	23 ± 0,7	3,3 ± 2,2
	Avr. 2016	3,2 ± 0,4	5,4 ± 0,9	9,6 ± 1,5	5,9 ± 0,8	12,1 ± 1,6	374 ± 36	1550 ± 536	60 ± 13	15,3 ± 3,4
	Août 2016	0,8 ± 0,01	1,1 ± 0,02	2,1 ± 0,003	1,6 ± 0,05	2,3 ± 0,004	63 ± 9,3	139 ± 68	45 ± 47	6,1 ± 1,1
	Nov. 2016	1,8 ± 0,1	2,7 ± 0,2	5,0 ± 0,5	3,3 ± 0,5	6,1 ± 0,4	137 ± 2,9	420 ± 101	142 ± 12	12,7 ± 0,7
Yvette	Sept. 2015	1,7 ± 1,8	2,7 ± 1,4	4,3 ± 2,1	1,4 ± 0,7	8,5 ± 4,6	502 ± 510	2652 ± 3024	303 ± 96	29,1 ± 15,7
	Janv. 2016	1,0 ± 0,03	2,0 ± 0,2	3,2 ± 0,2	1,3 ± 0,02	5,6 ± 0,1	100 ± 10	310 ± 27	15 ± 1,8	2,6 ± 0,04
	Avr. 2016	1,4 ± 0,1	2,6 ± 0,01	3,9 ± 0,03	1,5 ± 0,2	6,6 ± 0,3	205 ± 14	633 ± 59	36 ± 0,8	10,3 ± 3,0
	Août 2016	0,5 ± 0,01	1,2 ± 0,02	1,8 ± 0,02	0,5 ± 0,01	2,6 ± 0,02	47 ± 6,1	111 ± 17	30 ± 26	3,6 ± 1,0
	Nov. 2016	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,3	3,5 ± 0,4	1,1 ± 0,1	5,4 ± 0,5	139 ± 60	517 ± 170	80 ± 39	11,4 ± 6,2
Viry (exut.)	Sept. 2015	6,5 ± 4,8	10,2 ± 5,4	17,2 ± 8,9	5,4 ± 2,6	28,8 ± 13,7	1733 ± 1626	8084 ± 8855	891 ± 670	122 ± 69,3
	Janv. 2016	3,5 ± 0,03	7,5 ± 0,5	12,9 ± 0,9	7,3 ± 0,8	23,5 ± 2,7	552 ± 147	2061 ± 561	55 ± 5	11,7 ± 4,2
	Avr. 2016	6,0 ± 1,2	12,5 ± 1,7	20,4 ± 2,6	9,2 ± 1,5	38,9 ± 6,6	1329 ± 597	3875 ± 212	164 ± 46	55,8 ± 28,5
	Août 2016	1,7 ± 0,01	4,3 ± 0,7	7,1 ± 1,1	3,0 ± 0,6	11,4 ± 1,4	257 ± 18	607 ± 29	88 ± 51	17,7 ± 0,4
	Nov. 2016	3,5 ± 0,1	7,6 ± 0,3	13,3 ± 0,3	4,7 ± 0,0	20,6 ± 0,9	480 ± 95	2661 ± 914	382 ± 137	52,1 ± 6,7

6.2.1. Flux d'éléments majeurs

D'après les flux de majeur estimés, on peut constater des écart types relativement faibles pour les campagnes de moyennes et basses eaux, tandis que lors des campagnes de crues saisonnières (Septembre 2015 et Avril 2016) les variations entre les deux prélèvements sont plus importantes, majoritairement dues aux différences de débit entre les deux jours de collecte au cours d'un même évènement (Tableau A2 – 2). A partir de ces flux, des proportions exportées par chaque sous bassin (Egly, Yvette et Viry_{sub}) ont été calculées, Dourdan étant intégré dans le sous bassin d'Egly. La répartition du débit associée à chaque sous bassin est stable, puisque celui d'Egly contribue à hauteur de 52% ± 4, le sous bassin d'Yvette à 28% ± 3 et le sous bassin de Viry_{sub} à 20% ± 4 (Figure A2 - 11).

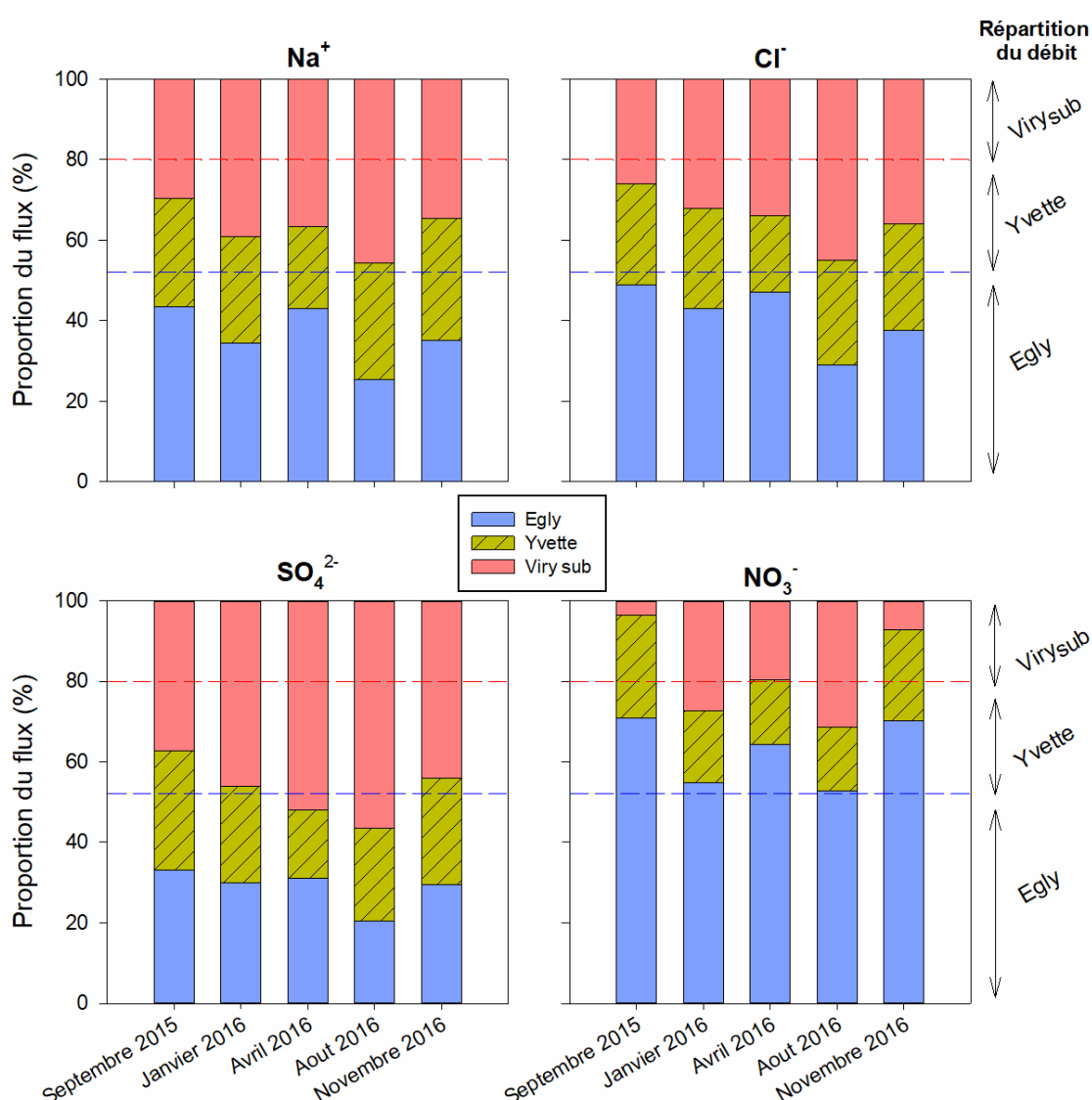


Figure A2 - 11 : Répartition des exports journaliers d'éléments majeurs dissous par sous bassin pour chaque campagne, ainsi que la répartition du débit associé à chaque sous bassin

Ces résultats dévoilent ainsi plusieurs tendances, indiquant des sources diverses pour les éléments considérés. Tout d'abord, la répartition des apports de nitrates NO_3^- entre les sous bassins est différente de celle des autres éléments. En effet, $63\% \pm 8$ des nitrates sont apportés par le sous bassin d'Egly, tandis que l'Yvette contribue à $20\% \pm 4$ et Viry_{sub} à $18\% \pm 12$. Les apports stables par le sous bassin en amont Egly indique des sources diffuses constantes, probablement liées aux activités agricoles, confirmant les observations des concentrations (Figure A – 2) Tableau 4 - 1. Les contributions sporadiques en NO_3^- du sous bassin de Viry_{sub} en aval pourraient être liées à des apports ponctuels comme des rejets d'eaux usées (Mayer et al., 2002; Shin et al., 2013), visibles en particulier en période de basses eaux en Août 2016. Les sulfates (SO_4^{2-}) présentent une répartition des contributions inverse aux nitrates, avec un apport majoritaire de Viry_{sub} ($47\% \pm 7$), comparé au sous bassins d'Egly ($29\% \pm 5$) et de l'Yvette ($24\% \pm 5$). Cet apport de sulfates par les rejets provenant des zones urbaines, a déjà été identifié (Bahar et al., 2008; Le Pape et al., 2013), et particulièrement important en basses eaux, lorsque les apports urbains sont les plus visibles (Le Pape et al., 2014), confirmant les observations faites sur les concentrations (Figure A2 – 2).

Concernant les sodium et chlorures, ils présentent des évolutions des contributions similaires, expliquées par leur corrélation (Figure A2 – 3) indiquant leur source commune. La répartition des apports montre une équivalence des apports d'Egly et Viry_{sub} contribuant respectivement à hauteur de $39\% \pm 8$ et $36\% \pm 6$, avec pourtant une répartition du débit de 50% pour Egly et 20% pour Viry_{sub}. Cette observation indiquerait un apport important de la zone urbaine en sels, déjà observé dans la littérature (Moore et al., 2017). Cependant l'apport le plus important en Na^+ et Cl^- provenant de Viry_{sub} est observé lors de l'étiage d'août 2016, pouvant indiquer une provenance majoritairement liée aux rejets d'eaux usées (Kelly et al., 2010)(Figure A2 - 10), plutôt qu'au salage des routes en hiver (Cooper et al., 2014; Robinson and Hasenmueller, 2017).

6.2.2. Flux d'éléments traces

Le flux d'éléments traces estimés pour les différentes campagnes sont ceux du Cu, Zn, Sb et Pb, considérés comme les plus affectés par l'urbanisation (cf Chapitres 3 et 4). De la même manière que pour les majeurs, les contributions des différents sous bassins au flux total ont été estimées (Figure A2 - 12).

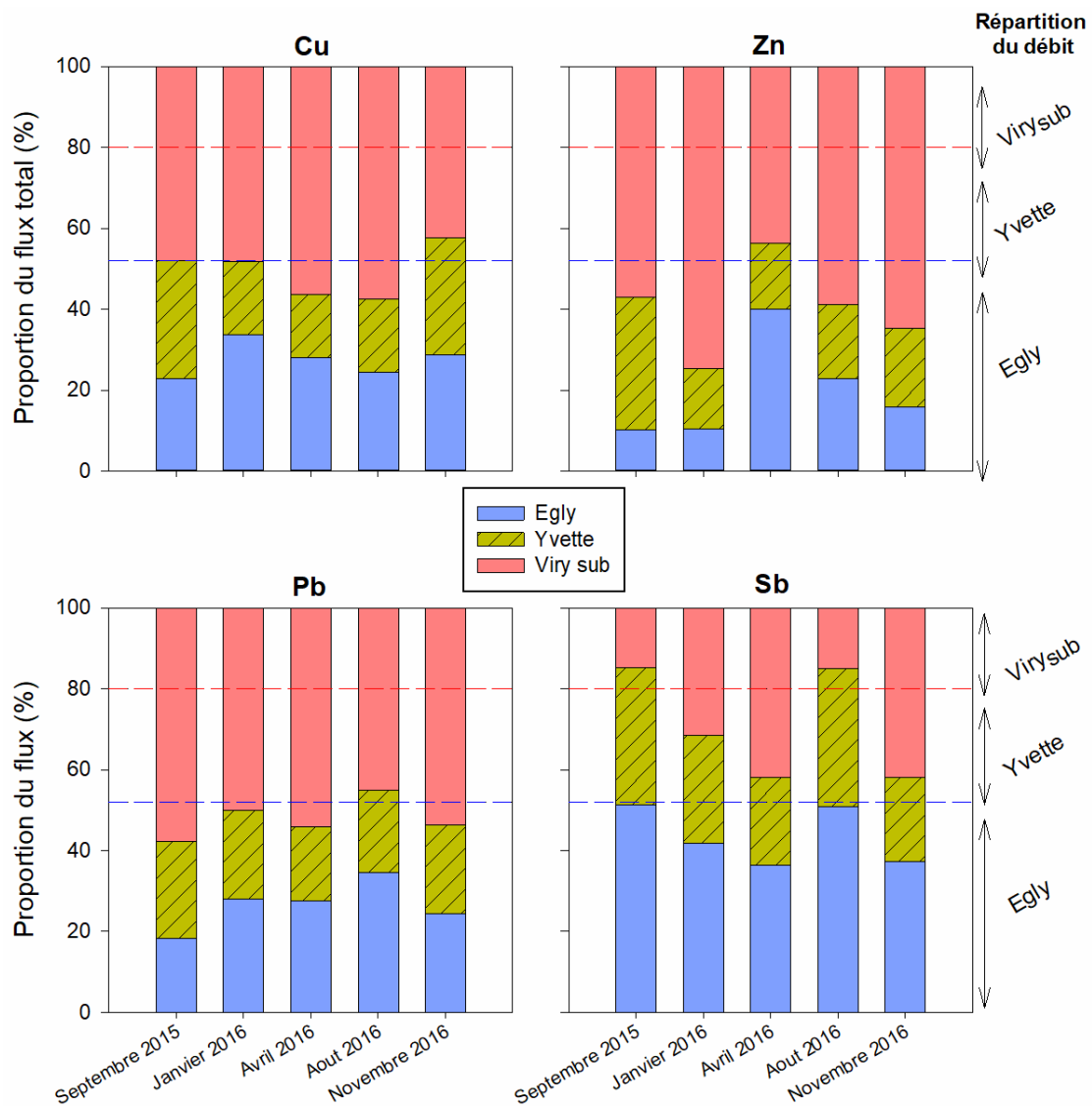


Figure A2 - 12 : Contributions des différents sous bassins aux flux d'éléments traces de l'Orge dans la phase dissoute

D'après les estimations des flux par sous bassins, deux tendances différentes semblent se dessiner, avec d'une part Cu, Zn et Pb apportés majoritairement par la zone urbaine Viry_{sub}, et d'autre part Sb dont la contribution de la zone urbaine n'est que sporadique. Ces apports de Cu, Zn et Pb dissous par le ruissellement sur les surfaces urbaines a été observé (Brown and Peake, 2006; Carling et al., 2015; Gasperi et al., 2010; Gromaire-Mertz et al., 1998; Van Metre and Mahler, 2003). Néanmoins, la contribution de Viry_{sub} au flux total est plus variable pour le Zn (60 % ± 11), comparée au Pb (52 % ± 5) et Cu (51 % ± 6), ce qui pourrait indiquer des sources et des dynamiques de transfert différentes.

Dans l'Orge, des rejets ponctuels ont été identifiés comme sources importantes de Zn (Le Pape et al., 2014), or les concentrations en Zn des rejets d'eaux usées observées à Egly s'avèrent très fluctuantes allant de 4.5 à 54 $\mu\text{g.L}^{-1}$ tandis que les concentrations en Pb et Cu restent stables (Figure A2 - 13). Cette variabilité du Zn dans les rejets peut être liée à certaines sources spécifiques comme les toitures ou gouttières en zinc, répandues dans la région (Davis et al., 2001; Gromaire et al., 2001), quand le Cu est considéré comme associé à l'agriculture et au trafic routier et le Pb à des contaminations historiques (Ayrault et al., 2012) et donc correspondraient à des sources plus diffuses. Enfin, le Sb dissous montre des apports urbains ponctuels en hiver (Janv. Et Nov. 2016) et lors de la crue d'Avril 2016, pouvant être reliés au trafic routier important en hiver et au ruissellement urbain lors des crues, le Sb étant émis par les freins de voiture (Cal-Prieto et al., 2001; Von Uexküll et al., 2005). Néanmoins, les concentrations sont constantes entre les sites de manière générale (Figure A2 - 13), indiquant l'origine naturelle majoritaire pour cet élément dans la phase dissoute.

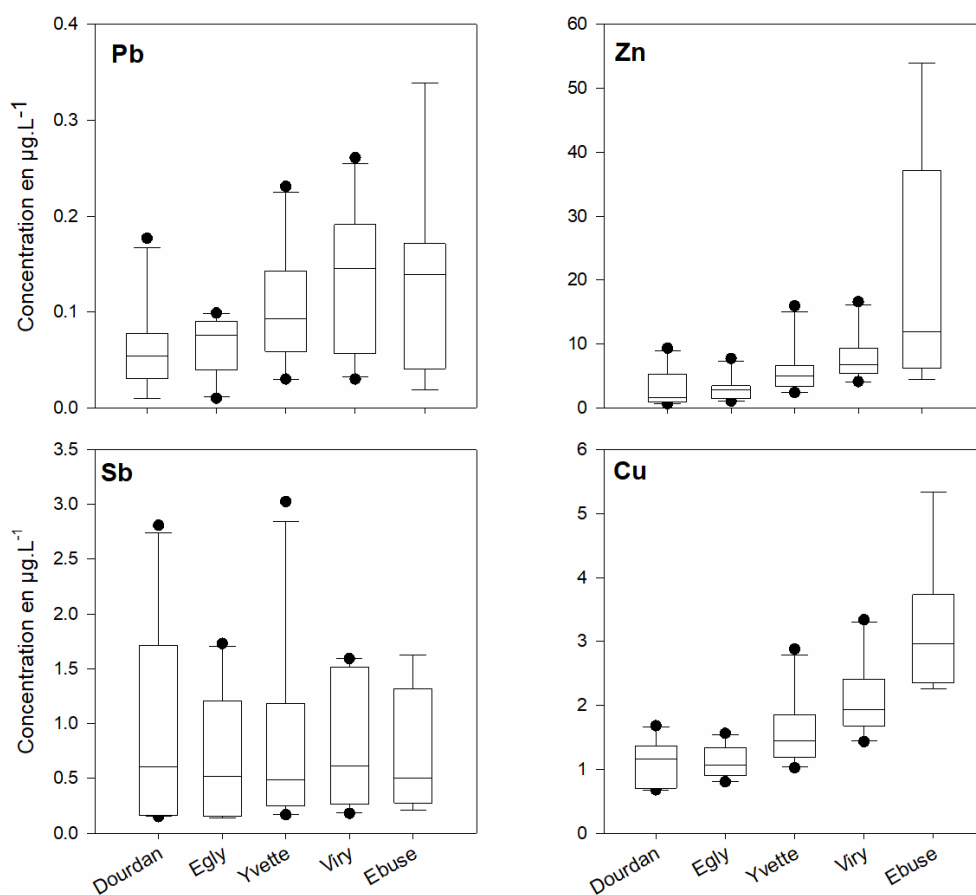


Figure A2 - 13 : Concentrations en Pb, Cu, Zn et Sb de la phase dissoute des eaux de rivière de l'Orge et de l'Yvette ainsi que des eaux de rejets à Egly (Ebuse)

6.3. Cas de la crue de Juin 2016

La crue exceptionnelle de juin 2016 a engendré des pics de débits atteignant $39,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à Viry, le 2 juin 2016, soit 10 fois le débit moyen. Des prélèvements ponctuels pour les quatre sites ont pu être effectués le 6 juin, soit lors de la décrue, avec un débit à l'exutoire de $15,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Trois prélèvements, deux sur l'Yvette et un à Viry ont été réalisés respectivement les 2 et 3 juin 2016 soit pendant le débit maximal.

De la même manière que précédemment, des flux ont été calculés pour les phases dissoute (Tableau 4 - 4) et un bilan de flux a été effectué pour le 6 juin 2016 (Figure A2 - 14).

Tableau A2 - 11 : Flux journaliers exportés par la phase dissoute pour les éléments majeurs ($\text{T} \cdot \text{j}^{-1}$) et les éléments traces ($\text{kg} \cdot \text{j}^{-1}$) lors de la crue de juin 2016

Site	Date	Débit $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Na $\text{T} \cdot \text{j}^{-1}$	Cl	NO3	SO4	Cu $\text{kg} \cdot \text{j}^{-1}$	Zn	Sb	Pb
Ourdan	06/06/2016	0,6	0,7	1,2	0,7	1,3	0,1	0,2	0,01	0,01
Egly	06/06/2016	9,1	12,8	21,7	12,1	35,7	2,6	4,3	0,18	0,07
Yvette2a	02/06/2016	14,4	11,7	14,7	16,2	43,1	5,1	9,6	0,49	0,40
Yvette2b	02/06/2016	14,4	15,1	21,6	14,4	63,6	3,0	19,6	0,31	0,24
Yvette	06/06/2016	3,1	4,0	3,9	3,1	12,0	1,1	3,3	0,24	0,12
Viry3	03/06/2016	34,9	44,6	69,6	53,6	173,2	14,6	116,0	1,03	1,63
Viry	06/06/2016	15,2	22,9	36,5	19,4	91,8	4,6	11,9	0,47	0,41

Les variations des débits lors de cet évènements sont très importants, en l'espace de 3 jours (du 3 au 6 juin), le débit à l'exutoire a diminué de moitié passant de $34,9$ à $15,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les flux exportés par sous bassins lors de la décrue de l'évènement (au 06/06/2016) montrent ainsi une répartition équivalente à celle du débit pour Na^+ , Cl^- et NO_3^- , tandis que les apports urbains de sulfates composent 50% de l'export total (Figure A2 - 14). Différentes distributions sont observées pour les éléments traces, avec une répartition équivalente au débit pour le Cu, tandis que les apports en Zn et Pb sont particulièrement importants pour la partie Viry_{sub} (respectivement de 37% et 52% pour 20% du débit). Enfin, le Sb dans la fraction dissoute, identifié comme non spécifique au milieu urbain, est majoritairement apporté par le sous bassin de l'Yvette (51% pour 20% du débit), et peut être lié aux formations géologiques contenant du gypse dans le bassin (cf Chapitre 2).

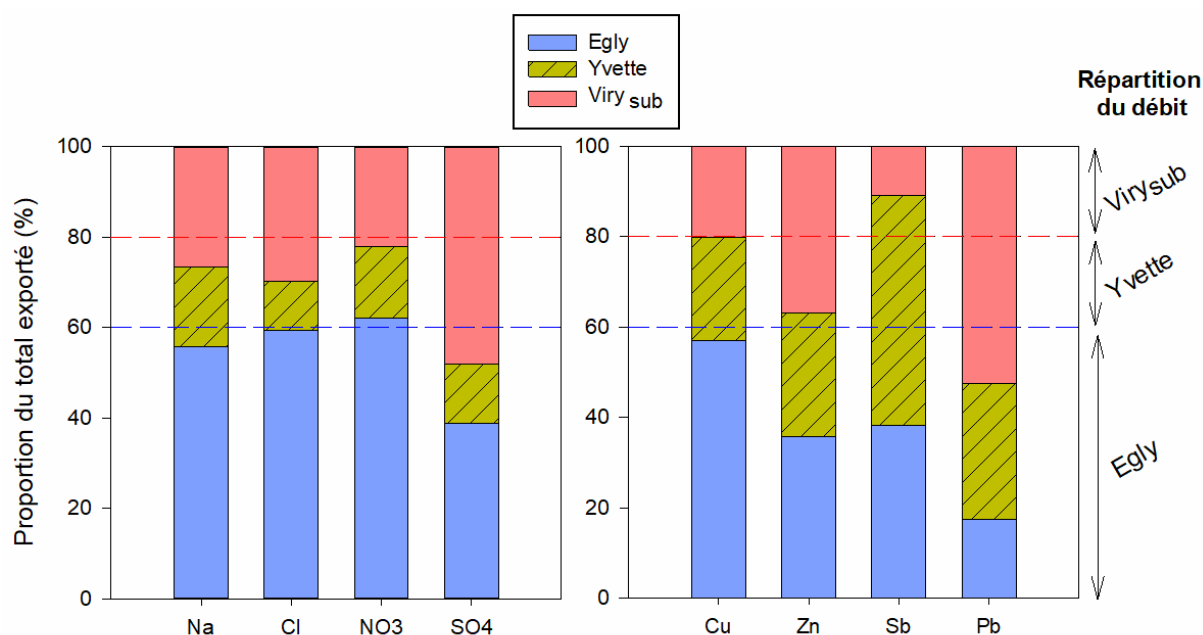


Figure A2 - 14 : Distribution des flux de majeurs et d'éléments traces dans la phase dissoute apportés par chaque sous bassin au 06/06/2016

7. Flux annuels pour la phase dissoute

Les flux annuels exportés par la rivière à l'exutoire et pour chaque sous bassin versant ont été estimées, pour la phase dissoute.

Le résultat a été reporté dans le Tableau 4 - 7 :

Tableau A2 - 12 : Flux annuels d'éléments traces dans la phase dissoute et particulaire des bassin de l'Orge et de ses sous bassins

	Kg.a⁻¹				Tonnes.a⁻¹			
	Cu	Zn	Sb	Pb	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻
Dourdan	9 ±0,5	24 ±1,8	8 ±0,5	0,5 ±0,01	134 ±11	277 ±2	160 ±6	296 ±13
Egly	82 ±4,5	212 ±31	49 ±5,9	5,2 ±0,7	1497 ±12	2809 ±135	1229 ±47	2342 ±83
Yvette	67 ±4,2	231 ±46	33 ±6,2	4,0 ±0,9	454 ±13	2180 ±93	838 ±49	1272 ±87
Exutoire	268 ±29	1049 ±97	94 ±20	17,5 ±1,7	2273 ±13	9448 ±255	3274 ±156	5564 ±313
Viry_{sub}	118 ±53	606 ±246	13 ±45	8,2 ±5	321 ±11	4459 ±482	1206 ±251	1950 ±483

A partir de ces flux, la contribution de chaque sous bassin à l'export total a pu être déduite pour la phase dissoute (Figure A2 - 15). On peut ainsi constater l'apport important de SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- et Cu, Zn, Pb dissous provenant de la zone urbaine Viry_{sub}, allant de 40 % (pour Na^+ et Cl^-) à 60 % (pour Zn), malgré une contribution de 20% au débit total de l'Orge à l'exutoire.

Les flux d'éléments majeurs et traces provenant du bassin de l'Yvette sont eux proportionnels à sa contribution au débit total de 20 %. Enfin, l'apport du bassin d'Egly est significatif pour les NO_3^- , et proportionnel au débit pour le Sb dissous, tandis que le reste des flux d'éléments traces et majeurs est inférieur à sa contribution au débit total en liaison avec les apports importants des bassin Yvette et Viry_{sub}. Le bassin d'Egly n'est donc par un contributeur important à la contamination de l'Orge excepté pour les nitrates.

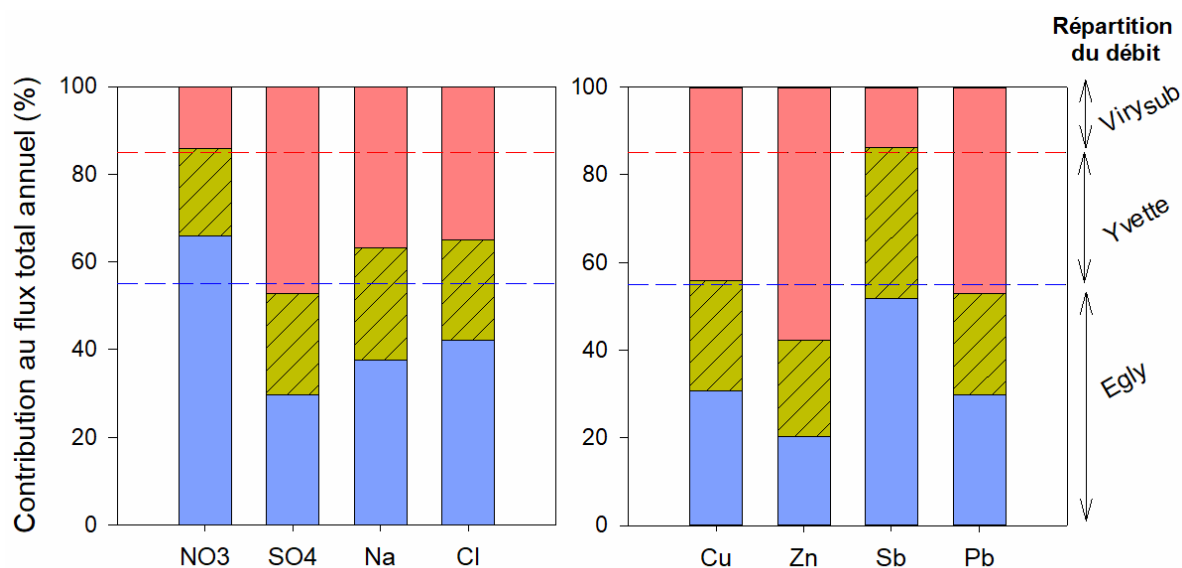


Figure A2 - 15 : Répartition des flux d'éléments majeurs et traces exportés par la phase dissoute par sous bassin

En conclusion, l'étude des éléments majeurs et traces dans la phase dissoute a permis de mettre en évidence une importante contamination de l'Orge par la zone urbaine en SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- et en Cu, Zn, Pb. Si les apports en Cu et Pb sont majoritairement diffus, les apports de SO_4^{2-} et Zn sont, eux, liés à des sources plus ponctuelles, tandis que la distinction entre les sources ponctuelles et diffuses est délicate pour Na^+ et Cl^- .

ANNEXE 3

Chapitre 5

Supplementary material

1. Material and methods

1.1. Catchment characteristics

Table A3 - S 1: Land uses and population densities in the Orge River sub-catchment

Sub-catchments	Dourdan	Egly	Yvette	Viry (outlet)
Surface (km²)	37.4	480	179	950
Urban areas (%)	6	11	20	56
Impervious surfaces (%)	3	4	9	24
Agricultural land (%)	86	49	42	33
Forests (%)	12	40	38	12
Population density (inhabitants.km⁻²)	300	1400	2 100	5 000

Table A3 - S 2: Water flow distribution at the sampling sites during the year 2016

Water flow (m ³ .s ⁻¹)	Dourdan	Egly	Yvette	Viry
Minimum	0.1	0.8	0.4	1.6
Maximum	3.4	17.6	23.6	39.7
Mean	0.2	1.9	1.0	3.5

1.2. European Quality Standards for PAHs

The water quality standards in the European Union are provided by the Water Framework Directive (WFD) 2013/39/UE, a revised version of WFDs 2000/60/CE and 2008/105/CE regarding the priority substances (The European Parliament and the Council of the European Union, 2013). All PAH congeners are not considered when establishing the maximum level values, as only 7 molecules are included in the monitoring requirements (Table S-3). Accordingly, no quality standard has been defined for the maximum concentration of total PAHs authorized in the water column. The maximum

concentration values were revised from the Directive 2008/105/CE, through a decrease in the authorized values, except for benzo(a)pyrene. The objective of good chemical status of water bodies in the EU countries must be achieved by 2021.

Table A3 - S 3: Environmental Quality Standards for PAHs in surface water provided by the Directive 2013/39/UE compared to the Directive 2008/105/CE and corresponding concentrations measured in the Orge River (this study)

Compounds	AA – EQS ⁽¹⁾	MAC – EQS ⁽²⁾	MAC – EQS (2008/105/CE)	Orge River mean value
	$\mu\text{g.L}^{-1}$			
Naphthalene	2	130	-	
Anthracene	0.1	0.1	0.4	2.8×10^{-3}
Fluoranthene	0.0063	0.12	1	0.02
Benzo(a)pyrene	1.7×10^{-4}	0.27	0.1	6.5×10^{-3}
Benzo(b)fluoranthene*	-	0.017	-	0.01
Benzo(k)fluoranthene*	-	0.017	-	5.5×10^{-3}
Benzo(g,h,i)perylene*	-	8.2×10^{-3}	-	6.8×10^{-3}

(1) : Annual average value

(2) : Maximum allowable value

*Compounds not mandatory to monitor for the annual survey of PAHs substances, only

benzo(a)pyrene is considered and assumed to be representative of the total PAH contamination

1.3. PAH analysis

The analysis protocol was derived from the US EPA methods (Eichelberger et al., 1988), adapted by the European Commission (Lerda, 2011) and improved and validated at the laboratory LEESU where the analyses are conducted in the current research (Bressy et al., 2011).

All the field material and laboratory glassware was washed with detergent (TFD4 5%), then rinsed with ultrapure water and finally grilled at 500°C for 4 hours. All the solvent used were of

chromatography quality, dichloromethane (DCM), methanol and acetone of Supravolv quality (Merck, VWR), heptane of Picograde quality (T.GC Promochem), ethyl acetate of Pestanal quality (Riedel-de-Haën). A commercial solution containing the 16 PAH measured (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene et benzo(g,h,i)perylene) was used for the Gas Chromatography calibration (SV Mix 5, Restek). An internal standard was used containing deuterated PAH in acetone (0.4 mg.L⁻¹), naphthalene-D8, acenaphtheneD10, phenanthreneD10, pyreneD12, chryseneD12 and peryleneD12 (PAH Mix 31 deuterated, brand:Dr. Ehrenstorfer, producer: LGC).

1.3.1. Extraction of liquid matrices

Rainfall and river water samples were filtered as soon as possible after the sampling (in general, within 4 hours after sampling and not later than 2 days) to avoid any evolution in PAH composition and organic matter degradation. Two successive filtrations were conducted using borosilicate glass microfiber filters, first with GF/D filters (Whatman®, porosity 2.7 µm), then GF/F filters (Whatman®, porosity 0.47 µm), both filters pre-heated at 500°C for 4 hours. The filters were frozen (-18°C) until solid extraction (see section 1.3.2). Immediately after filtration, 25 µL of the deuterated internal standard were added to the filtrate. Manual extraction on a Visiprep was performed using siliceous C18 cartridge Chromabond ® (6 mL, 2,000 mg, Macherey Nagem). The cartridges were first conditioned with methanol (10 mL) and ultrapure water (MilliQ, 10 mL), then the samples were passed through these cartridges with a 10 mL.min⁻¹ average rate. The cartridges were rinsed with ultrapure water (2 mL) and dried. The PAH were then eluted with a mixture of dichloromethane and ethyl acetate (80/20, v/v) and kept in brown glass falcons conserved in the freezer until purification.

1.3.2. Extraction of solid matrices

Solid samples (filters, sediment traps) were freeze-dried and sieved to 2 mm for SPM collected in sediment traps. An aliquot of 500 mg and filters cut in pieces were transferred to microwave Teflon vessels. A mixture of DCM and methanol (90/10, v/v) was added and 25 µL of the internal deuterated standard. The extraction was performed by microwave (Multiwave 3000, Anton Paar) by heating at 100°C for 15 min. Filtrates were then retrieved in glass balloons though filters previously washed with DCM. Evaporation of filtrates was then achieved using a rotary evaporator (Rotavapor®, Buchi) until

reaching a volume of 2 mL. The solutions were then transferred into brown glass falcons and stored in the freezer (-18°C) until purification.

1.3.3. Purification of samples

Purification process was identical for all samples, on 5 mL glass columns pre-heated at 500°C, filled with 2.1 g of silica (Sigma Aldrich, Merck grade 7754). The samples eluates were evaporated through nitrogen-fluxes and diluted in 300 µL of heptane, then added to the columns previously conditioned with 5 mL of heptane. The fraction corresponding to the compound with a lower polarity was first eliminated by the elution of 15 mL of heptane. Then, the PAH fraction was recovered from the elution of 10 mL of a mixture of DCM and heptane (20/80, v/v). Eluates were then stored in the freezer until injection.

1.3.4. Analysis by GC – MS and quality control

After concentration under nitrogen-fluxes, the samples were transferred in 50 µL of heptane for injection in the Gas Chromatography coupled with a Mass Spectrometer (Focus DSQ, Thermo Fisher Scientific) equipped with a column RXI-5SilMS (60 m long, 0.25 mm internal diameter, 0.25 µm thick of Restek film). The signal acquisition was performed using the selected ion monitoring (SIM) based on retention times of molecules allowing a better detection of the selected ions. Due to their high volatility, naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene could not be correctly quantified as being often in the background signal with no clear elution peak and were therefore not considered in the current research.

To ensure measurement quality, controls and blank analyses have been performed during the experiment. In addition, internal standard recovery was verified during the calibrating step and through the analysis of both high concentration and low concentration controls. Analysis of blanks showed the absence of significant contamination, remaining systematically under the quantification limits. The concentrations of PAH in the samples were calculated based on the deuterated internal standard recovery. The limits of detection (LD) and quantification (LQ) were quantified according to the French method (XP T 90 – 210), based on the results of 5 standard calibration values (Jung, 2009). The LD and LQ expressed in ng injected were extrapolated considering 2 L for liquid samples and 500 mg for solid samples (Table A3 - S 4). The concentrations of PAH were measured in a sediment certified reference material (CRM, NIST 1944) extracted with the solid samples, to check the measurement

quality on a matrix similar to those of the samples. Results obtained in the course of this work on the CRM were compared to the concentrations obtained for 36 measurements of the same CRM between 2009 and 2013 at the same lab (Table A3 – S5). The results were acceptable on the PAH measurements, although the error for indeno(1,2,3)pyrene and benzo(g,h,i)perylene was relatively high compared to those found in the 2009 – 2013 dataset. Moreover, the error for dibenzo(a,h)anthracene was high for both datasets (40% and 99% of error). These results, underlining the occurrence of significant analytical drifts for the heaviest PAHs, were also found in other studies (Gateuille et al., 2014a; Yunker et al., 1990), and the mean standard error of 23% over the 13 PAHs was also observed in multiple studies (Heemken et al., 1997; Park et al., 2002; Yunker et al., 1991).

Table A3 - S 4: Limits of detection (LD) and limits of quantification (LQ) for each PAH compound achieved in the current research

	LD (ng/L)	LD (ng/g)	LQ (ng/L)	LQ (ng/g)
Fluorene	0.9	4.5	2.6	13.1
Phenanthrene	0.6	3.1	1.8	8.8
Anthracene	0.4	1.8	1.0	5.1
Fluoranthene	0.3	1.4	0.8	3.8
Pyrene	0.3	1.4	0.8	3.9
Benzo(a)anthracene	0.3	1.7	0.7	3.5
Chrysene	0.3	1.4	0.8	3.9
Benzo(b)fluoranthene	0.3	1.6	0.9	4.4
Benzo(k)fluoranthene	0.3	1.6	0.9	4.4
Benzo(a)pyrene	0.3	1.5	0.8	4.0
Indeno(123)pyrene	0.3	1.3	0.7	3.3
Dibenzo(ah)anthracene	0.3	1.4	0.8	4.0
Benzo(g,h,i)perylene	0.3	1.6	0.9	4.6

Table A3 - S 5: Standard (NIST 1944) results obtained in the current research and 36 measurements conducted between 2009 - 2013 at the LEESU lab compared to the certified values

Nist 1944	Certified value ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Concentrations (2016) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) n = 3			Error to certified (%)	Mean concentrations (2009 - 2013) ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) n = 36			Mean error (%)
Fluorene	-	0.78	±	0.11	58*	0.49	±	0.18	-
Phenanthrene	5.27	4.90	±	0.99	7	5.51	±	0.86	5
Anthracene	1.77	1.36	±	0.61	23	1.15	±	0.32	35
Fluoranthene	8.92	7.79	±	0.87	13	9.07	±	1.47	2
Pyrene	9.7	6.62	±	0.90	32	8.00	±	1.52	17
Benzo(a)anthracene	4.72	3.88	±	0.72	18	4.01	±	0.59	15
Chrysene	4.86	5.63	±	0.89	16	5.43	±	0.90	12
Benzo(b)fluoranthene	3.87	5.20	±	0.48	34	4.72	±	0.89	22
Benzo(k)fluoranthene	2.3	2.56	±	0.77	11	2.14	±	0.39	7
Benzo(a)pyrene	4.3	3.48	±	0.33	19	3.39	±	0.54	21
Indeno(123)pyrene	2.78	1.87	±	0.54	33	2.76	±	0.56	1
Dibenzo(ah)anthracene	0.42	0.59	±	0.16	40	0.85	±	0.22	99
Benzo(g,h,i)perylene	2.84	1.91	±	0.38	33	2.76	±	0.55	3

***: error estimated taking into account the mean values of the 2009 – 2013 dataset as the reference concentration**

2. Results and discussion – additional data

2.1. Atmospheric fallout

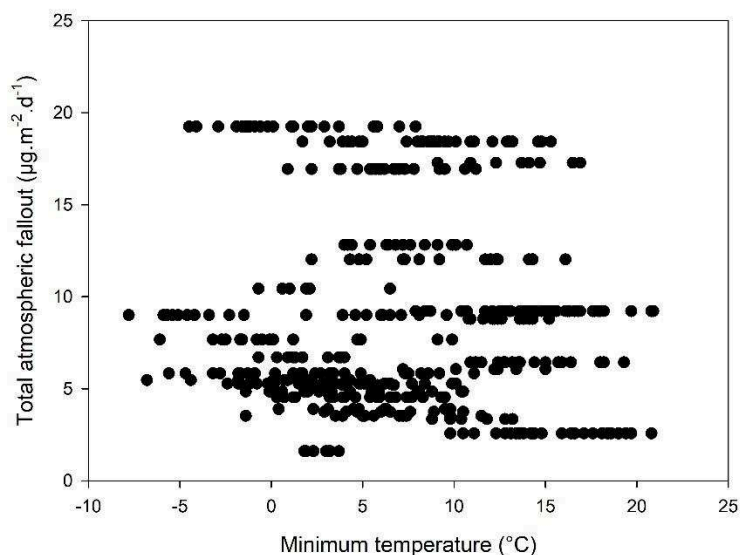


Figure A3 - S 1: Relationship between total atmospheric fallout and minimum temperature during the sampling period

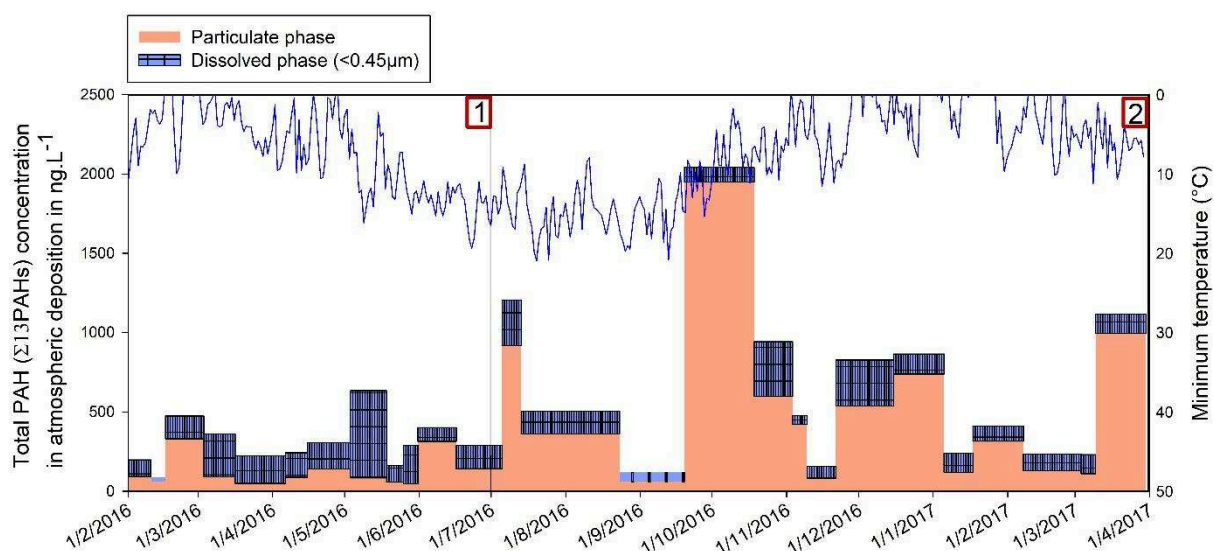


Figure A3 - S 2: Concentration in PAH ($\Sigma 13\text{PAHs}$, ng.L^{-1}) in the atmospheric fallout with the distinction of particulate and dissolved phases and evolution of the minimum air temperature measured in the south of the catchment (from www.meteofrance.com). The distinction between periods 1 and 2 is made because of changes in sample filtration material with the use of GF/F filters only during period 1 and the combined use of GFD/GFF during period 2.

Table A3 - S 6: Detailed PAH concentrations in river SPM and atmospheric particles in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ as well as in dissolved fraction of atmospheric deposition and river water in $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

	Particulate concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)						Dissolved concentration ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)					
	SPM n = 53			Atmospheric particles n = 25			River water n = 29			Atmospheric n = 24		
	Med.	±	SD	Med.	±	SD	Med.	±	SD	Med.	±	SD
Fluorene (Fl)	0.11	±	0.1 8	0.52	±	1.06	4.59	±	10.35	17.58	±	32.37
Phenanthrene (Phe)	0.38	±	0.3 5	1.71	±	1.84	20.50	±	19.42	51.60	±	420.95
Anthracene (Ant)	0.03	±	0.0 5	0.28	±	2.21	1.56	±	2.51	4.36	±	14.01
Fluoranthene (Flh)	0.75	±	0.6 4	2.99	±	7.25	5.25	±	9.99	14.11	±	22.85
Pyrene (Py)	0.53	±	0.5 2	2.49	±	3.96	2.65	±	3.34	7.05	±	22.66
Benzo(a)anthracene (BaA)	0.36	±	0.5 3	0.52	±	1.19	0.35	±	0.26	0.68	±	8.87
Chrysene (Chr)	0.43	±	0.6 6	1.09	±	2.30	0.35	±	0.43	2.89	±	10.75
Benzo(b)fluoranthene (BbF)	0.65	±	0.9 8	1.28	±	2.56	0.45	±	1.06	2.01	±	4.78
Benzo(k)fluoranthene (BkF)	0.26	±	0.6 1	0.59	±	1.94	0.13	±	11.73	1.12	±	4.40
Benzo(a)pyrene (BaP)	0.43	±	0.7 2	0.63	±	1.15	0.14	±	0.88	0.55	±	3.55
Indeno(1,2,3)pyrene (IndP)	0.34	±	1.1 6	0.45	±	0.68	0.12	±	0.37	0.65	±	1.30
Dibenzo(a,h)anthracene (DbahA)	0.08	±	0.9 7	0.15	±	0.22	0.05	±	0.42	0.22	±	0.78
Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)	0.30	±	1.2 3	0.43	±	0.69	0.13	±	0.24	0.59	±	1.46
Total 13 PAH	4.61	±	6.9 9	13.81	±	22.27	41.15	±	46.40	126.51	±	468.83

2.2. River contamination and fluxes

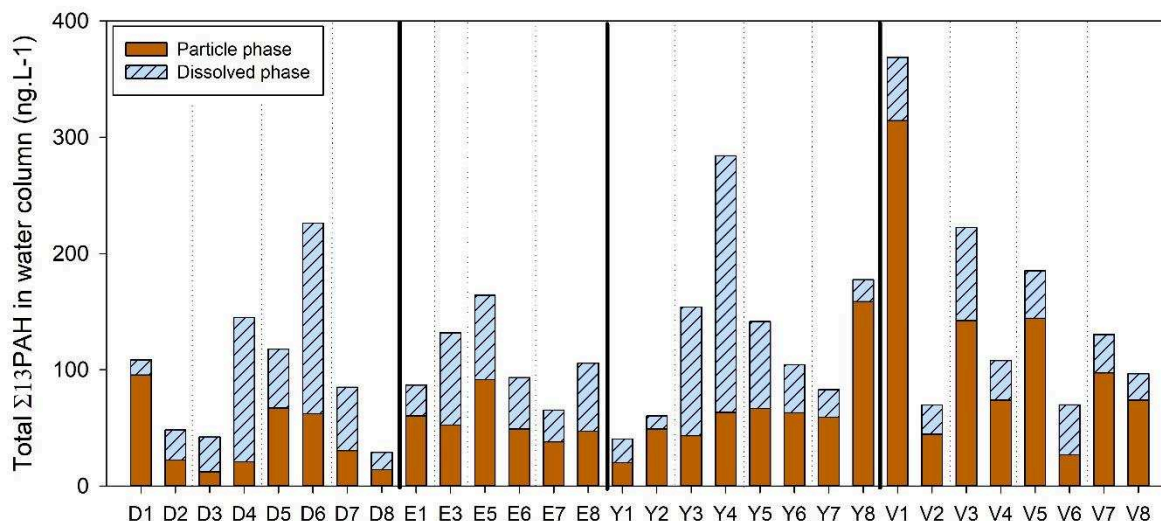


Figure A3 - S 3: Partition of PAH between dissolved and particulate phases in the Orge River samples for the successive sampling sites in downstream direction (D: Dourdan, E: Egly, Y: Yvette, V: Viry) and for the successive campaigns (1 and 2: January 2016, 3 and 4: April 2016, 5 and 6: August 2016, 7 and 8: November 2016).

Table A3 - S 7: Detailed seasonal PAH fluxes in the dissolved and particulate phases transiting the Orge River in g.d^{-1}

Site	Campaign	Dissolved fluxes			Particulate fluxes		
		g.d^{-1}			g.d^{-1}		
Egly	January 2016	4.4*			9.9	±	0.9
	April 2016	23.9*			14.4	±	10.4
	August 2016	4.0	±	1.4	7.0	±	3.9
	November 2016	6.6	±	3.0	5.4	±	0.5
Yvette	January 2016	1.3	±	0.5	1.5	±	2.2
	April 2016	20.5	±	8.5	6.9	±	1.4
	August 2016	2.4	±	1.0	3.4	±	2.5
	November 2016	1.8	±	0.05	5.2	±	2.8
Viry	January 2016	11.7	±	5.7	30.3	±	7.5
	April 2016	31.8	±	23.2	45.3	±	18.9
	August 2016	6.0	±	0.2	6.3	±	2.0
	November 2016	8.2	±	1.9	27.6	±	3.5

*: only one sample considered due to analytical issues

2.3. PAH stocks – soil concentrations

Table A3 - S 8: Estimated stock of PAH in soils (0 – 10 cm) based on data available for soils of the Seine river basin (Gaspéri et al., 2018) and comparison with current atmospheric deposition in the Orge River catchment

	PAH concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $\Sigma 13\text{PAHs}$)			PAH stock in $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$		
	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy
Forest soils (n = 2)	0.22	2.3	1.3	0.04	0.5	0.3
Agricultural soils (n = 10)	0.17	55	10.3	0.03	11	2.1
Urban soils (n = 19)	0.15	56	6.1	0.03	11	1.2

References

- Bressy, A., Gromaire, M.-C., Lorgeoux, C., Chebbo, G., 2011. Alkylphenols in atmospheric depositions and urban runoff. *Water Sci. Technol.* 63, 671 LP-679.
- Eichelberger, J.W., Behymer, T.D., Eichelberger, W.L.J.W., 1988. METHOD 525.2 Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillarity column gas chromatography/ mass spectrometry. Revision 2.0.
- Gasperi, J., Ayrault, S., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Labadie, P., Budzinski, H., Blanchard, M., Muresan, B., Caupos, E., Cladière, M., Gateuille, D., Tassin, B., Bordier, L., Teil, M.-J., Bourges, C., Desportes, A., Chevreuil, M., Moilleron, R., 2016. Contamination of soils by metals and organic micropollutants: case study of the Parisian conurbation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8005-2>
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2014. Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Sci. Total Environ.* 470–471, 608–617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.009>
- Heemken, O.P., Theobald, N., Wenclawiak, B.W., 1997. Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, Sonication, and Methanolic Saponification Extractions for the Determination of Organic Micropollutants in Marine Particulate Matter. *Anal. Chem.* 69, 2171–80. <https://doi.org/10.1021/ac960695f>
- Jung, S., 2009. Impacts des rejets urbains sur les milieux aquatiques Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoie, France) et du bassin de

Pampulha (Belo Horizonte, Brésil). Université Paris-Est.

Lerda, D., 2011. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Factsheet 4th edition, in: JRC Technical Notes. European Union.

Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 36, 2917–2924. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00206-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00206-6)

The European Parliament and the Council of the European Union, 2013. Directives of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* 2013, 1–17. <https://doi.org/http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32013L0039>

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Fowler, B.R., Cretney, W.J., Dallimore, S.R., McLaughlin, F.A., 1991. Geochemistry and fluxes of hydrocarbons to the Beaufort Sea shelf: A multivariate comparison of fluvial inputs and coastal erosion of peat using principal components analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 255–273. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90416-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90416-3)

Yunker, M.B., McLaughlin, F.A., Fowler, B.R., Smyth, T.A., Cretney, W.J., Macdonald, R.W., McCullough, D., 1990. Hydrocarbon determination; Mackenzie River and Beaufort Sea shoreline peat samples. *Can. Data Rep. Hydrogr. Ocean Sci.* 7.

ANNEXE 4

Chapitre 6

Supplementary material

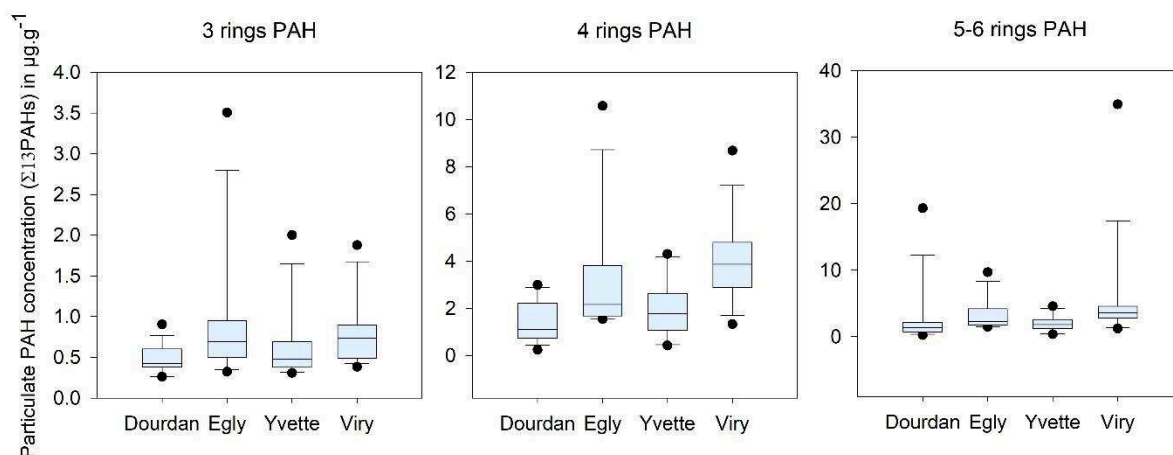


Figure A4 - S 4 : PAH contents in the Orge River SPM depending on their molecular weight groups, from the upper catchment sites to the outlet

Table A4 - S 9 : Correlation matrix of PAHs molecules in the Orge River suspended particulate matter dataset

Flu	Phe	Ant	Flt	Py	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	IndP	DbahA	BghiP	
1.00	0.79	0.35	0.58	0.69	0.37	0.46	0.43	0.08	0.14	0.38	0.13	0.19	Flu
	1.00	0.38	0.69	0.80	0.55	0.57	0.55	0.09	0.23	0.47	0.20	0.27	Phe
		1.00	0.64	0.61	0.63	0.72	0.59	0.42	0.44	0.33	0.32	0.28	Ant
			1.00	0.87	0.90	0.94	0.86	0.31	0.48	0.58	0.38	0.43	Flt
				1.00	0.85	0.88	0.79	0.24	0.40	0.54	0.32	0.38	Py
					1.00	0.97	0.88	0.35	0.51	0.55	0.41	0.45	BaA
						1.00	0.89	0.33	0.50	0.53	0.38	0.42	Chry
							1.00	0.49	0.80	0.85	0.74	0.78	BbF
								1.00	0.79	0.63	0.72	0.67	BkF
									1.00	0.93	0.97	0.97	BaP
										1.00	0.93	0.97	IndP
											1.00	0.99	DbahA
												1.00	BghiP

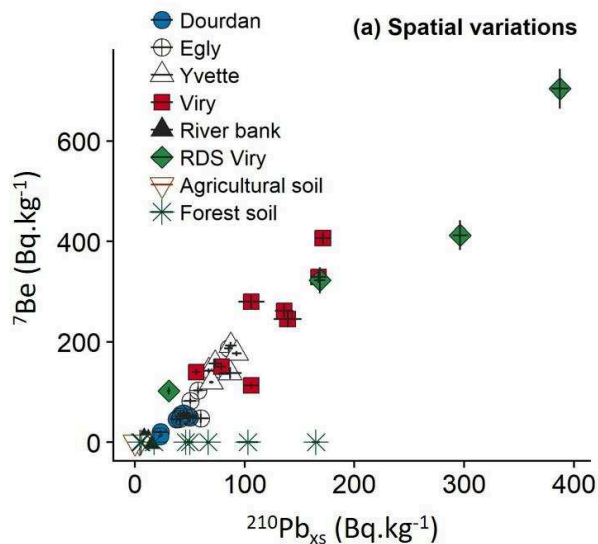


Figure A4 - S 5 : Fallout radionuclide content in potential sources (road deposited sediment, channel bank, cropland and forests) as well as in the Orge River suspended particulate matter samples collected at the different river monitoring station (Froger et al., 2018)

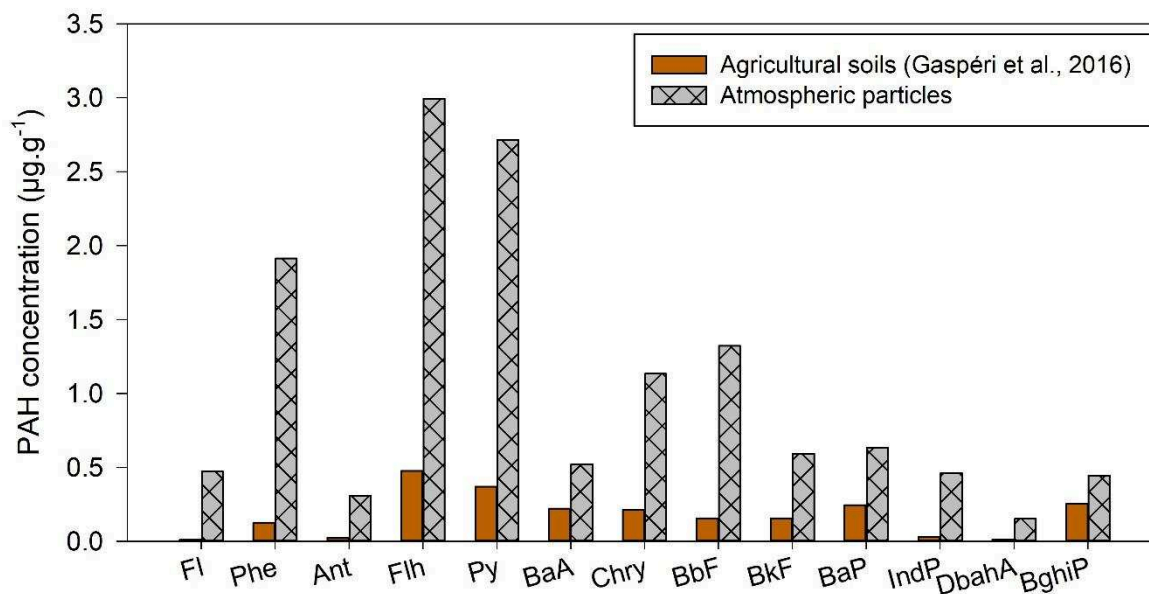


Figure A4 - S 6: PAH contents in agricultural soils from Gaspéri et al., (2016) and median contents for atmospheric particles collected in the Orge catchment

Table A4 - S 10 : Detailed values of PAH ratios for the Orge River SPM samples analysed in the current research

	Date	Site	Type	Flh/(Flh + Py)	BaA/(BaA + Chry)	IngP/(IndP + BghiP)	Phe/(Phe + Ant)
D 21/01	21/01/2016	Dourdan	One-off sample	0.58	0.46	0.55	0.94
D 24/01	24/01/2016	Dourdan	One-off sample	0.45	0.49	0.55	0.97
D 07/04	07/04/2016	Dourdan	One-off sample	0.61	0.51	0.54	0.92
D 11/04	11/04/2016	Dourdan	One-off sample	0.49	0.45	0.54	0.97
D 24/08	24/08/2016	Dourdan	One-off sample	0.54	0.46	0.54	0.94
D 29/08	29/08/2016	Dourdan	One-off sample	0.57	0.47	0.55	0.95
D 16/11	16/11/2016	Dourdan	One-off sample	0.71	0.48	0.55	0.94
D 22/11	22/11/2016	Dourdan	One-off sample	0.59	0.39	0.55	0.91
D 2401	24/01/2016	Dourdan	Sed. Traps	0.55	0.41	0.49	0.78
D 1104	11/04/2016	Dourdan	Sed. Traps	0.56	0.43	0.5	0.84
D 2908	29/08/2016	Dourdan	Sed. Traps	0.57	0.49	0.48	0.88
D 0512	05/12/2016	Dourdan	Sed. Traps	0.58	0.49	0.5	0.96
D 1512	15/12/2016	Dourdan	Sed. Traps	0.59	0.51	0.45	0.79
D 0301	03/01/2017	Dourdan	Sed. Traps	0.58	0.47	0.52	0.92
D 2211	22/11/2016	Dourdan	Sed. Traps	0.62	0.5	0.42	0.83
E 21/01	21/01/2016	Egly	One-off sample	0.74	0.45	0.54	0.93
E 24/01	24/01/2016	Egly	One-off sample	0.52	0.45	0.55	0.93
E 07/04	07/04/2016	Egly	One-off sample	0.57	0.45	0.54	0.92
E 11/04	11/04/2016	Egly	One-off sample	0.55	0.44	0.55	0.96
E 24/08	24/08/2016	Egly	One-off sample	0.53	0.48	0.56	0.96
E 29/08	29/08/2016	Egly	One-off sample	0.53	0.46	0.55	0.95
E 16/11	16/11/2016	Egly	One-off sample	0.61	0.51	0.55	0.92
E 22/11	22/11/2016	Egly	One-off sample	0.56	0.48	0.55	0.92
E 2401	24/01/2016	Egly	Sed. Traps	0.54	0.41	0.46	0.74
E 1104	11/04/2016	Egly	Sed. Traps	0.76	0.39	0.49	0.73
E 2908	29/08/2016	Egly	Sed. Traps	0.57	0.48	0.5	0.85
E 2211	22/11/2016	Egly	Sed. Traps	0.78	0.48	0.48	0.91
Y 21/01	21/01/2016	Yvette	One-off sample	0.45	0.52	0.53	0.94
Y 24/01	24/01/2016	Yvette	One-off sample	0.47	0.49	0.55	0.94
Y 07/04	07/04/2016	Yvette	One-off sample	0.57	0.45	0.55	0.96
Y 11/04	11/04/2016	Yvette	One-off sample	0.54	0.47	0.53	0.95
Y 24/08	24/08/2016	Yvette	One-off sample	0.58	0.46	0.54	0.93

Y 29/08	29/08/2016	Yvette	One-off sample	0.55	0.47	0.54	0.94
Y 16/11	16/11/2016	Yvette	One-off sample	0.61	0.46	0.54	0.94
Y 22/11	22/11/2016	Yvette	One-off sample	0.55	0.45	0.53	0.91
Y 2401	24/01/2016	Yvette	Sed. Traps	0.56	0.41	0.5	0.76
Y 1104	11/04/2016	Yvette	Sed. Traps	0.55	0.41	0.47	0.71
Y 2908	29/08/2016	Yvette	Sed. Traps	0.52	0.44	0.46	0.85
Y 2211	22/11/2016	Yvette	Sed. Traps	0.75	0.5	0.46	0.89
V 21/01	21/01/2016	Viry	One-off sample	0.52	0.46	0.5	0.94
V 24/01	24/01/2016	Viry	One-off sample	0.37	0.43	0.53	0.96
V 07/04	07/04/2016	Viry	One-off sample	0.56	0.5	0.55	0.91
V 11/04	11/04/2016	Viry	One-off sample	0.52	0.44	0.52	0.96
V 24/08	24/08/2016	Viry	One-off sample	0.1	0.43	0.5	0.98
V 29/08	29/08/2016	Viry	One-off sample	0.53	0.45	0.55	0.96
V 16/11	16/11/2016	Viry	One-off sample	0.77	0.43	0.54	0.92
V 22/11	22/11/2016	Viry	One-off sample	0.66	0.43	0.54	0.9
V 2401	24/01/2016	Viry	Sed. Traps	0.52	0.38	0.49	0.73
V 1104	11/04/2016	Viry	Sed. Traps	0.57	0.4	0.5	0.71
V 2908	29/08/2016	Viry	Sed. Traps	0.62	0.48	0.47	0.88
V 2211	22/11/2016	Viry	Sed. Traps	0.62	0.48	0.43	0.89
V 0512	05/12/2016	Viry	Sed. Traps	0.54	0.52	0.46	0.83
V 1512	15/12/2016	Viry	Sed. Traps	0.69	0.48	0.46	0.79
V 0301	03/01/2017	Viry	Sed. Traps	0.54	0.52	0.46	0.82

Table A4 - S 11: Detailed values of PAH ratios of atmospheric particles, flood sediments and RDS from the Orge catchment

		Date	Flh/(Flh + Py)	BaA/(BaA + Chry)	IngP/(IndP + BghiP)	Phe/(Phe + Ant)
Atmospheric particles	Atmos1	2 february 2016	0.38	0.23	0.54	0.88
	Atmos2	16 february 2016	0.37	0.28	0.55	0.84
	Atmos3	3 march 2016	0.48	0.35	0.5	0.88
	Atmos4	14 march 2016	0.38	0.28	0.52	0.94
	Atmos5	4 april 2016	0.3	0.4	0.51	0.9
	Atmos6	15 april 2016	0.34	0.31	0.31	0.87
	Atmos7	5 march 2016	0.43	0.29	0.52	0.83
	Atmos8	18 may 2016	0.38	0.24	0.48	0.94
	Atmos9	24 may 2016	0.43	0.31	0.51	0.85
	Atmos10	31 may 2016	0.36	0.34	0.48	0.88
	Atmos11	16 june 2016	0.37	0.23	0.47	0.43
	Atmos12	05 july 2016	0.58	0.86	0.39	0.88
	Atmos13	13 july 2016	0.59	0.28	0.55	0.93
	Atmos14	23 august 2016	0.59	0.87	0.52	0.47
	Atmos15	19 september 2016	0.4	0.35	0.52	0.41
	Atmos16	18 october 2016	0.57	0.43	0.5	0.91
	Atmos17	3 november 2016	0.58	0.43	0.51	0.95
	Atmos18	9 november 2016	0.58	0.47	0.52	0.88
	Atmos19	21 november 2016	0.44	0.58	0.49	0.97
	Atmos20	15 december 2016	0.51	0.89	0.49	0.99
	Atmos21	5 january 2017	0.69	0.25	0.46	0.37
	Atmos22	17 january 2017	0.68	0.3	0.48	0.62
	Atmos23	7 february 2017	0.7	0.29	0.45	0.95
	Atmos24	3 march 2017	0.66	0.27	0.5	0.6
	Atmos25	9 march 2017	0.5	0.33	0.5	0.72
Flood sediments	Lonjumeau	16 june 2016	0.57	0.42	0.56	0.85
	Yvette	17 june 2016	0.59	0.52	0.58	0.7
	Egly	6 june 2016	0.56	0.46	0.49	0.89
	Viry	6 june 2016	0.55	0.45	0.5	0.86
Road Deposited Sediments	RDS1	22 november 2016	0.55	0.38	0.49	0.54
	RDS2	22 november 2016	0.55	0.36	0.48	0.65
	RDS3	22 november 2016	0.58	0.27	0.53	0.83
	RDS4	22 november 2016	0.47	0.33	0.37	0.7

ANNEXE 5

Données brutes

Tableau A5 - S 1 : Concentrations en éléments majeurs et traces des matières en suspension collectés dans l'Orge et des Road Deposited Sediments de Dourdan et Viry

Nom	Campagne	Type	Site	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sb	Pb	
				g.kg ⁻¹						mg.kg ⁻¹									
D 21/01	janv-16	MES ponctuelles	Dourdan	10.9	4.1	30.2	4.3	54.6	42.4	1536	98	15	75	169	407	18.3	1.4	57	
D 25/01	janv-16	MES ponctuelles	Dourdan	11.4	1.8	19.5	5.0	68.3	63.1	5304	86	20	45	49	524	30.0	1.6	61	
D 07/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Dourdan	10.0	1.9	19.6	4.4	56.9	53.0	8170	75	26	49	57	253	27.6	2.5	54	
D 11/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Dourdan	10.3	2.5	20.6	4.2	49.9	49.0	6572	63	20	38	40	205	22.6	1.8	51	
D 24/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Dourdan	11.0	3.4	15.2	4.1	57.1	40.8	1557	68	16	40	183	34	14.8	1.4	55	
D 29/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Dourdan	12.0	2.7	15.2	5.2	68.4	49.8	2828	85	18	54	212	51	17.8	1.3	58	
D 16/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Dourdan	10.7	3.2	26.3	3.9	48.8	44.6	6348	66	24	38	43	444	20.0	1.5	59	
D 22/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Dourdan	10.4	3.5	29.6	4.3	52.0	47.2	6339	67	19	37	300	571	23.2	1.2	66	
D1	juin-15	Trappes	Dourdan	13.6	5.5	25.4	3.8	50.4	36.6	1238	64	15	35	32	141	16.5	1.3	42	
D2	sept-15	Trappes	Dourdan	10.9	4.2	19.9	2.9	40.1	20.2	543	47	8	21	20	85	7.6	1.0	29	
D3	janv-16	Trappes	Dourdan	10.6	3.7	19.7	3.0	44.8	32.5	1295	49	13	28	26	129	11.0	1.3	44	
D4	avr-16	Trappes	Dourdan	9.6	3.1	21.0	3.1	39.0	32.6	1331	48	14	30	26	125	9.9	1.5	45	
D5	août-16	Trappes	Dourdan	11.2	3.9	23.2	3.5	50.9	33.2	972	58	14	34	30	158	8.7	1.3	51	
D6	nov-16	Trappes	Dourdan	9.9	3.6	20.9	2.9	34.6	27.8	1005	44	16	28	26	181	9.1	1.3	53	
D7	déc-16	Trappes	Dourdan	10.4	3.9	20.9	2.9	41.7	27.7	1246	45	12	27	25	138	9.0	1.0	46	
D8	déc-16	Trappes	Dourdan	10.8	4.0	21.7	3.2	43.5	29.1	1487	47	13	28	25	136	10.1	1.0	46	
E 21/01	janv-16	MES ponctuelles	Egly	11.6	2.4	36.2	5.3	55.4	43.0	3762	78	16	39	63	432	17.1	1.9	82	
E 25/01	janv-16	MES ponctuelles	Egly	12.0	3.5	40.3	4.9	47.1	31.3	1869	63	12	29	53	382	10.2	1.6	86	
E 07/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Egly	10.7	2.3	32.1	4.9	49.5	40.7	4036	70	17	35	46	328	16.8	1.8	73	
E 11/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Egly	10.4	2.6	33.9	4.6	43.1	36.7	4381	63	17	34	65	357	15.1	1.8	72	
E 24/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Egly	11.4	3.5	31.1	4.6	49.0	31.2	2446	65	13	32	292	56	8.9	1.6	74	
E 29/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Egly	11.7	3.4	29.2	5.0	53.0	33.0	2642	68	13	33	320	59	12.1	1.6	77	
E 16/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Egly	11.8	3.3	38.6	4.9	50.4	34.3	4294	65	17	32	62	468	12.1	1.7	79	
E 22/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Egly	11.4	3.3	45.2	4.9	48.0	34.0	3534	65	15	30	108	463	11.5	1.7	85	

E1	juin-15	Trappes	Egly	14.9	5.2	35.2	5.8	53.7	39.9	2183	91	14	40	76	448	15.1	2.6	74
E2	sept-15	Trappes	Egly	11.1	4.0	38.5	3.4	35.4	22.0	949	49	9	24	44	252	8.5	2.5	56
E3	janv-16	Trappes	Egly	11.2	3.9	37.2	3.4	40.3	23.1	807	48	9	22	40	230	7.0	1.4	57
E4	avr-16	Trappes	Egly	10.8	3.7	41.2	3.6	37.0	23.6	938	47	9	22	36	202	6.5	1.6	55
E5	août-16	Trappes	Egly	11.7	4.3	41.4	3.8	43.2	24.2	1273	54	10	25	43	256	6.9	1.5	65
E6	nov-16	Trappes	Egly	11.1	4.3	37.7	3.5	29.9	19.3	799	43	10	20	38	262	5.3	1.3	56
Y 21/01	janv-16	MES ponctuelles	Yvette	11.8	2.9	28.3	6.1	66.5	60.5	1675	103	12	42	116	472	19.0	1.8	86
Y 07/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Yvette	10.3	1.8	19.7	5.2	61.1	52.0	3427	86	15	39	80	364	16.0	1.9	85
Y 11/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Yvette	10.3	2.6	21.3	4.8	50.3	45.0	3332	73	13	33	86	436	13.0	2.3	84
Y 24/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Yvette	11.5	3.3	20.5	4.8	49.3	34.6	3014	78	12	33	390	69	9.8	2.1	82
Y 29/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Yvette	11.6	3.2	25.8	5.1	51.9	36.7	3409	83	13	34	446	74	10.8	2.1	88
Y 16/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Yvette	9.7	3.4	34.3	4.3	37.2	41.5	7397	79	19	37	156	980	13.5	2.1	97
Y 22/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Yvette	11.2	4.0	25.8	4.4	44.4	33.6	1980	76	12	32	113	561	9.9	2.1	80
Y1	juin-15	Trappes	Yvette	13.4	4.8	49.4	4.1	39.6	25.6	1354	53	11	28	43	252	10.7	1.4	51
Y2	sept-15	Trappes	Yvette	9.8	2.3	13.4	1.7	20.7	18.1	604	39	7	20	43	238	5.9	1.9	46
Y3	janv-16	Trappes	Yvette	10.6	3.5	23.7	3.8	44.3	31.3	1150	63	10	26	61	347	7.9	2.1	63
Y4	avr-16	Trappes	Yvette	10.1	3.2	22.2	3.5	34.8	26.0	933	50	8	23	52	279	6.2	2.0	57
Y5	août-16	Trappes	Yvette	11.7	4.2	26.1	4.2	41.0	30.1	945	73	10	29	71	385	6.8	2.2	75
Y6	nov-16	Trappes	Yvette	11.8	4.4	25.8	4.0	38.6	26.2	903	64	10	26	56	394	7.0	1.9	66
V/21/01	janv-16	MES ponctuelles	Viry	11.7	2.2	37.1	7.2	57.5	43.0	3371	82	15	35	106	737	14.7	3.1	151
V/25/01	janv-16	MES ponctuelles	Viry	11.5	2.0	38.9	7.3	58.8	45.0	4250	87	15	34	103	628	14.9	2.7	111
V 07/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Viry	10.6	2.3	26.9	5.5	53.2	40.2	2493	75	15	33	82	408	12.8	2.8	88
V 11/04/2016	avr-16	MES ponctuelles	Viry	10.1	2.3	30.6	5.5	45.6	38.0	2773	145	15	77	108	488	12.2	4.4	101
V 24/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Viry	9.4	2.4	40.7	4.4	30.1	26.6	6868	53	10	28	474	91	6.1	2.3	114
V 29/08/2016	août-16	MES ponctuelles	Viry	9.4	2.2	44.1	4.2	29.6	19.1	2277	50	10	24	661	142	5.9	2.3	104
V 16/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Viry	10.7	2.7	43.6	6.0	41.7	31.1	3397	68	16	29	130	723	10.0	4.1	117
V 22/11/16	nov-16	MES ponctuelles	Viry	10.5	2.7	40.5	5.4	40.5	31.1	3194	80	13	27	186	694	9.1	3.1	106
V1	juin-15	Trappes	Viry	11.9	4.2	47.3	5.9	42.4	30.0	1547	72	12	33	84	408	12.5	2.4	78

V2	sept-15	Trappes	Viry	9.6	2.6	20.9	2.3	21.0	11.0	421	28	4	12	39	203	4.2	1.9	44
V3	janv-16	Trappes	Viry	11.5	3.1	41.5	6.8	49.6	34.2	1323	75	12	30	113	554	9.8	3.8	97
V4	avr-16	Trappes	Viry	10.8	3.6	33.2	4.2	35.4	24.5	949	55	9	22	63	310	6.5	2.7	75
V5	août-16	Trappes	Viry	10.5	3.2	56.3	4.8	37.0	24.3	1880	60	9	24	74	382	7.2	3.0	89
V6	nov-16	Trappes	Viry	11.4	3.9	40.4	4.9	37.0	24.1	1234	59	10	23	85	494	7.0	3.5	83
V7	déc-16	Trappes	Viry	11.5	3.9	39.0	4.7	39.6	23.2	1099	56	9	22	83	435	5.8	3.3	84
V8	déc-16	Trappes	Viry	12.0	3.9	41.2	5.5	45.0	27.1	1550	63	10	26	87	439	7.0	3.2	89
RDS D1	Avril 2017	Dourdan	1 - 1	7.9	4.1	28.1	2.5	16.7	12.4	209	22	3.9	8.1	178	201	2.9	5.9	48
			1 - 2	7.5	4.0	28.1	2.6	16.4	11.6	208	26	3.6	9.9	190	180	3.1	7.4	22
			1 - 3	8.1	4.0	27.8	2.5	15.1	12.0	196	37	3.9	9.1	48	206	3.5	5.1	34
2 - 1			6.2	3.6	22.3	2.4	14.2	9.5	171	27	3.0	5.6	64	110	2.1	2.8	30	
2 - 2			6.4	3.7	24.0	2.3	14.9	9.1	182	24	3.3	6.8	39	147	2.3	3.1	51	
2 - 3			6.4	3.6	22.6	2.2	14.9	9.8	167	18	3.2	6.3	72	110	1.8	4.0	18	
RDS 1 <200µm	Nov2016	Viry	1 - 1	9.0	5.4	42.9	5.5	23.8	24.7	429	45	8.9	19.1	111	529	8.3	6.2	256
			1 - 2	9.0	5.2	38.8	5.3	23.3	25.7	441	58	8.2	19.7	390	651	9.8	7.9	176
			1 - 3	8.8	5.2	39.1	5.3	23.0	24.2	409	49	8.2	16.2	184	562	42.3	6.6	273
2 - 1			9.3	5.0	37.4	5.9	23.9	28.0	559	55	8.9	24.4	314	1350	10.1	29.9	182	
2 - 2			9.6	5.2	37.7	5.9	22.3	27.7	547	55	9.6	26.1	290	1289	7.9	30.5	212	
2 - 3			9.2	5.1	37.5	5.9	21.7	27.5	543	57	9.3	24.9	320	1329	7.8	31.5	155	
RDS 2 <200µm			3 - 1	10.3	5.8	-	6.8	24.8	31.6	613	69	10.3	27.8	199	904	10.2	22.9	158
			3 - 2	10.3	5.9	42.2	6.7	23.0	31.2	609	61	10.2	35.9	181	859	8.5	18.8	148
			3 - 3	10.2	6.2	43.7	6.4	28.3	29.9	558	66	10.9	23.8	179	714	9.1	18.0	137
RDS 3 <200µm			4 - 1	10.2	5.1	50.9	5.3	25.5	22.2	513	48	8.0	45.6	195	564	5.8	13.5	142
			4 - 2	9.7	4.9	50.3	5.2	25.8	23.2	539	45	14.5	31.5	179	577	6.6	13.4	111
			4 - 3	9.4	4.7	47.7	4.9	25.3	20.1	463	46	6.9	21.7	201	515	6.1	11.5	114
RDS 1 <63µm	Nov2016		1	9.5	15.4	60.5	6.9	29.0	32.9	560	86	11.2	22.9	163	634	21.2	9.4	253
RDS 2 <63µm			2 - 1	9.4	6.2	43.5	7.3	31.2	38.3	748	89	12.5	40.4	315	1214	12.4	31.8	190
			2 - 2	9.7	6.6	43.7	7.1	29.9	38.4	756	88	12.4	42.1	332	1335	13.1	33.1	187

RDS 3	3 - 1	10.5	6.3	46.6	7.9	31.6	39.9	727	97	12.4	42.1	266	911	12.1	21.2	193
<63 μm	3 - 2	10.9	7.1	47.9	7.8	30.4	40.8	748	91	13.5	38.2	254	917	15.0	23.3	177
RDS 4	4 - 1	10.3	5.8	74.3	7.7	34.5	37.2	918	91	15.0	45.1	408	917	12.9	23.5	224
<63 μm	4 - 2	10.4	5.7	74.5	7.6	33.9	36.0	882	87	14.1	42.6	406	953	12.5	22.6	209

Tableau A5 - S 2 : Concentrations en anions, cations et en éléments traces des échantillons dissous de l'Orge

Nom	Site	Campagne	mg.L ⁻¹									µg.L ⁻¹										
			K	Na	Ca	Mg	F	Cl	NO3	SO4	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Sb	Pb
D 16/09/15	Dourdan	September 2015	2.4	24.8	73.9	5.6	0.1	45.9	10.0	38.3	1.81	0.57	2.9	592	0.21	2.68	1.68	1.95	1.76	179	2.11	0.07
D 21/09/15	Dourdan	September 2015	2.4	27.2	90.2	6.6	0.1	47.2	12.8	37.9	2.08	0.54	31.6	681	0.29	2.88	1.31	3.43	1.70	201	2.81	0.05
D 21/01	Dourdan	January 2016	2.3	16.4	95.8	7.0	0.1	32.7	22.2	32.4	0.93	0.11	75.4	563	0.15	2.95	1.09	0.62	1.16	212	0.16	0.01
D 25/01	Dourdan	January 2016	2.1	16.2	95.8	7.0	0.1	33.3	21.7	33.4	1.10	0.06	57.3	550	0.12	2.68	1.01	1.00	0.95	229	0.15	0.01
D 07/04	Dourdan	April 2016	2.0	19.9	80.3	5.9	0.1	36.4	21.5	29.2	0.72	0.13	92.8	417	0.48	5.24	1.52	9.33	1.15	188	0.25	0.18
D 11/04	Dourdan	April 2016	2.2	17.3	85.1	6.2	na	32.2	17.9	29.4	0.75	0.10	76.9	412	0.30	2.36	1.23	5.12	1.12	212	0.16	0.06
D 240816	Dourdan	August 2016	2.2	14.5	78.8	7.3	0.0	26.8	15.0	28.9	1.76	0.06	31.1	16	0.11	0.83	1.25	5.90	1.88	213	0.16	0.08
D 290816	Dourdan	August 2016	2.2	14.5	81.1	7.4	0.0	26.9	13.9	28.9	1.90	0.09	45.3	44	0.14	0.66	0.71	0.84	1.87	212	1.58	0.08
D 161116	Dourdan	November 2016	3.0	20.4	98.3	7.4	0.0	37.0	15.7	33.7	0.75	0.08	53.0	62	0.15	1.20	0.68	0.99	1.11	225	1.07	0.04
D 221116	Dourdan	November 2016	3.2	19.0	99.9	7.5	0.0	34.6	14.4	33.2	0.69	0.10	53.0	67	0.15	1.12	0.68	1.28	1.16	224	0.96	0.04
Dourdan 6/06	Dourdan	June 2016	3.4	14.2	69.7	5.7	0.1	22.9	14.2	25.0	1.15	0.23	68.4	56	0.24	2.30	1.65	3.02	1.60	174	0.16	0.19
E 16/09/15	Egly	September 2015	3.1	15.2	76.3	6.6	0.2	28.9	13.2	32.8	2.20	0.50	1.1	554	0.19	2.34	1.56	2.96	1.55	243	1.73	0.08
E 21/09/15	Egly	September 2015	3.2	19.1	93.9	7.9	0.2	36.2	16.3	40.3	2.12	0.52	69.1	684	0.27	2.60	1.13	3.17	1.49	299	1.49	0.09
E 21/01	Egly	January 2016	3.3	16.3	111.1	9.6	0.1	33.6	24.5	42.8	0.97	0.09	11.2	671	0.12	2.96	1.27	1.50	1.15	394	0.14	0.01
E 25/01	Egly	January 2016	2.7	15.2	100.6	8.5	0.1	33.6	24.2	42.8	1.44	0.17	33.2	631	0.13	3.46	0.98	1.07	1.15	384	0.14	0.03
E eau 07/04	Egly	April 2016	3.7	20.0	99.1	8.8	0.1	35.4	21.6	43.7	1.08	0.16	46.2	481	0.29	2.83	1.33	3.89	1.35	464	0.23	0.04
E eau 11/04	Egly	April 2016	3.6	19.1	102.9	8.8	0.2	34.2	21.4	43.7	0.97	0.13	39.4	490	0.26	2.57	1.40	7.73	1.14	441	0.20	0.07
E 240816	Egly	August 2016	3.1	15.5	89.1	8.6	0.0	29.7	22.1	33.7	1.48	0.12	24.6	18	0.11	0.59	1.00	2.70	1.64	309	0.16	0.08
E 290816	Egly	August 2016	3.2	15.6	89.3	8.8	0.0	29.3	22.9	33.2	1.62	0.14	27.2	40	0.13	0.49	0.80	1.30	1.75	302	1.12	0.10
E 161116	Egly	November 2016	5.2	16.9	94.9	8.9	0.0	32.2	22.2	38.3	0.99	0.12	33.1	45	0.13	1.06	0.82	2.11	1.21	344	0.81	0.07
E 221116	Egly	November 2016	3.8	17.2	103.7	8.9	0.0	31.2	19.9	39.1	0.97	0.13	31.1	48	0.14	1.14	0.94	3.30	1.17	345	1.01	0.09

Egly 6/06	Egly	June 2016	4.4	16.3	90.2	8.3	0.2	27.6	15.4	45.5	1.47	0.23	40.4	38	0.26	2.25	3.37	5.42	2.19	441	0.23	0.09
Y 16/09/15	Yvette	September 2015	3.0	12.5	50.2	4.8	0.1	19.3	6.2	39.4	1.76	0.54	1.5	368	0.15	2.17	2.88	15.98	1.22	279	1.24	0.13
Y 21/09/15	Yvette	September 2015	4.4	22.5	84.7	8.8	0.2	36.8	11.9	67.9	2.16	0.68	46.9	683	0.32	3.18	1.82	6.61	1.37	475	3.03	0.23
Y 21/01	Yvette	January 2016	3.7	22.4	96.4	10.6	0.1	37.6	16.3	68.5	1.25	0.09	27.1	564	0.17	2.80	1.14	3.58	1.04	605	0.17	0.03
Y 25/01	Yvette	January 2016	3.7	25.4	102.5	11.3	0.1	39.8	15.3	67.2	1.17	0.06	32.9	568	0.18	2.41	1.27	3.89	0.98	617	0.19	0.03
Y eau 07/04	Yvette	April 2016	3.5	19.5	75.3	7.5	0.1	29.2	12.3	52.1	0.74	0.20	45.9	371	0.26	2.78	1.64	5.14	1.04	493	0.28	0.09
Y eau 11/04	Yvette	April 2016	5.0	21.2	76.5	7.9	0.1	32.2	11.2	53.6	0.71	0.13	46.1	375	0.25	2.60	1.62	4.92	1.10	507	0.29	0.07
Y 240816	Yvette	August 2016	4.5	28.9	86.5	10.8	0.1	43.2	11.1	62.1	1.60	0.14	60.3	23	0.22	2.49	1.20	2.91	1.72	543	0.26	0.07
Y 290816	Yvette	August 2016	4.7	30.2	86.9	11.2	0.1	44.8	11.6	64.1	1.73	0.13	58.3	43	0.25	1.41	1.02	2.38	1.84	547	1.17	0.10
Y 161116	Yvette	November 2016	6.7	27.4	94.5	10.3	n.a.	42.3	13.1	65.9	0.71	0.13	34.0	83	0.15	1.91	1.26	5.17	1.02	552	0.68	0.09
Y 221116	Yvette	November 2016	5.7	26.7	87.6	9.6	0.0	40.0	11.9	61.7	0.75	0.19	38.1	107	0.19	2.03	1.92	6.77	1.12	536	1.14	0.17
Yvette campus 2/06	Yvette	June 2016	4.3	9.4	47.2	4.0	0.1	11.8	13.0	34.6	1.51	0.52	49.8	177	0.34	2.85	4.11	7.68	1.48	270	0.39	0.32
Yvette villebon 2/06	Yvette	June 2016	4.9	12.1	57.5	4.9	0.1	17.4	11.5	51.1	0.97	0.32	84.2	95	0.27	2.81	2.39	15.72	1.33	486	0.25	0.19
Yvette 6/06	Yvette	June 2016	4.1	14.9	74.2	6.0	0.1	14.6	11.5	44.6	1.65	0.62	84.4	195	0.44	3.11	3.94	12.19	1.69	365	0.90	0.46
V 16/09/15	Viry	September 2015	3.7	16.2	56.7	5.6	0.1	27.2	8.4	44.5	2.23	0.63	3.0	442	0.21	2.48	3.34	16.62	1.32	475	1.58	0.20
V 21/09/15	Viry	September 2015	5.0	22.8	85.3	9.0	0.2	39.3	12.8	68.5	2.52	0.63	29.3	687	0.35	3.30	2.09	6.53	1.71	760	1.50	0.26
V 21/01	Viry	January 2016	4.6	27.3	126.3	11.5	0.2	46.8	27.3	87.9	1.62	0.11	0.7	736	0.17	2.99	1.55	5.75	1.23	1124	0.18	0.03
V 25/01	Viry	January 2016	4.7	24.6	114.6	11.4	0.2	41.8	23.0	73.8	1.60	0.11	22.7	599	0.16	2.80	2.24	8.39	1.15	1026	0.20	0.05
V eau 07/04	Viry	April 2016	4.6	22.8	95.1	9.7	0.1	36.8	17.0	72.2	1.07	0.20	29.2	459	0.29	3.09	2.90	6.17	1.35	1030	0.33	0.06
V eau 11/04	Viry	April 2016	5.4	24.9	100.7	10.6	0.1	40.9	17.9	75.3	1.11	0.19	33.1	469	0.31	3.03	2.00	8.86	1.36	1144	0.29	0.17
V 240816	Viry	August 2016	5.2	26.5	97.4	11.7	0.1	44.0	17.6	72.8	2.09	0.14	23.7	19	0.25	1.36	1.88	4.09	2.27	1041	0.36	0.12
V 290816	Viry	August 2016	5.8	33.3	116.1	11.6	0.1	55.5	24.1	87.6	1.96	0.16	13.9	30	0.27	1.28	1.72	4.43	2.25	960	0.87	0.13
V 161116	Viry	November 2016	6.9	-	103.5	12.6	0.1	45.2	16.3	73.4	1.13	0.19	31.1	65	0.20	1.74	1.43	6.98	1.42	1509	0.99	0.16

V 221116	Viry	November 2016	9.2	-	101.0	10.7	0.0	44.9	15.6	66.4	1.10	0.22	31.4	74	0.20	9.82	1.82	11.00	1.29	910	1.59	0.19
Viry 2/06	Viry	June 2016	5.8	14.8	74.2	7.0	0.2	23.1	17.8	57.4	1.58	0.49	4.3	173	0.19	2.51	4.83	38.48	1.62	663	0.34	0.54
Viry 6/06	Viry	June 2016	5.4	17.4	87.7	9.4	0.2	27.8	14.8	69.9	1.49	0.32	40.8	78	0.28	2.61	3.53	9.06	1.90	1021	0.36	0.31
E buse 21/01	Edischarge	January 2016	4.7	33.6	137.9	28.6	0.4	64.5	31.2	97.3	1.97	0.21	1.3	770	0.17	3.28	2.32	6.83	1.49	1790	0.28	0.02
E buse 25/01	Edischarge	January 2016	3.0	30.5	118.7	24.3	0.4	63.0	29.6	95.6	2.60	0.74	1.4	759	0.16	3.48	2.43	4.50	1.56	1720	0.28	0.02
E buse 07/04	Edischarge	April 2016	5.0	35.1	120.3	23.0	0.2	60.4	28.3	93.0	1.19	0.26	6.5	472	0.25	2.55	5.34	53.95	1.27	1285	0.65	0.17
E buse 11/04	Edischarge	April 2016	4.3	26.2	97.5	17.9	0.2	45.1	26.6	73.3	1.66	0.38	8.7	576	0.29	2.85	2.57	10.83	1.42	1627	0.36	0.10
Ebuse 240816	Edischarge	August 2016	3.5	34.1	123.2	28.4	0.3	60.7	37.0	95.4	1.33	0.26	1.9	18	0.10	1.16	2.26	6.01	1.60	1923	0.21	0.17
Ebuse 290816	Edischarge	August 2016	4.5	0.0	125.2	28.8	0.3	60.5	37.6	98.3	1.41	0.23	4.0	32	0.22	0.93	3.37	13.00	1.65	1937	1.42	0.14
Ebuse 161116	Edischarge	November 2016	8.6	39.4	117.9	24.5	0.3	62.9	26.8	82.0	1.07	0.27	5.5	31	0.19	1.65	3.74	38.44	1.42	1626	1.62	0.14
Ebuse 221116	Edischarge	November 2016	4.7	36.7	116.4	23.0	0.3	56.9	26.2	77.6	1.05	0.27	7.2	23	0.13	1.34	3.72	33.53	1.15	1601	1.02	0.34

Tableau A5 - S 3 : Concentrations en HAP des matières en suspension de l'Orge

	Site	Campagne	Type	Total	Fluorene	Phenan	Anthra	Fluorant	Pyrene	BenzoaA	Chrysene	BenzobFl	BenzokFl	BenzaP	IndP	DbahA	BenzoP
											mg.kg ⁻¹						
D 21/01	Dourdan	January 2016	MESponct	1.94	0.12	0.27	0.02	0.32	0.23	0.11	0.13	0.24	0.07	0.14	0.14	0.03	0.12
D 24/01	Dourdan	January 2016	MESponct	2.17	0.14	0.74	0.02	0.26	0.32	0.08	0.08	0.17	0.06	0.09	0.11	0.03	0.09
D 24/01	Dourdan	January 2016	Trappes	3.49	0.03	0.25	0.07	0.55	0.44	0.26	0.38	0.48	0.22	0.35	0.19	0.07	0.20
D 07/04	Dourdan	April 2016	MESponct	1.09	0.21	0.38	0.03	0.10	0.07	0.03	0.03	0.09	0.02	0.03	0.04	0.01	0.04
D 11/04	Dourdan	April 2016	MESponct	1.60	0.09	0.47	0.01	0.22	0.22	0.06	0.07	0.14	0.04	0.08	0.10	0.02	0.08
D 11/04	Dourdan	April 2016	Trappes	4.31	0.08	0.33	0.06	0.66	0.52	0.31	0.42	0.60	0.30	0.43	0.25	0.10	0.24
D 24/08	Dourdan	August 2016	MESponct	1.94	0.18	0.24	0.01	0.27	0.23	0.11	0.13	0.25	0.07	0.15	0.16	0.03	0.13
D 29/08	Dourdan	August 2016	MESponct	3.13	0.29	0.37	0.02	0.43	0.32	0.17	0.19	0.45	0.10	0.27	0.26	0.05	0.21
D 29/08	Dourdan	August 2016	Trappes	5.94	0.02	0.32	0.04	0.95	0.73	0.56	0.59	0.95	0.32	0.55	0.37	0.12	0.41
D 16/11	Dourdan	November 2016	MESponct	2.01	0.03	0.22	0.01	0.43	0.17	0.14	0.15	0.27	0.08	0.16	0.17	0.03	0.14
D 22/11	Dourdan	November 2016	MESponct	2.16	0.13	0.26	0.03	0.36	0.25	0.13	0.20	0.25	0.07	0.14	0.17	0.04	0.14
D 22/11	Dourdan	November 2016	Trappes	22.82	0.04	0.40	0.08	1.10	0.66	0.61	0.61	3.27	2.54	4.14	3.40	1.33	4.65
D 05/12	Dourdan	December 2016	Trappes	5.05	0.04	0.35	0.01	0.90	0.64	0.47	0.48	0.82	0.28	0.43	0.27	0.09	0.28
D 15/12	Dourdan	December 2016	Trappes	10.32	0.13	0.37	0.10	0.79	0.54	0.45	0.44	0.58	3.50	1.50	0.74	0.31	0.88
D 03/01	Dourdan	December 2016	Trappes	3.29	0.00	0.24	0.02	0.58	0.42	0.28	0.32	0.59	0.18	0.31	0.15	0.05	0.15
E 21/01	Egly	January 2016	MESponct	3.91	0.18	0.62	0.05	0.80	0.28	0.20	0.25	0.49	0.15	0.26	0.31	0.06	0.26
E 24/01	Egly	January 2016	MESponct	23.76	1.25	2.10	0.16	3.61	3.38	1.60	1.97	3.48	0.85	1.36	1.99	0.37	1.63
E 24/01	Egly	January 2016	Trappes	4.49	0.13	0.38	0.13	0.80	0.69	0.36	0.52	0.57	0.25	0.37	0.11	0.04	0.13
E 07/04	Egly	April 2016	MESponct	4.48	0.11	0.80	0.07	0.64	0.47	0.27	0.33	0.60	0.17	0.33	0.34	0.07	0.29
E 11/04	Egly	April 2016	MESponct	4.14	0.06	0.63	0.03	0.60	0.50	0.25	0.32	0.58	0.17	0.32	0.34	0.06	0.28
E 11/04	Egly	April 2016	Trappes	9.90	0.21	0.38	0.14	1.82	0.58	0.67	1.05	1.79	0.96	1.07	0.51	0.19	0.53

E 24/08	Egly	August 2016	MESponct	10.32	0.10	1.01	0.04	1.58	1.38	0.71	0.75	1.53	0.44	0.89	0.96	0.18	0.76
E 29/08	Egly	August 2016	MESponct	4.02	0.19	0.44	0.02	0.53	0.46	0.25	0.29	0.58	0.16	0.33	0.38	0.07	0.31
E 29/08	Egly	August 2016	Trappes	5.77	0.02	0.34	0.06	0.97	0.74	0.53	0.58	1.07	0.36	0.45	0.28	0.09	0.28
E 16/11	Egly	November 2016	MESponct	5.00	0.10	0.38	0.04	0.77	0.49	0.36	0.34	0.76	0.21	0.49	0.54	0.10	0.44
E 22/11	Egly	November 2016	MESponct	4.43	0.11	0.35	0.03	0.65	0.51	0.31	0.33	0.68	0.18	0.41	0.43	0.08	0.36
E 22/11	Egly	November 2016	Trappes	5.41	0.00	0.29	0.03	1.20	0.34	0.53	0.57	0.86	0.30	0.47	0.34	0.11	0.37
Y 21/01	Yvette	January 2016	MESponct	1.12	0.09	0.23	0.01	0.14	0.17	0.06	0.05	0.12	0.04	0.06	0.07	0.01	0.06
Y 24/01	Yvette	January 2016	MESponct	1.33	0.12	0.18	0.01	0.18	0.21	0.07	0.08	0.16	0.04	0.09	0.10	0.02	0.08
Y 24/01	Yvette	January 2016	Trappes	4.58	0.11	0.35	0.11	0.72	0.57	0.31	0.45	0.66	0.34	0.47	0.20	0.08	0.20
Y 07/04	Yvette	April 2016	MESponct	2.86	0.04	0.74	0.03	0.36	0.27	0.15	0.18	0.37	0.09	0.15	0.24	0.04	0.19
Y 11/04	Yvette	April 2016	MESponct	4.40	0.13	0.56	0.03	0.61	0.51	0.28	0.31	0.63	0.16	0.35	0.40	0.08	0.36
Y 11/04	Yvette	April 2016	Trappes	3.97	0.11	0.26	0.10	0.62	0.51	0.29	0.41	0.61	0.27	0.41	0.15	0.06	0.17
Y 24/08	Yvette	August 2016	MESponct	3.49	0.11	0.29	0.02	0.52	0.37	0.23	0.26	0.54	0.16	0.32	0.33	0.06	0.28
Y 29/08	Yvette	August 2016	MESponct	3.44	0.07	0.29	0.02	0.49	0.40	0.23	0.26	0.54	0.14	0.32	0.33	0.06	0.28
Y 29/08	Yvette	August 2016	Trappes	7.93	0.09	0.44	0.08	1.25	1.14	0.64	0.81	1.33	0.37	0.57	0.48	0.17	0.56
Y 16/11	Yvette	November 2016	MESponct	10.87	0.55	1.37	0.08	1.85	1.21	0.56	0.67	1.44	0.41	0.78	0.95	0.18	0.81
Y 22/11	Yvette	November 2016	MESponct	5.44	0.12	0.33	0.03	0.85	0.69	0.39	0.48	0.85	0.25	0.49	0.47	0.09	0.41
Y 22/11	Yvette	November 2016	Trappes	5.70	0.00	0.33	0.04	1.15	0.39	0.59	0.59	0.94	0.28	0.50	0.36	0.12	0.42
V 21/01	Viry	January 2016	MESponct	4.64	0.03	0.43	0.02	0.68	0.63	0.36	0.41	0.64	0.20	0.38	0.39	0.08	0.39
V 24/01	Viry	January 2016	MESponct	4.05	0.21	0.66	0.03	0.56	0.97	0.16	0.21	0.41	0.11	0.19	0.25	0.05	0.23
V 24/01	Viry	January 2016	Trappes	6.25	0.12	0.36	0.14	0.95	0.86	0.40	0.66	0.96	0.50	0.62	0.28	0.10	0.29
V 07/04	Viry	April 2016	MESponct	13.90	0.34	1.39	0.15	2.19	1.73	1.17	1.17	1.94	0.53	1.07	1.11	0.22	0.89
V 11/04	Viry	April 2016	MESponct	7.21	0.06	0.78	0.03	1.00	0.92	0.47	0.61	1.07	0.29	0.59	0.66	0.12	0.61

V 1104	Viry	April 2016	Trappes	8.50	0.16	0.53	0.21	1.43	1.08	0.61	0.90	1.24	0.65	0.86	0.34	0.13	0.35
V 24/08	Viry	August 2016	MESponct	45.18	0.20	1.31	0.02	0.07	0.66	3.45	4.50	5.93	2.05	3.53	8.13	7.16	8.16
V 29/08	Viry	August 2016	MESponct	3.46	0.16	0.56	0.02	0.48	0.42	0.19	0.24	0.45	0.13	0.26	0.27	0.05	0.23
V 2908	Viry	August 2016	Trappes	6.22	0.01	0.33	0.04	1.06	0.65	0.58	0.62	1.08	0.30	0.54	0.40	0.13	0.46
V 16/11	Viry	November 2016	MESponct	8.23	0.21	0.59	0.05	2.08	0.63	0.49	0.66	1.15	0.32	0.63	0.69	0.12	0.59
V 22/11	Viry	November 2016	MESponct	7.27	0.11	0.31	0.03	1.25	0.65	0.49	0.66	1.22	0.35	0.64	0.76	0.14	0.65
V2211	Viry	November 2016	Trappes	9.37	0.00	0.43	0.05	1.52	0.93	1.00	1.07	1.69	0.50	0.80	0.56	0.06	0.75
V 0512	Viry	December 2016	Trappes	12.12	0.02	0.59	0.12	1.72	1.50	1.39	1.29	2.10	0.67	1.02	0.68	0.24	0.79
V 1512	Viry	December 2016	Trappes	8.99	0.03	0.42	0.11	1.54	0.70	0.90	0.96	1.59	0.51	0.79	0.57	0.20	0.68

Tableau A5 - S 4 : Concentrations en HAP des particules atmosphériques collectées dans le bassin de l'Orge

Echantillon	Date	Total	Fluo	Phe	Ant	Flh	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IndP	DbahA	BenzoP	masse éch.	Volume
									mg.kg ⁻¹							mg	L
Atmo 1	01/02/2016	6.8	0.45	1.18	0.13	1.32	2.06	0.13	0.45	0.46	0.13	0.20	0.12	0.04	0.18	11	1.53
Atmo 2	10/02/2016	13.0	0.93	2.27	0.30	2.23	3.70	0.22	0.75	1.20	0.40	0.24	0.37	0.08	0.32	13	1.83
Atmo 3	16/02/2016	8.5	0.61	1.53	0.29	1.53	2.65	0.13	0.34	0.52	0.17	0.19	0.26	0.04	0.22	12	1.73
Atmo 4	03/03/2016	46.7	1.37	5.11	0.68	7.71	8.26	3.00	5.55	5.41	2.83	3.01	1.62	0.55	1.64	11	1.56
Atmo 5	14/03/2016	12.4	0.15	1.54	0.11	2.25	3.74	0.43	1.11	1.18	0.53	0.39	0.44	0.10	0.41	13	1.79
Atmo 6	04/06/2016	4.2	0.51	0.85	0.09	0.65	1.55	0.05	0.08	0.18	0.07	0.06	0.06	0.01	0.06	23	1.96
Atmo 7	15/04/2016	4.2	0.28	0.84	0.12	0.81	1.59	0.05	0.10	0.19	0.07	0.06	0.03	0.02	0.06	32	1.55
Atmo 8	05/03/2016	15.3	0.69	2.50	0.50	2.97	4.01	0.47	1.15	1.11	0.52	0.56	0.40	0.10	0.36	14	1.53
Atmo 9	18/05/2016	10.1	0.65	2.34	0.16	1.41	2.27	0.20	0.65	0.91	0.50	0.30	0.27	0.12	0.30	15	1.83
Atmo 10	24/05/2016	12.7	0.39	2.44	0.44	2.22	2.92	0.35	0.79	1.17	0.54	0.51	0.41	0.12	0.40	9	2.00
Atmo 11	31/05/2016	11.6	0.41	1.80	0.25	2.18	3.91	0.22	0.42	0.81	0.43	0.36	0.36	0.10	0.40	8	2.02
Atmo 12	16/06/2016	54.2	1.35	3.52	4.66	10.39	17.35	1.76	5.84	3.55	2.94	1.10	0.73	0.23	0.81	12	2.11
Atmo 13	07/05/2016	7.8	0.06	0.82	0.11	1.91	1.39	0.50	0.08	1.09	0.40	0.70	0.23	0.14	0.36	39	2.15
Atmo 14	13/07/2016	17.2	0.02	1.32	0.10	3.83	2.66	0.68	1.75	2.85	1.02	1.44	0.74	0.20	0.61	74	1.38
Atmo 15	23/08/2016	19.7	0.44	2.02	2.32	3.50	2.42	0.61	0.09	3.19	2.53	1.12	0.68	0.19	0.62	32	1.76
Atmo 16	19/09/2016	8.1	0.51	0.82	1.17	1.23	1.86	0.10	0.20	0.88	0.75	0.24	0.14	0.04	0.13	15	2.09
Atmo 17	18/10/2016	19.7	0.03	1.76	0.18	3.62	2.77	1.46	1.96	2.91	1.04	1.69	0.99	0.32	1.00	86	0.87
Atmo 18	11/03/2016	47.1	0.15	5.17	0.25	9.65	6.99	3.67	4.84	5.81	2.23	3.76	1.96	0.66	1.90	17	1.31
Atmo 19	11/09/2016	69.1	0.32	6.47	0.88	12.04	8.58	4.49	5.07	11.44	9.30	4.38	2.76	0.82	2.59	13	2.11
Atmo 20	21/11/2016	5.1	0.13	0.63	0.02	0.90	1.14	0.12	0.09	0.73	0.61	0.20	0.22	0.05	0.23	34	2.16
Atmo 21	15/12/2016	9.4	0.09	1.67	0.02	2.18	2.09	0.62	0.08	1.03	0.36	0.54	0.34	0.03	0.36	39	0.68
Atmo 22	05/01/2017	93.5	2.49	5.22	8.94	31.99	14.11	3.18	9.43	7.60	2.37	3.08	2.05	0.69	2.37	17	2.14
Atmo 23	17/01/2017	25.4	0.90	3.12	1.91	5.91	2.77	0.75	1.77	3.03	0.89	1.02	1.41	0.40	1.53	10	2.20
Atmo 24	07/02/2017	19.3	0.98	6.64	0.31	3.40	1.47	0.55	1.33	1.58	0.57	0.71	0.69	0.24	0.83	34	2.11
Atmo 25	03/03/2017	12.3	0.23	1.32	0.87	3.02	1.58	0.44	1.18	1.45	0.51	0.57	0.49	0.16	0.48	23	2.17
Atmo 26	09/03/2017	35.4	5.13	5.63	2.24	6.82	6.73	0.69	1.42	2.51	0.86	0.93	1.04	0.37	1.06	7	2.18
Atmo 27	30/03/2017	46.2	1.80	1.15	6.69	23.01	1.17	0.88	1.35	3.30	4.42	0.83	0.67	0.25	0.69	32	1.46

Tableau A5 - S 5 : Concentrations en HAP des échantillons d'eau de rivière collectés dans le bassin

	Site	Campagne	Total	Fluo	Phe	Ant	Flh	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IndP	DbahA	BenzoP	Volume
			ng.L ⁻¹														L
D 2101 Dissous	Dourdan	21/01/2016	13.1	2.87	6.45	0.37	1.26	0.95	0.34	0.14	0.18	0.00	0.09	0.15	0.14	0.13	2.07
E 2101 Dissous	Egly	21/01/2016	26.4	8.56	8.10	1.64	2.73	1.97	0.46	0.19	0.33	1.20	0.08	0.10	0.08	0.92	2.03
Y 2101 Dissous	Yvette	21/01/2016	20.4	2.68	10.23	0.94	2.77	2.19	0.43	0.19	0.34	0.19	0.07	0.10	0.10	0.17	2.00
V 2101 Dissous	Viry	21/01/2016	54.4	9.14	24.24	3.44	5.31	8.54	0.53	0.56	0.86	0.38	0.73	0.39	0.09	0.19	1.99
D 2404 Dissous	Dourdan	24/01/2016	25.7	4.59	13.74	0.99	2.37	1.58	0.40	0.18	1.30	0.18	0.16	0.10	0.07	0.06	1.98
Y 2401 Dissous	Yvette	24/01/2016	11.1	1.15	5.33	0.46	1.80	1.12	0.33	0.14	0.24	0.13	0.09	0.09	0.11	0.08	2.04
V 2401 Dissous	Viry	24/01/2016	26.4	3.42	11.06	1.24	4.52	4.02	0.35	0.49	0.75	0.03	0.14	0.15	0.07	0.17	2.01
D 0704 Dissous	Dourdan	07/04/2016	28.2	5.95	14.06	1.64	1.84	2.15	0.33	0.23	0.45	0.21	0.61	0.24	0.30	0.22	2.13
E 0704 Dissous	Egly	07/04/2016	79.3	23.85	37.02	3.49	4.95	5.75	0.41	1.08	0.89	0.88	0.65	0.11	0.02	0.21	1.95
Y 0704 Dissous	Yvette	07/04/2016	110.6	33.28	56.67	3.87	5.26	8.17	0.48	0.48	0.68	0.40	0.64	0.24	0.05	0.35	1.87
V 0704 Dissous	Viry	07/04/2016	79.9	10.07	33.73	4.36	11.07	13.75	0.95	1.50	2.16	0.30	0.81	0.36	0.33	0.56	1.95
D 1104 Dissous	Dourdan	11/04/2016	123.8	32.54	71.11	5.00	4.60	7.06	0.11	0.29	1.40	0.10	1.26	0.14	0.10	0.06	1.99
Y 1104 Dissous	Yvette	11/04/2016	220.9	38.89	61.73	13.23	8.92	12.92	1.45	1.90	5.97	65.50	4.89	2.07	2.28	1.10	1.27
V 1104 Dissous	Viry	11/04/2016	34.1	2.22	14.69	1.56	6.23	5.09	0.41	1.21	0.97	0.33	0.20	0.15	0.78	0.24	1.97
D 2408 dissous	Dourdan	24/08/2016	50.7	9.67	20.50	2.59	15.74	1.01	0.23	0.18	0.27	0.09	0.08	0.13	0.09	0.15	1.92
E 2408 dissous	Egly	24/08/2016	72.3	21.04	32.00	3.86	11.27	2.45	0.52	0.36	0.48	0.11	0.14	0.06	0.03	0.01	1.94
Y 2408 dissous	Yvette	24/08/2016	74.7	6.72	43.94	2.99	12.77	5.11	0.75	0.65	0.86	0.20	0.23	0.22	0.05	0.24	2.03
V 2408 dissous	Viry	24/08/2016	41.0	4.10	9.21	1.60	23.39	1.29	0.35	0.36	0.37	0.11	0.08	0.07	0.02	0.09	2.02
D 2908 dissous	Dourdan	29/08/2016	164.0	18.02	78.29	6.15	54.52	3.21	0.44	0.54	1.32	0.38	0.36	0.52	0.07	0.19	2.04
E 2908 Dissous	Egly	29/08/2016	44.1	6.34	23.94	1.85	6.32	3.53	0.30	0.37	0.45	0.12	0.11	0.66	0.02	0.09	2.05
Y 2908 dissous	Yvette	29/08/2016	41.2	4.96	26.05	0.96	5.25	2.65	0.29	0.29	0.37	0.05	0.12	0.08	0.02	0.07	2.06
V 2908 dissous	Viry	29/08/2016	43.2	1.72	20.87	1.33	14.58	2.87	0.41	0.37	0.51	0.14	0.11	0.12	0.02	0.13	2.06
D 1611 dissous	Dourdan	16/11/2016	54.4	7.50	42.83	0.66	1.89	0.81	0.15	0.09	0.18	0.05	0.07	0.07	0.04	0.06	2.13
E 1611 dissous	Egly	16/11/2016	27.4	0.82	14.87	0.70	8.66	0.97	0.26	0.22	0.39	0.13	0.14	0.10	0.03	0.09	2.17
Y 1611 dissous	Yvette	16/11/2016	23.8	2.03	15.57	0.69	2.53	2.21	0.12	0.16	0.19	0.08	0.06	0.05	0.03	0.06	2.16
V 1611 dissous	Viry	16/11/2016	32.9	3.44	17.37	1.20	4.90	4.09	0.44	0.45	0.48	0.12	0.14	0.13	0.02	0.16	2.18
D 2211 dissous	Dourdan	22/11/2016	14.9	2.81	9.34	0.87	0.91	0.27	0.18	0.07	0.18	0.09	0.07	0.02	0.01	0.06	2.14
E 2211 dissous	Egly	22/11/2016	58.5	3.15	37.30	1.90	9.00	3.39	0.57	0.68	1.15	0.27	0.43	0.34	0.09	0.26	2.13
Y 2211 dissous	Yvette	22/11/2016	18.7	0.43	13.23	0.38	2.31	1.28	0.20	0.14	0.33	0.13	0.06	0.09	0.03	0.08	2.13
V 2211 dissous	Viry	22/11/2016	22.9	2.32	10.34	0.76	6.17	1.61	0.33	0.35	0.34	0.18	0.19	0.12	0.04	0.13	2.13
Ebuse 1611 dissous	Egly buse	16/11/2016	45.0	2.61	30.27	1.22	4.43	5.34	0.30	0.25	0.29	0.09	0.10	0.04	0.01	0.09	2.13

Tableau A5 - S 6 : Concentrations en HAP de la phase dissoute des retombées atmosphériques totales collectées dans le bassin

Date	ng.L ⁻¹															Volume L
	Total	Total	Fluo	Phe	Ant	Flh	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IndP	DbahA		
Atmo D1	01/02/2016	4453	406.2	2661.9	47.9	145.4	97.5	40.0	325.3	99.2	301.5	220.6	18.8	34.3	54.0	1.53
Atmo D2	10/02/2016	105	24.8	43.9	4.4	13.0	7.0	0.3	2.8	3.7	2.3	1.7	0.5	0.1	0.0	1.83
Atmo D3	16/02/2016	30	3.8	15.7	1.6	4.3	2.7	0.3	0.8	0.5	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	1.73
Atmo D4	03/03/2016	144	43.5	54.7	3.0	19.9	10.3	0.8	4.0	3.1	1.2	1.7	0.3	0.2	0.8	1.56
Atmo D5	14/03/2016	270	91.9	142.3	4.7	14.1	8.8	0.5	2.0	1.5	1.6	1.6	0.1	0.1	0.2	1.79
Atmo D6	04/06/2016	173	51.2	102.5	2.1	6.9	6.5	0.2	0.8	1.6	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	1.96
Atmo D7	15/04/2016	154	49.5	52.8	0.8	0.6	12.2	6.6	9.5	6.1	5.9	4.5	2.1	1.9	2.1	1.55
Atmo D8	05/03/2016	164	15.3	55.7	1.5	1.1	22.8	10.9	18.6	10.4	9.8	7.4	4.5	2.3	4.0	1.53
Atmo D9	18/05/2016	550	17.6	232.7	13.0	10.0	116.8	43.2	51.3	20.6	18.7	15.7	4.8	2.1	3.8	1.83
Atmo D10	24/05/2016	104	16.1	28.2	1.0	0.8	14.1	8.8	13.1	8.1	6.9	5.2	0.8	0.5	0.5	2.00
Atmo D11	31/05/2016	243	63.1	81.7	1.2	0.9	25.3	11.8	19.5	14.2	10.9	7.6	2.5	2.7	1.5	2.02
Atmo D12	16/06/2016	87	13.1	5.4	55.8	6.9	2.6	0.5	0.5	0.7	0.4	0.4	0.3	0.0	0.4	2.11
Atmo D13	07/05/2016	146	24.5	17.9	39.9	19.9	28.4	0.6	1.3	2.4	3.1	1.1	1.2	0.1	6.0	2.15
Atmo D14	13/07/2016	285	96.3	118.1	27.1	20.8	14.6	0.7	3.4	1.6	0.9	0.4	0.7	0.1	0.6	1.38
Atmo D15	23/08/2016	141	16.8	114.4	1.4	3.7	1.2	0.5	0.4	0.8	0.4	0.3	0.5	0.2	0.5	1.76
Atmo D16	19/09/2016	59	1.4	40.7	3.9	7.0	1.7	0.5	0.6	1.1	1.1	0.3	0.0	0.2	0.3	2.09
Atmo D17	18/10/2016	94	4.6	30.5	19.5	19.8	7.1	1.4	2.3	2.0	1.2	0.8	1.7	1.3	1.3	0.87
Atmo D18	11/03/2016	345	45.5	269.8	0.7	17.7	5.9	0.9	1.7	0.9	0.5	0.3	0.5	0.2	0.4	1.31
Atmo D19	11/09/2016	53	0.6	8.1	9.1	20.8	6.7	0.8	2.9	1.8	0.6	0.4	0.5	0.3	0.4	2.11
Atmo D20	21/11/2016	76	4.5	21.2	10.8	22.4	7.0	0.7	3.1	2.8	1.2	0.5	0.9	0.2	0.9	2.16
Atmo D21	15/12/2016	2436	118.0	2146.7	2.9	115.1	23.2	1.9	10.7	5.5	3.6	1.7	3.1	0.7	2.6	0.68
Atmo D22	05/01/2017	127	18.7	51.6	6.7	31.4	9.6	0.7	3.3	1.7	0.8	0.4	0.6	0.4	0.5	2.14
Atmo D23	17/01/2017	120	1.1	29.0	22.0	39.0	13.1	1.4	5.9	3.7	1.1	0.8	1.1	0.5	0.9	2.20
Atmo D24	03/03/2017	96	15.6	8.7	26.9	29.0	4.8	0.7	3.6	2.6	0.9	0.5	1.1	0.6	1.0	2.11
Atmo D25	03/03/2017	96	15.6	8.7	26.9	29.0	4.8	0.7	3.6	2.6	0.9	0.5	1.1	0.6	1.0	2.17
Atmo D26	09/03/2017	106	45.4	43.0	1.3	7.7	3.9	0.3	1.0	1.5	0.6	0.4	0.4	0.1	0.4	2.18

Titre : Sources et dynamiques spatiales et temporelles des contaminations en éléments traces et hydrocarbures aromatiques polycycliques du continuum atmosphère – sol – rivière d'un bassin versant contrasté

Mots clés : zone critique, transfert de contaminants, urbanisation, traçage des sources, traçage des sédiments, multi-contamination

Le développement des activités humaines, notamment industrielles, depuis le 19^{ième} siècle a engendré une contamination massive de l'atmosphère à la rivière, en passant par la biosphère et les sols. Si les contaminations ont fortement diminué depuis la fin des années 1960, elles persistent notamment en milieu urbain, où se concentrent un grand nombre d'activités humaines. Afin de pouvoir gérer au mieux la pollution, il est nécessaire de comprendre la dynamique de transfert des contaminants, ainsi que leurs sources, à l'échelle du continuum atmosphère – sol – rivière. Cette étude a donc pour objectif d'évaluer les variations temporelles et spatiales de deux types de contaminants historiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et certains éléments traces (ET), à l'échelle du bassin versant de l'Orge (950 km²), présentant une urbanisation croissante d'amont en aval. Plusieurs approches ont été utilisées pour tracer les transferts de particules en rivière (radionucléides ⁷Be, ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs), et déterminer les sources de Pb (isotopes du Pb), et les sources de HAP (rapports de molécules). Les résultats ont mis en évidence un impact important des zones urbaines sur la qualité de la rivière Orge en aval du bassin :

contamination importante en métaux (Cu, Zn, Sb, Pb) et en HAP de la phase particulaire, et des niveaux élevés en SO₄²⁻, Na⁺ et Cl⁻, Cu, Zn et Pb dans la phase dissoute. Le traçage des sédiments par les radionucléides a permis d'observer un apport de particules provenant du ruissellement urbain en aval, et d'identifier les particules de route (ou Road Deposited Sediment) comme source principale. Les signatures isotopiques du Pb ainsi que les signatures en HAP permettent de confirmer que le ruissellement urbain est le principal vecteur de contamination. Les estimations des flux d'ET et HAP annuels et saisonniers entrants (retombées atmosphériques) et sortants (exportés par la rivière) ont mis en évidence une accumulation globale à l'échelle du bassin, qui comporte déjà un stock important de contaminants dans ses sols. Cette étude montre ainsi l'importance d'étudier la Zone Critique dans son ensemble afin d'évaluer la dynamique des contaminations au sein et entre ses différents compartiments, et met en évidence l'efficacité du couplage de plusieurs approches afin de comprendre le système entier. Ces résultats pourraient à terme permettre l'établissement d'un modèle de transfert de contaminations au sein d'un bassin urbain.

Title : Sources and spatial and temporal dynamics of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in the atmosphere – soil – river continuum of a contrasted catchment

Keywords : critical zone, contaminant transfer, urbanization, source tracking, sediment fingerprinting, multi-contaminants

The development of human societies since the 19th century has led to deleterious impacts on the Critical Zone (from atmosphere to river, including biosphere and soils). Despite the decrease of pollutions since the late 1960's, contaminations remain especially in urban environment, concentrating human activities. To better manage this pollution, it is necessary to understand the dynamics and pathways of contaminants through the atmosphere – soil – river continuum. The goal of this study is thus to evaluate the temporal and spatial variations of two contaminants (polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and trace elements (TE)) in the Orge River catchment (900 km², France) being under increasing urban pressure from up to downstream. Several fingerprinting approaches were used to trace sediment dynamics in the river (radionuclides: ⁷Be, ²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs), to identify lead sources (lead isotopes) and PAH sources (PAH molecular ratios). The results demonstrated the strong influence of downstream urban areas on the river quality, with an increasing

contamination for Cu, Zn, Sb, Pb and PAH in the particulate phase, and for SO₄²⁻, Na⁺, Cl⁻, Cu, Zn and Pb in the dissolved phase. The sediment fingerprinting using radionuclides revealed a significant input of particles originating from urban areas and transferred through urban runoff, and identified road deposited sediments as the major source of contaminated particles downstream. Source tracking of Pb and PAH confirmed urban runoff as the main pathway of river contamination. In addition, annual and seasonal PAH and TE fluxes were estimated respectively for the atmospheric inputs, and riverine exports and revealed a global accumulation of contaminant over the catchment, already containing a significant stock of pollutants in its soils. Finally, this study highlights the need to integrate the Critical Zone and the potential of coupling multiples tracking approaches to properly evaluate the contaminant dynamics. These results may be used to establish a model of contaminants transfer in urban catchments.