



HAL
open science

Effet de l'urbanisation sur la qualité de l'eau de sub-surface en ville. Reconstitutions par l'étude de molécules organiques des carbonates secondaires des souterrains parisiens

Julia Garagnon

► **To cite this version:**

Julia Garagnon. Effet de l'urbanisation sur la qualité de l'eau de sub-surface en ville. Reconstitutions par l'étude de molécules organiques des carbonates secondaires des souterrains parisiens. Interfaces continentales, environnement. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASJ010 . tel-04648093

HAL Id: tel-04648093

<https://theses.hal.science/tel-04648093v1>

Submitted on 15 Jul 2024

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.

Effet de l'urbanisation sur la qualité de l'eau de sub-surface en ville. Reconstitutions par l'étude de molécules organiques des carbonates secondaires des souterrains parisiens

Impact of urbanization on sub-surface water quality. Study of organic molecules of secondary carbonate deposits from Parisian undergrounds

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°129, Sciences de l'environnement d'Île-de-France (SEIF)
Spécialité de doctorat : Géosciences
Graduate School : Géosciences, climat, environnement et planètes
Réfèrent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans les unités de recherche
LSCE (Université Paris-Saclay, CNRS, CEA, UVSQ) et **EDYTEM (USMB, CNRS)**,
sous la direction de **Edwige PONS-BRANCHU**, professeure des Universités,
la co-direction de **Yves PERRETTE**, directeur de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 15 Mai 2024, par

Julia GARAGNON

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Marie-Christine GROMAIRE Directrice de recherche, École Des Ponts ParisTech	Présidente
Christelle BATIOU-GUILHE Professeure des Universités, Université de Montpellier	Rapporteur & Examinatrice
Thierry WINIARSKI Directeur de recherche, ENTPE	Rapporteur & Examineur
Duncan KEENAN-JONES Lecturer, University of Manchester	Examineur

Titre : Effet de l'urbanisation sur la qualité de l'eau de sub-surface en ville. Reconstitutions par l'étude de molécules organiques des carbonates secondaires des souterrains parisiens

Mots clés : Géochimie organique, fluorescence UV, spéléothème, HAP, impact anthropique

Résumé : La préservation de la ressource en eau chimie analytique (HPLC-Fluo, COT-mètre) couplées constitue une préoccupation environnementale à des méthodes de spectroscopie UV (LIF, TRES) majeure dans le contexte actuel d'intense pression nécessitant une part importante de développement anthropique. Cette thèse vise à étudier l'impact de Ces données ont également été croisées avec les l'urbanisation sur la qualité de l'eau de proche surface signaux en éléments traces inorganiques (ICP-QMS). à Paris, avec un focus sur l'étude des hydrocarbures Les résultats obtenus ont mis en lumière des aromatiques polycycliques (HAP), polluant variations en HAP, tant en quantité qu'en qualité, et principalement émis par les activités anthropiques. Les en MO dans les eaux d'infiltration lors des HAP, mais aussi le carbone organique et les matières différentes phases d'urbanisation au cours des trois organiques (MO) sont étudiés dans des dépôts de derniers siècles pour le site étudié au Nord de Paris. carbonates secondaires, formés dans des aqueducs et Ainsi, un changement de source de HAP a également carrières souterraines. Pour y parvenir, une approche à été observé à partir du milieu du XXème siècle avec la fois temporelle et spatiale a été adoptée afin de un enrichissement en HAP de hauts poids déterminer l'origine, les facteurs et les tendances (au moléculaires, connus comme étant les plus toxiques. cours des dernières décennies voir derniers siècles) des Les propriétés de sorption des HAP sur la MO sont transferts de polluants organiques depuis les zones en le principal moteur de leurs transferts. Néanmoins, surface vers le sous-sol à travers les sols anthropisés. ces travaux ont également souligné le rôle crucial du Des échantillons (dépôts carbonatés et sols), prélevés sol, car son imperméabilisation entrave la rétention sur trois sites parisiens présentant un gradient des HAP, facilitant ainsi leur mobilité avec les eaux d'urbanisation, ont été étudiés. L'analyse des molécules de ruissellement. organiques a été réalisée à l'aide de méthodes de

Title: Impact of urbanization on sub-surface water quality. Study of the organic molecules of secondary carbonate deposits from Parisian undergrounds

Keywords: Organic geochemistry, UV spectroscopy, speleothem, PAH, human impact

Abstract: Water resource preservation is a major environmental concern in the current context of intense anthropic pressure. The aim of this thesis is to investigate the impact of urbanization on sub-surface water quality in Paris through the study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), contaminants mainly produced by human activities. PAHs but also organic carbon and organic matter (OM) were studied in secondary carbonate, deposited in aqueducts and underground quarries. A temporal and spatial study was carried out to determine the origin, factors, and trends (over the last few decades or centuries) in the transfer of organic contaminants from surface areas. Natural samples (carbonate deposits and soils) from three Parisian sites with an urbanization gradient were studied. Organic molecules were analyzed using analytical chemistry methods (HPLC-Fluo, COT-meter) coupled with UV spectroscopy methods (LIF, TRES) requiring a significant amount of development, and cross-referenced with inorganic trace element signals (ICP-QMS). Variations in both the quantity and quality of PAHs and OM in seepage water were recorded during the different phases of urbanization over the last three centuries for the site studied in Northern Paris. A change in source has also been observed since the second half of the XXth century, with an increase in high-molecular-weight PAHs, known to be the most toxic. The sorption properties of PAHs onto OM are the main driver of their transfer. However, this work has also shown the important role played by organic soil, as its sealing hinders the retention and storage of PAHs, and thus facilitates their mobility with runoff water.

« Le succès ne dure pas.
L'échec ne tue pas.
Ce qui compte, c'est le courage de continuer. »

W. Churchill

L'histoire d'un ruisseau, même de celui qui naît et se perd dans la mousse, est l'histoire de l'infini. Ces gouttelettes qui scintillent ont traversé le granit, le calcaire et l'argile ; elles ont été neige sur la froide montagne, molécule de vapeur dans la nuée, blanche écume sur la crête des flots ; le soleil, dans sa course journalière, les a fait resplendir des reflets les plus éclatants ; la pâle lumière de la lune les a vaguement irisées ; la foudre en a fait de l'hydrogène et de l'oxygène, puis d'un nouveau choc a fait ruisseler en eau ces éléments primitifs. Tous les agents de l'atmosphère et de l'espace, toutes les forces cosmiques ont travaillé de concert à modifier incessamment l'aspect et la position de la gouttelette imperceptible ; elle aussi est un monde comme les astres énormes qui roulent dans les cieux, et son orbite se développe de cycle en cycle par un mouvement sans repos. Toutefois notre regard n'est point assez vaste pour embrasser dans son ensemble le circuit de la goutte, et nous nous bornons à la suivre dans ses détours et ses chutes depuis son apparition dans la source jusqu'à son mélange avec l'eau du grand fleuve ou de l'océan.

Elisée Reclus, *Histoire d'un ruisseau*, Chapitre I, La Source

Remerciements

Certains compare la thèse à une course d'endurance, un marathon, une expédition en montagne, une course d'alpinisme, ou bien d'autres choses encore mais pour reprendre ce bel extrait d'Élisée Reclus, si je devais faire une analogie à la thèse, ce serait bel et bien celle d'un cours d'eau. En effet, comme pour tout fleuve, la thèse a un commencement et une fin, la source et l'exutoire. Cette source, je pourrais l'associer à Edwige et Yves, mes deux directeurs de thèse, sans qui rien n'aurait commencé. Yves tu as accompagné mes premiers pas dans le monde de la recherche lors de mon premier stage, Edwige tu m'as permis de continuer avec ce beau projet de thèse et ensemble vous m'avez accompagnée et soutenue durant ces trois longues années. Merci.

Lors de sa course, le cours d'eau rencontre de nombreux obstacles. Le torrent de montagne, plein de fougue, se heurte avec fracas contre les rochers acérés qui tentent de le freiner, mais en vain, il résiste et poursuit sa route. Sur son chemin, il rencontre d'autres cours d'eau, les affluents, qui le nourrissent, le renforcent. De torrent il passe ainsi à rivière puis de rivière à fleuve. Alors l'agitation du torrent cesse et laisse place au calme. Semblables aux affluents du cours d'eau, certaines rencontres m'ont permis d'avancer, de m'enrichir, tant sur le plan personnel que professionnel à travers leur aide, leurs conseils et leur soutien à chaque obstacle, et c'est dire s'il y en a eu !

Sur l'une des rives de ce cours d'eau, se trouvent les collègues du LSCE. Je n'aurais malheureusement partagé que peu de moments avec vous mais je souhaite tout de même remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe Géotrac qui m'ont accompagnée et ont vivement participé à mon intégration lors de mes séjours « Parisiens ». J'ai réellement apprécié la bonne ambiance de l'équipe et des repas tous ensemble le midi. Merci notamment à Nadine, François, Arnaud, Edouard, Jérémy, Christine et Brian pour votre bienveillance. Merci également à Éric et Louise pour nos échanges et le temps que vous m'avez accordé. Merci aussi à Caroline pour m'avoir précieusement gardé mes chocolats du calendrier de l'avent ! Merci Ségolène d'avoir égayé le bureau avec ta bonne humeur durant quelques-uns de mes séjours. Aussi, Jérémy, tu noteras qu'après plus de 3 ans, j'ai enfin ramené du fromage de Savoie... et pas que ! Merci également à ma marraine de thèse Sophie, et à tous les autres collègues parisiens qui ont contribué à enrichir cette thèse. Merci Gael pour nos petites virées souterraines carottage et merci aux collègues du CEREMA, notamment à Phillipe et

Emmanuel, pour leurs éclairages avisés. Merci également à Jules Querleux, gardien des merveilles du Paris souterrain.

Sur l'autre rive du cours d'eau se tiennent les collègues du laboratoire Edytem.

Edytem, c'est une histoire qui dure depuis maintenant près de 6 ans ! A force, c'est un peu devenu une deuxième famille. Je remercie donc du fond du cœur chacun des membres de ce laboratoire, de chartreuse au pôle montagne, doctorants et permanents, pour m'avoir accueillie et avoir contribué à mon épanouissement personnel et professionnel tout au long de ce parcours. Je pourrais remercier personnellement chacun des membres du laboratoire car je pense avoir une anecdote pour chacun d'entre vous mais cela serait malheureusement trop long. Alors il m'a fallu choisir, et parmi toutes ces personnes, je tiens tout particulièrement adresser un immense merci à Emmanuel Naffrechoux, pour ton accompagnement, ton implication et ton soutien tout du long. Véritable couteau Suisse, roi de la biblio, passionné au sens large du terme, sans toi le cours d'eau se serait certainement tari... Merci. Je remercie également Nathalie et Violaine, présentes depuis le début, pour leur aide précieuse en chimie, leurs conseils, et leur bonne humeur ! Du labo au yoga, sans elles je serais devenue complètement Toc Toc ! En parlant de Toc, merci à Aurélie Guillou pour tout ce temps passé à mes côtés malgré les multiples échecs. Qu'est-ce qu'elles sont capricieuses ces machines ! Il m'aura tout de même fallu non pas une, ni deux, mais trois HPLC et trois TOC-mètres pour obtenir les données escomptées ! En parlant de ça, merci aussi à Mathieu, pour m'avoir aidée à dompter l'UHPLC et sauver mes derniers résultats. Un grand merci à Christine et Cindy pour votre aide précieuse dans toutes ces paperasses administratives qui n'en finissent pas ! Merci également à Magali, Pierre et Yann pour m'avoir permis d'enrichir cette thèse en me confiant des enseignements. J'en suis convaincue, transmettre nos connaissances aux générations suivantes est un devoir en tant que chercheur. Je tiens également à remercier ce cher Stéphane, de nos premiers échanges sur Bronze Cave à nos sorties carottage et spéléo, le vieux Jaja est toujours dans la place ! Car cette histoire de stalagmite aura aussi commencé avec toi, merci Isabelle pour toute la diversité de nos échanges au boulot, sur le terrain, en manif mais pas seulement, c'est toujours un plaisir. Enfin, merci Jérôme, tout d'abord pour m'avoir permis d'intégrer le Master SEAM qui m'a servi de tremplin pour la suite, pour m'avoir permis de rencontrer Yves (bon ça c'est discutable ;-)), pour toutes ces lettres de recommandations que tu m'as faites (et dont j'avais oublié l'existence) et puis pour nos échanges toujours constructifs.

Évidemment, comme les Jérôme vont par pair, je tiens à remercier Jérôme Nomade, premièrement car sans toi je n'aurais pas pu intégrer cette licence en Sciences de la Terre à Grenoble qui m'a donné le goût pour la science et le terrain, deuxièmement car je ne sais pas ce que tu avais mis dans ta lettre de recommandation mais l'autre Jérôme a bien voulu de moi en Master et puis parce que tu l'avais prédit... je finirais par faire une thèse, à Edytem qui plus est !

Je souhaite également remercier Stéphane Mounier et Carole Nehme pour leur bienveillance et leurs précieux conseils tout au long de cette thèse en tant que membres de mon comité de suivi.

A l'image de la richesse naturelle infinie et inestimable qu'abrite le cours d'eau, lors d'une thèse, il y a des rencontres qui marquent plus que d'autres, des collègues qui finissent par devenir bien plus, des amis et une famille, qui sont à nos côtés tout du long.

Il me faut donc remercier les membres du « Crew ERC » à commencer par la résistance du grand bureau des docs. Andréa, ma voisine de bureau, oreille qui écoute et bouche bavarde, petite boule d'énergie, toujours partante pour faire un truc, que ce soit soirée apéro ou tricot, une virée à vélo ou une rando ! Aurélie, calme en apparence, qui après deux ans de voisinage bureau s'est exilée loin de nos bavardages, toujours là pour prendre un thé et participer aux aventures. En mémoire de ces nombreuses soirées bureau à trois et bien plus encore, merci ! Merci également à Charlotte pour ton humour noir, si noir qu'il ferait frémir Bernard Minier ou Franck Thilliez ! Merci aussi à Kim, membre du Crew parti trop tôt, Mathieu et Alice pour tous ces moments partagés autour d'un thé/café, d'une bière, en rando ou sur les skis (promis Mathieu cet hiver on ira en douceur !). Merci aussi aux dernières arrivées, Camille, pour ta bonne humeur communicative qui semble avoir un réel effet positif sur notre Charlotte, et Céline pour tous tes bons cookies, tes blagues Carambar et tes BD Pingou trop sympas !

J'adresse évidemment un immense merci à tous les doctorants que j'ai eu le plaisir de rencontrer lors de cette thèse, ceux qui étaient déjà présents à mon arrivée, ceux qui sont arrivés en même temps que moi et la relève ! Les derniers week-end doctorants suffisent à témoigner de cette belle solidarité et complicité partagée par tous.

Merci Maëva, ma jumelle de fin de thèse, conseillère en immobilier et artiste dans l'âme, merci notamment pour cette magnifique aquarelle qui veillait sur moi lors de la rédaction. Merci Tanguy, en quelque sorte mon demi-frère de thèse, toujours la main sur le cœur. Merci Julia, Lise, et Fabrice, de belles personnes, qui m'ont gentiment fait une place dans leur bureau en Chartreuse et qui ont égayé mes journées manips. Merci Ella, mon homologue également en thèse entre Paris et Chambéry, en mémoire de nos petites escapades souterraines, les prochaines à Paris j'espère ! Merci Émeline, la relève des HAP, parce que c'est toujours un plaisir de discuter avec toi et pour la découverte des pauses gressins (même si je ne suis pas sûre que ce soit une bonne chose...).

Merci aussi à Claudia et Manu, le roi de la bricole, pour ne pas dire de la picole, pour votre générosité et tous ces moments partagés avec vous, les mains dans le cambouis, au détour d'un festival nature ou autour d'un bon repas, le tout dans la joie et la bonne humeur ! C'est aussi valable pour vous Cécile et Fabien, merci pour tous ces bons moments passés ensemble, au boulot, chez vous, ici ou en montagne et même au nouvel an !

Je suis également infiniment reconnaissante envers mes amis, Clément, Alexane, Nico, Solène, Maëva, cette belle bande de joyeux lurons qui, même si les années passent, font toujours en sorte de faire perdurer le lien qui nous uni, tels des saumons qui remonteraient le cours d'eau chaque année pour frayer au même endroit (pardon pour cette image peu flatteuse). Merci pour votre présence et votre soutien malgré mon isolement progressif et mes nombreux refus ces derniers mois, promis c'est fini, je suis de retour et on va fêter ça ! Merci aussi à toi Méghane, ma biquette des garigues, du lycée aux bancs de la fac, on a pris des chemins différents mais notre amitié persiste, presque 15 ans... Quinze années de partage, de souvenirs plein la tête, de peines, de joies et de fous rires... c'est pour la vie maintenant non ?

Enfin, je m'estime profondément chanceuse d'avoir pu compter durant toutes ces années sur ma famille. Merci papy, même de là où tu es tu m'accompagnes encore. Merci à mes grand-mères, les éternelles Mamie Chrichri et Mamie Zorba, pour votre présence à mes côtés et votre soutien. Merci à ma tante mais aussi ma marraine, qui m'a toujours soutenue, et à mon oncle, qui avait déjà compris il y a 10 ans que la recherche pouvait être une voie pour moi. Merci à mon cousin et à ma cousine, véritable inspiration. Merci aussi à ma sœur, Lisa, mais surtout, un immense merci à mes parents qui m'ont donné la volonté d'apprendre, la volonté de savoir, qui m'ont permis d'étudier, afin de comprendre, d'ouvrir les yeux sur le monde, d'être pleinement consciente, d'avoir des convictions propres, des valeurs, qui me définissent et pour lesquelles je peux parfois m'enflammer. Oui ce n'est pas tous les jours facile, mais vous avez participé à me construire et je vous aime. Enfin, c'est quand on s'y attend le moins que l'on rencontre les plus belles personnes et il faut le dire, sans cette thèse, nos chemins ne se seraient peut-être jamais croisés. Merci William, pour ta présence à mes côtés dans les moments les plus durs comme les plus heureux et ton soutien sans faille au quotidien, sans toi tout cela n'aurait pas été possible. Hâte de tourner cette page et d'écrire les suivantes avec toi.

Ça y est je verse ma larme, cette petite goutte d'eau qui porte tant de souvenirs. Le cours d'eau est devenu fleuve. Il arrive à présent à l'embouchure et se jette dans l'immensité de l'océan. Je finirais donc par remercier les membres du jury, Marie-Christine Gromaire, Christelle Batiot-Guilhe, Thierry Winiarski et Duncan Keenan-Jones, qui ont accepté de relire, d'écouter et de juger ce travail de thèse.

Ce n'est pas vraiment la fin, mais seulement la fin du commencement.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	8
TABLE DES FIGURES ET TABLEAUX.....	12
LISTE DES ABREVIATIONS	20
INTRODUCTION GENERALE.....	22
PARTIE 1 - CONTEXTE GENERAL	28
CHAPITRE 1- UTILISATION DES DEPOTS DE CARBONATES SECONDAIRES URBAINS COMME ARCHIVE ENVIRONNEMENTALE	30
1. Les archives naturelles	31
2. Les spéléothèmes	31
3. Les dépôts de carbonates secondaires urbains.....	35
CHAPITRE 2 - SITES D'ETUDES	36
1. Aqueduc de Belleville	38
2. Carrière de la Brasserie	41
3. Carrière de Châtillon-Montrouge	45
4. Aqueduc des Eaux de Rungis.....	48
5. Synthèse des échantillons	52
CHAPITRE 3 - LES HAP, TRACEURS DE L'ACTIVITE HUMAINE.....	54
1. Caractéristiques générales et propriétés physico-chimiques.....	55
2. Sources d'émission.....	58
3. Transfert et réactivité dans les différents compartiments environnementaux.....	61
4. Traçage des sources.....	66
CHAPITRE 4 - LA MATIERE ORGANIQUE.....	70
1. Généralités sur la matière organique.....	71
2. La fluorescence de la matière organique.....	74
3. Analyses en carbone organique	80
PARTIE 2 - MATERIEL ET METHODE	82
CHAPITRE 5 - DOSAGE DES HAP	84
1. Les méthodes de dosage des HAP	85
2. Méthode de dosage dans les dépôts de carbonates secondaires	86
3. Qualité de la procédure	92
4. Test du protocole sur un USCD.....	95
5. Méthode de dosage des HAP dans les sols et dans l'eau.....	99
CHAPITRE 6 - ANALYSE DE LA MATIERE ORGANIQUE	102
1. Analyse de la MO dans les dépôts de carbonates secondaires.....	103
2. Mesure de la MO dans les autres matrices étudiées.....	113
Synthèse de l'approche méthodologique.....	115
PARTIE 3 – RESULTATS.....	118
CHAPITRE 7 - VARIATIONS DU CONTENU EN HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES AU COURS DES DERNIERS SIECLES	120
A - Polycyclic Aromatic Hydrocarbon record in an urban secondary carbonate deposit over the last three centuries (Paris, France).....	121
1. Introduction	123
2. Material and methods	124

3. Results	130
4. Discussion.....	134
5. Conclusions	141
B - Supplementary material.....	143
1. S1. UV Liquid Phase Fluorescence (LPF) measurements	143
2. S2 Dating realised on BEL2 by Pons-Branchu with U/Th and laminae counting published in Pons-Branchu et al., 2014.....	145
C. Comparaison avec un environnement rural à la fin du XIX ^{ème} siècle.	146
CHAPITRE 8 - VARIATIONS A HAUTE-RESOLUTION DU CONTENU ORGANIQUE (MATIERE ORGANIQUE ET HAP) DANS UN USCD : ESSAIS DE MODELISATION.....	148
A - Modélisation des données de fluorescence UV en phase solide par l'utilisation du carbone organique et de la fluorescence UV liquide pour obtenir des variations quantitatives à haute résolution de la MO.	149
1. Étape préliminaire : mise en forme des données.....	149
2. Résultats et discussion	150
B - Variations à haute-résolutions des HAP par la mesure des déclins de fluorescence.....	156
CHAPITRE 9 - COMPREHENSION DES FACTEURS DE TRANSFERT DES HAP DE LA SURFACE VERS LES EAUX DE PROCHE SURFACE EN MILIEU URBAIN PAR UNE APPROCHE SPATIALE.....	160
A – Impact of urbanization on PAH transfer in sub-surface water as recorded by CaCO ₃ deposits in urban underground structures (Paris, France).	161
1. Introduction	163
2. Materials and methods.....	164
3. Results	170
4. Discussion.....	174
5. Conclusion.....	178
B - Supplementary material.....	179
C - Essais de lixiviation des sols	182
Synthèse des résultats	184
CONCLUSION GENERALE.....	186
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	194
ANNEXES	232
ANNEXE 1 – PROTOCOLE D'EXTRACTION ET DOSAGE DES HAP DANS UNE CONCRETION CALCAIRE.....	233
ANNEXE 2 – PROTOCOLE DE LIXIVIATION DES SOLS ET DE DOSAGE DES HAP, MESURES NPOC ET LPF.....	237
ANNEXE 3 – ÉLÉMENTS MAJEURS ET TRACES	241
ANNEXE 4 – PREMIERE PAGE ARTICLE <i>POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON RECORD IN AN URBAN SECONDARY CARBONATE DEPOSIT OVER THE LAST THREE CENTURIES (PARIS, FRANCE)</i>	245

TABLE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 0-1. Courbe de la démographie française depuis le XVIII ^{ème} siècle (INEE et Dupâquier, 1988)	23
Figure 1-1. Illustration du processus de formation des spéléothèmes.....	32
Figure 2-1. Vue d'ensemble des différents sites étudiés sur Paris agglomération (zone grise délimitée par une ligne en pointillé) et sa périphérie.	37
Figure 2-2. Localisation du Grand Aqueduc de Belleville et de la zone de prélèvement.....	38
Figure 2-3. Coupe géologique transversale et localisation du réseau et des nappes phréatiques	39
Figure 2-4. A gauche, galerie centrale du Grand Aqueduc de Belleville et à droite la zone échantillonnée.....	40
Figure 2-5. Échantillon BEL2 vu en coupe.....	40
Figure 2-6. Localisation de la carrière de la Brasserie et des échantillons étudiés.....	41
Figure 2-7. Log stratigraphique au niveau de la carrière de la Brasserie (modifié depuis BRGM – Identifiant national de l'ouvrage BSS000PBQS).....	42
Figure 2-8. A gauche, la zone d'infiltration et à droite, le spéléothème BRA-C-05 avant échantillonnage.....	43
Figure 2-9. A gauche, BRA-C-05 post-échantillonnage et à droite, une coupe transversale de l'échantillon et sa zone étudiée.....	44
Figure 2-10. Description de la fosse pédologique au-dessus de BRA-C-05	44
Figure 2-11. Localisation de la zone de la carrière de Montrouge échantillonnée et emplacement de MON-C-07	45
Figure 2-12. Log stratigraphique au niveau de la zone d'échantillonnage de MON-C-07 basé sur les données extraites de l'atlas des carrières de l'IGC (Feuille 22-57, Inspection Générale des Carrières et des données du sous-sol du BRGM).....	46
Figure 2-13. En haut, zone d'échantillonnage de MON-C-07 (encadrée en noir) et galerie adjacente. En bas, l'échantillon MON-C-07 vu en coupe transversale.	47
Figure 2-14. Localisation du regard 13 de l'aqueduc des Eaux de Rungis et de l'échantillon RUN-C-04	48
Figure 2-15. Couches géologiques traversées par l'aqueduc des Eaux de Rungis et localisation des principales sources au départ de l'aqueduc	49
Figure 2-16. Évolution de l'occupation des sols de Rungis à Arcueil (Source : Géoportail).	50
Figure 2-17. En haut, localisation de l'échantillon et de la coulée dans la cunette du regard 13 de l'aqueduc des Eaux de Rungis. En bas, échantillon RUN-C-04 vu en coupe transversale	51
Figure 3-1. Processus de synthèse des HAP à partir d'une molécule d'éthane (Ravindra et al., 2008)	58
Figure 3-2. Principales sources d'émission des HAP atmosphérique en France en 2000 et 2021. Total des 8 HAP réglementés en France (arrêté du 02/02/1998 modifié) : BaP, BbF, BkF, IP, BghiP, FLA, DbahA, BaA. (CITEPA, 2023)	60
Figure 3-3. Comportement et devenir des HAP dans les sols (depuis Duan et al., 2015).....	62
Figure 3-4. Synthèse des principaux modes de transfert et des processus de dégradation des HAP dans l'environnement urbain.....	65
Figure 4-1. Structure théorique d'un acide humique (en haut à gauche) et d'un acide fulvique (dans Hudson et al., 2007).	72

Figure 4-2. Évolution de la matière organique dans le sol d'après Lehmann et Kleber (2015). Les flèches plus épaisses indiquent des transferts plus rapides.....	73
Figure 4-3. Représentation schématique des différentes formes de matière organique dans l'eau adaptée de Pagano et al., 2014. Matière organique totale (MOT), carbone organique total (COT), matière organique dissoute (MOD), carbone organique dissous (COD), carbone organique particulaire (COP), azote organique dissous (NOD) et phosphore organique dissous (POD) sont représentés. La MOD peut être décomposée en sous-groupes, les composés organiques de type humique (ou aromatiques) (HL), les substances protéiques (ou acides aminés) (PL) et autres biopolymères dont une partie présente des propriétés de fluorescence (fCOD).....	73
Figure 4-4. Diagramme énergétique simplifiée de Perrin-Jablonski illustrant les changements d'état électronique d'une molécule à l'origine des processus de fluorescence et de phosphorescence.	75
Figure 4-5. Phénomènes optiques survenant lors de la fluorescence en phase solide d'une matrice caractérisée par une densité optique (d) et une absorbance (A). I : le rayon incident; T : le rayon transmis; D: la diffusion; RS: la réflexion spéculaire; RD: la réflexion diffuse; f : la fluorescence (d'après Quiers, 2015).	79
Figure 5-1. Résultats de fluorescence UV sur : 1) eau UHQ ; 2) HCl 34-37% Rs Superpure ; 3) Après 1 nettoyage ; 4) Après 3 nettoyages. Mesures réalisées sur un spectrofluorimètre (Varian Cary Eclipse) à la longueur d'onde d'excitation 275 nm.	88
Figure 5-2. Résultats de fluorescence UV sur : 1) eau UHQ; 2) HCl sans nettoyage; 3) Après 4 nettoyages. Mesures réalisées sur un spectrofluorimètre (Varian Cary Eclipse) à la longueur d'onde d'excitation 275 nm.	89
Figure 5-3. Illustration du protocole défini pour les dépôts de carbonates secondaires	92
Figure 5-4. Moyennes des concentrations en HAP des 20 blancs (ng.mL ⁻¹) et limites de détection (LOD) et quantification (LOQ).....	94
Figure 5-5. Évolution des coefficients de variation (%) au cours du temps.....	95
Figure 5-6. Localisation des prélèvements sur BEL2 et concentrations moyennes en HAP (ng.g ⁻¹) pour a) le niveau 1 de Bel2 et b) le niveau 2, ainsi que les limites de quantification de chaque HAP en orange.....	96
Figure 5-7. Illustration du protocole de dosage des HAP dans les dépôts de carbonates secondaires pour 3 g.	98
Figure 6-1. Principe de fonctionnement du spectrofluorimètre (adapté de Quiers, 2015).....	105
Figure 6-2. Ajustement de la simulation du spectre moyen (noir) de BEL2 obtenu sous excitation à 266 nm. Le spectre simulé (pointillés bleus) résulte de la somme des fonctions log-normales (fluorophores et réflectance IR).	106
Figure 6-3. Synthèse schématique des différentes étapes du traitement des données de fluorescence en phase solide (adapté de Quiers, 2015).	107
Figure 6-4. Déclin de l'intensité de fluorescence ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 266 nm/450 nm) de BEL2 (points bleus) en fonction du temps (en ns). Les valeurs simulées présentant le meilleur ajustement de la fonction de type puissance sont représentées par la courbe orange. Les différences résiduelles entre les valeurs théoriques et expérimentales sont représentées en dessous.....	109

Figure 6-5. Illustration du micro-échantillonnage des poudres de CaCO ₃ sur BEL2 pour les analyses de fluorescence en phase liquide et du carbone organique.....	111
Figure 6-6. Ajustement de la simulation d'un spectre de fluorescence liquide mesuré (noir) de BEL2 obtenu sous excitation à 266 nm. Le spectre simulé (pointillés bleus) résulte de la somme des fonctions log-normales (fluorophores, émissions de Rayleigh et Raman) .	112
Figure 6-7. Schéma de synthèse de l'approche méthodologique.....	115
Figure 7-1. Site presentation a) Location of the Aqueduct of Belleville, sampled site and schematic geological cross-section (modified from Pons-Branchu et al., 2015); b) Sampled section view; c) On the left, PAH sampling plan on a section of BEL2 USCD and, on the right, reference axis with the location of all the samplings (Organic carbon (OC), total nitrogen (TN), liquid phase fluorescence (LPF), trace elements (TE)).	125
Figure 7-2. PAH distributions in BEL2. On the left part, in white the sum of PAHs in ng.g ⁻¹ with the relative error together with a stacked histogram (in %) of LMW PAHs (light blue) and HMW PAHs (dark blue). On the right part, PAH distributions (normalized concentrations in %) of each sample with N: Naphthalene, Ace: Acenaphthene, Flu: Fluorene, Phe: Phenanthrene, Ant: Anthracene, Fla: Fluoranthene, Pyr: Pyrene, BaA: Benzo[a]Anthracene, Chr: Chrysene, BbF: Benzo[b]Fluorene, BkF: Benzo[k]Fluoranthene, BaP: Benzo[a]Pyrene, BghiP: Benzo[ghi]Perylene, DbahA: Dibenzo[ah]Anthracene, IP: Indeno[1,2,3-cd]Pyrene..	131
Figure 7-3. Representation of the four lognormal functions fitted to a SPF measured mean spectrum (black curve). Function 1 is centered at 350 nm ± 20 nm, function 2 at 420 ± 20 nm, function 3 at 500 ± 20 nm. Function 4 corresponds to NIR diode reflection. The resulting simulated spectrum is represented in dashed blue. On the right, the intensity ratio map between functions 2 and 3; the dark areas correspond to organic carbon and LPF samples.....	134
Figure 7-4. PAHs and chronological context. The four Belleville urbanisation maps are extracted and modified from Huard (2019). The demography (Pop.) is express in inhabitants and result in a combination of the demography in Belleville before 1860 from EHES (http://cassini.ehess.fr/fr/html/), and the demography of the 19 th and 20 th districts of Paris recorded by Insee after 1860 (https://www.insee.fr/fr/statistiques/3698339). The sources identified by the FLA/(FLA+PYR) ratio are represented by icons on the left: values < 0.4 correspond to petrogenic sources, the values > 0.5 to grass, wood, or coal combustion, and values between 0.4 and 0.5 to fossil fuel combustion.	137
Figure 7-5. a. Relationship between LMW PAHs in ng.g ⁻¹ and the sum of PAHs. b. On the left, profiles of the relative concentrations in urban dust from SRM 1649a (certificate values) and in BEL2_1 (1995-2011 CE) measured sample. On the right, plot of BEL2_1 measured concentrations (% of the total PAHs) vs Urban dust concentrations (% of the total PAHs).	139
Figure 7-6. a. The relationship between the sum of PAHs in ng.g ⁻¹ and OC in mg.g ⁻¹ . Orange dots correspond to PAH increases. b. The relationship between OC in mg.g ⁻¹ and Th in µg.g ⁻¹ (from Pons-Branchu et al. (2015)), points 4, 6, and 17 have no	

	associated value in Th and do not appear on the graph. c. The relationship between the sum of PAHs in ng.g^{-1} and Th in $\mu\text{g.g}^{-1}$	141
Figure 7-7.	S1 - Representation of the six lognormal functions fitted to the LPF measured mean spectrum (Ex.266 nm) (centers, widths, and area). Functions 1 and 5 correspond to Rayleigh emissions respectively first and second order, functions 2 and 6 are Raman emissions.	144
Figure 7-8.	Distribution des HAP dans les échantillons RUN-C-04 (Rungis) et BEL2 (Belleville). A gauche, en blanc, la somme des HAP en ng.g^{-1} avec l'erreur relative ainsi qu'un histogramme empilé (en %) des HAP légers (bleu clair) et des HAP HMW (bleu foncé). Dans la partie droite, les distributions des HAP (concentrations normalisées par la somme des HAP en %) pour Rungis en nuances de bleu et Belleville en nuances de gris.	146
Figure 8-1-	A droite, les 18 zones de rééchantillonnage des données SPF à partir de la cartographie de fluorescence sur laquelle sont visibles les micro-prélèvements pour les mesures LPF et COT. A gauche, le résultat de simulation du spectre moyen extrait correspondant à (1) des composés de type acides aminés, (2) et (3) des composés poly-aromatiques (type humique), (4) la réflectance infra-rouge (NIRR).	149
Figure 8-2.	Matrice des corrélations entre les différents fluorophores, les faibles coefficients de détermination sont donnés à titre indicatif.	150
Figure 8-3.	Résultat du modèle linéaire simple entre l'émission LPF à 440 nm, et la somme des émissions SPF à 448 et 504 nm.....	153
Figure 8-4.	A gauche, graphique des résidus du modèle de régression linéaire multiple, les points entourés en oranges semblent correspondre à des « outliers ». A droite, graphique des valeurs d'intensité de fluorescence en phase liquide (LPF) prédites vs mesurées avec le modèle multi-linéaire.	154
Figure 8-5.	Influence du pH sur l'intensité de fluorescence en phase liquide.	155
Figure 8-6.	Cartographie des déclins de fluorescence à λ_{ex} . 266 nm et λ_{em} . 350 nm, 400 nm et 450 nm, et la légende associée (à droite).....	157
Figure 9-1.	Simplified land cover map of the Paris region (source: Corine Land Cover Ile de France) and location of each sample. Samples are also located in depth using the log stratigraphy for each site and the cross section of the soil pit at the Brasserie site. Depth is given in meters, lithology is described in the left column of the log stratigraphy and shown schematically in the right column (adapted from USGS codes). For the soil pit, O (for organic), A and B correspond to the different horizons, and colors are taken from the Munsell code.....	164
Figure 9-2.	PAH results in the different USCDs. The circles indicate the proportion (%) of each PAH relative to the total PAH concentration. The top-left histogram indicates both the proportion (%) of hydrophilic PAHs (with $\log K_{\text{OC}} < 5$, in light blue) and hydrophobic PAHs (with $\log K_{\text{OC}} > 5$, in dark green), while the white limit corresponds to the total PAH concentration (ng.g^{-1}).....	171
Figure 9-3.	PAH proportions relative to total PAHs (%) for the different materials at the Brasserie site. On the left, the detailed profile of the relative proportion of each PAH from least water soluble in dark to most water soluble in light with BRA-W-01 the theoretical prediction in seepage water from BRA-S-01 soil and BRA-	

W-02 the theoretical prediction in seepage water from BRA-S-02 soil. The graph on the right displays the average relative proportion of hydrophilic PAHs (with $\log K_{OC} < 5$) and hydrophobic PAHs (with $\log K_{OC} > 5$) for soils, for the theoretical prediction in seepage water and in USCD BRA-C-05.	172
Figure 9-4. At the top, the histogram represents organic carbon concentrations at the Brasserie site, in soils ($\text{mg.g}_{\text{sol}}^{-1}$) and in USCD BRA-S-05 ($\text{mg.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$). At the bottom, the pie chart represents the proportion of organic carbon between the three USCDs, with values shown in mg.g^{-1}	173
Figure 9-5. Result of the average spectral simulation for each sample at 266 nm and 355 nm excitation and the proportion (%) of each fluorophore present. The light blue emission centered at around 350 nm visible under 266 nm excitation corresponds to amino acids, the dark blue, violet and pink emissions correspond to aromatic organic compounds and the black area is probably associated to Mn^{2+} . The NIRr, in red, represents the cristallinity of the sample but is clearly negligible (<1% of total surface) or not measured.	174
Figure 9-6. Schematic summary of PAH concentrations in each compartment (measurements in soil and USCD and theoretical calculations in seepage water) for each of the three sites. Missing PAHs correspond to the proportion of PAHs lost during transport (eq. 1 and 2). The source considered for Belleville and Montrouge corresponds to the average dry and wet atmospheric deposition in Paris (Ollivon et al., 2002).	177
Figure 9-7. Distribution en HAP (par rapport à la somme des HAP, en %) dans les lixiviats, et distributions moyennes dans les sols et par calcul théorique.	182
Figure 10-1. Résultats du photobleaching sur BEL2 en un point.	190
Figure 10-2. Élargissement de la zone d'étude à l'échelle de la France. Présentation des échantillons de Lyon et Vienne.	191
Figure 10-3. Évolution de la distribution entre HAP lourds et légers à Belleville et position des grands incendies au cours du temps.	191
Figure 10-4. Niveaux de suie dans un spéléothème de la grotte de Nerja, Espagne (tiré de Pons-Branchu et al., 2022).	192
Tableau 2-1. Tableau récapitulatif des USCD échantillonnés.	52
Tableau 2-2. Tableau récapitulatif des échantillons de sol.	52
Tableau 3-1. HAP définis comme prioritaires par l'US EPA (US Environmental Protection Agency) (Wenzl et al., 2006), * non mesuré dans cette thèse.	56
Tableau 3-2. Propriétés physico-chimiques des 15 HAP prioritaires étudiés basées sur une compilation de données issues de la littérature (M : masse molaire ; V_P : pression de vapeur ; S : solubilité à 25°C ; K_{OW} : Coefficient de partage octanol/eau ; K_{OC} : Coefficient de partage carbone organique/eau).	57
Tableau 3-3. Tableau d'estimation des concentrations en HAP pour différents milieux à Paris ou alentour.	66
Tableau 3-4. Liste non exhaustive de ratios diagnostiques et de leurs valeurs correspondantes selon les sources (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).	68
Tableau 4-1. Synthèse des différents fluorophores identifiés dans la MOD des eaux naturelle....	76

Tableau 4-2. Synthèses des temps de déclins de fluorescence identifiés pour les HAP dans l'eau.....	80
Tableau 5-1. Programme d'éluion des HAP + HAP-deutérés.....	90
Tableau 5-2. Programme de détection de fluorescence des HAP	91
Tableau 5-3. Limites de détection (LOD) et quantification (LOQ).....	93
Tableau 5-4. Rendements obtenus pour chacun des trois HAP deutérés sur la série de BEL2 ...	97
Tableau 6-1. Tableaux récapitulatifs des mesures effectuées en phase solide à l'état stationnaire et résolue en temps.....	110
Tableau 7-1. PAH concentrations in BEL2 [ng.g ⁻¹]. Naphthalene (N), Acenaphthene (Ace), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (ant), Fluoranthene (Fla), Pyrene (Pyr), Benzo[a]Anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo[b]Fluorene (BbF), Benzo[k]Fluoranthene (BkF), Benzo[a]Pyrene (BaP), Benzo[ghi]Perylene (BghiP), Dibenzo[ah]Anthracene (DbahA), Indeno[1,2,3-cd]Pyrene (IP). Concentrations in Italic Bold are below LOQ. Concentrations measured below blank (LOB) or LOD were assumed to be zero. The age is expressed in Year CE. The uncertainties are shown in Figure 7-2.....	132
Tableau 7-2. Organic carbon (OC), total nitrogen (TN) concentrations, expressed in mg.g ⁻¹ with the associated error. Age is expressed in Year CE and depth in mm.	133
Tableau 7-3. S1 - LPF results after simulation in BEL2. Center variations are expressed in nm and fluorescence intensity [a.u.] is normalized by the mass of each sample. Age is expressed in Year CE and depth in mm.....	144
Tableau 9-1. S1 - Composition in major elements, % and inorganic trace elements, ppm of BRA-S-01 and BRA-S-02.	179
Tableau 9-2. S2 - PAH (ng.g ⁻¹) and OC (mg.g ⁻¹) concentration data table	180
Tableau 9-3. S3 - Physico-chemical properties of the 15 priority PAHs studied based on a compilation of data from the literature (M: molecular mass; V _P : vapour pressure; S: solubility at 25°C; K _{OW} : octanol/water partition coefficient; K _{OC} : organic carbon/water partition coefficient).	181
Tableau 9-4. Concentrations en HAP (ng.mL ⁻¹) et en CO (mg.mL ⁻¹), mesures de pH et de conductivité (µS.cm ⁻¹) effectuées sur les lixiviats.	183

LISTE DES ABREVIATIONS

USCD – Dépôt Urbain de Carbonate Secondaire
HAP – Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
MO – Matière Organique
MOS – Matière Organique du Sol
MOS – Matière Organique du Sol
MON – Matière Organique Naturelle
CO – Carbone Organique
COD – Carbone Organique Dissous
COT – Carbone Organique Total
NPOC – Carbone organique non-purgeable
US-EPA – Agence de protection de l'Environnement des Etats-Unis
LOD – Limite de Détection
LOQ – Limite de Quantification
LOB – Limite de Blanc
HCl – Acide Chlorhydrique
DCM – Dichlorométhane
MeOH – Méthanol
DMSO – Diméthylsulfoxyde
UHQ – Ultra Haute Qualité
HPLC – Chromatographie Liquide à Haute Performance
GCMS – Chromatographie Gazeuse à Spectromètre de Masse
ICP-QMS – Spectromètre de Masse Quadripolaire à Plasma à Couplage Inductif
UV – Ultra-Violet
SPF – Fluorescence en phase solide
LPF – Fluorescence en phase liquide
TRES – Fluorescence résolue en temps
NIRR – Proche Infra-Rouge

INTRODUCTION GENERALE

Contexte général

L'urbanisation de la planète est le phénomène le plus concret de l'évolution des modes d'occupation humaine à l'échelle globale. De nombreuses régions du monde connaissent une urbanisation rapide (Zhang, 2016). Le 15 novembre 2022, l'Organisation des Nations Unis (ONU) a estimé le nombre d'êtres humains vivant sur Terre à 8 milliards. Jusqu'en 2009, le nombre de personnes vivant en milieu rural était supérieur au nombre de personnes vivant en zone urbaine. Aujourd'hui cependant, plus de la moitié de la population mondiale vit en ville, et le taux d'urbanisation devrait atteindre les 70 % en 2050 (United Nations and Population Division, 2019).

En France, bien qu'un léger ralentissement de la croissance démographique soit observé depuis quelques années, l'accroissement reste positif avec une moyenne de 0,3 % par an soit environ 203 000 nouveaux habitants par an (Figure 0-1). De plus, entre 2015 et 2021, la croissance démographique dans l'espace urbain était deux fois plus élevée (+ 0,4 %) que dans l'espace rural (+ 0,2 %) (INSEE, 2023). D'autres moteurs socio-économiques tels que l'âge, la taille des ménages, l'aspiration à des logements individuels, les revenus par habitant ou les moyens de transport ainsi que les politiques publiques (subventions à la consommation foncière et au transport automobile) influencent également l'étalement urbain (Colsaet et al., 2018). Tous ces facteurs contribuent ainsi à un développement toujours plus important des zones urbaines et péri-urbaines.

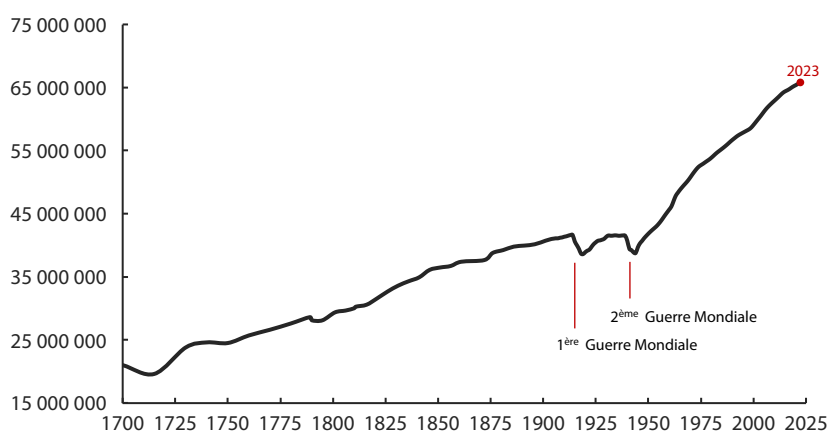


Figure 0-1. Courbe de la démographie française depuis le XVIII^{ème} siècle (INEE et Dupâquier, 1988)

Or, l'urbanisation s'accompagne de nombreux impacts tant sur le plan sociétal qu'environnemental. Pollution et mauvaise qualité de l'air (Mage et al., 1996), problèmes d'élimination des déchets (Voukkali et al., 2023), forte consommation d'énergie (Sheng et al., 2017), perte de biodiversité (Pauchard et al., 2006) sont autant de problèmes causés par le développement urbain. Les diverses activités anthropiques (domestiques, industrielles ou agricoles), sont à l'origine d'émission de nombreuses substances pouvant s'avérer dangereuses tant pour la santé humaine que pour l'environnement. En milieu urbain, en raison de la forte proportion de ces activités dans un périmètre restreint, ces émissions sont d'autant plus concentrées qu'en milieu rural. Il y a encore peu, en l'absence de prise de

conscience et de mesures coercitives, les quantités de polluants rejetées étaient tellement importantes qu'elles représentaient un réel risque de santé publique et environnemental. Aujourd'hui, la pollution de l'air, des sols, et de la ressource en eau représente une problématique environnementale majeure tant dans les pays industrialisés qu'émergents (Nazeer et al., 2016). Parmi les différents problèmes environnementaux, l'urbanisation a notamment des répercussions significatives sur le cycle naturel de l'eau. En effet, en limitant l'infiltration de l'eau, l'imperméabilisation des sols modifie l'équilibre hydrologique de surface, provoquant ainsi une augmentation des volumes et des vitesses de ruissellement (Miller et al., 2014). En outre, le lessivage de l'atmosphère et des surfaces urbaines par les précipitations contribue à la dispersion des polluants dans les eaux de ruissellement, qui, une fois rejetées dans le milieu environnant, peuvent en dégrader leur qualité (Gasperi et al., 2014).

Qui plus est, dans le contexte actuel d'intense pression anthropique, la préservation de la ressource en eau constitue une préoccupation environnementale majeure. Au cours du siècle dernier, le volume d'eau douce utilisé à l'échelle mondiale a augmenté de 68 % et devrait s'accroître de 20 à 30 % en 2050, tandis que 3,9 milliards d'êtres humains auront des difficultés à accéder à l'eau en raison du réchauffement climatique (Burek et al., 2016; Ligtvoet et al., 2014). Le GIEC et les Nations unies ont ainsi souligné l'urgence d'accroître les moyens dédiés à la gestion et à la protection de cette ressource (Bates et al., 2008; Jiménez Cisneros et al., 2014; United Nations and Department of Economic and Social Affairs, 2022).

Ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre des 17 objectifs du développement durable (ODD) établis par les états membres des Nations unies en 2015, et plus précisément, dans les ODD 6 et 11. L'objectif 6 « Eau propre et assainissement », a pour but de garantir un accès et une gestion durable à l'eau potable et à l'assainissement, et d'améliorer la qualité de l'eau en réduisant les pollutions. Au niveau européen, la directive-cadre sur l'eau (DCE) adoptée le 23 octobre 2000 établit un cadre pour une politique globale communautaire dans le domaine de l'eau. Elle vise notamment à protéger cette ressource en prévenant et en réduisant la pollution de l'eau, en améliorant l'état écologique des systèmes aquatiques et en soutenant une utilisation et une gestion durable. L'objectif 11 « Villes et communautés durables », vise à assurer l'accès aux services et aux ressources de base telles que l'alimentation, l'eau, l'énergie, le logement, et le transport et a notamment pour cible de réduire l'impact environnemental négatif des villes par habitant.

L'une des solutions pour palier à la pénurie d'eau en milieu urbain serait de se tourner vers l'utilisation de sources d'eau non conventionnelles telles que l'eau de pluie, l'eau de sources ou les eaux de proche surface pour des usages spécifiques (arrosage des espaces verts, des potagers et jardins privés, nettoyage des rues) en limitant la consommation d'eau potable. Cependant, leur proximité et leurs multiples interactions avec les activités

humaines soulèvent de nombreuses questions quant à la qualité de ces ressources alternatives potentielles. De manière générale, les eaux souterraines sont menacées par la pollution transportée depuis la surface par l'infiltration des eaux de pluie (e.g. produits chimiques agricoles, polluants organiques ou chimiques provenant des zones résidentielles ou industrielles, dépôts atmosphériques), et la menace est d'autant plus grande pour les eaux souterraines en milieu urbain (Burri et al., 2019). Mieux comprendre ces ressources, notamment en termes de qualité, et l'impact de l'urbanisation sur celles-ci est donc un enjeu central.

Objectifs de la thèse

Cette thèse vise ainsi à étudier l'impact de l'urbanisation sur la qualité de l'eau de proche surface à travers l'étude de molécules organiques contenues dans des archives naturelles, des dépôts de carbonates secondaires, en milieu urbain. En effet, le calcium dissout dans les eaux peut précipiter sous forme de concrétion calcaire, de manière similaire aux spéléothèmes des grottes. Les impuretés contenues dans l'eau peuvent être incorporées avec les carbonates, enregistrant ainsi la composition des eaux qui ont permis leur dépôt. L'objectif de cette thèse vise à comprendre dans quelle mesure l'urbanisation affecte la qualité des eaux de proche surface. Plus précisément, elle tente de répondre aux questions suivantes :

- Est-il possible de retracer la pollution de l'eau de proche surface par les matières organiques au cours du temps et de remonter aux sources ?
- Plus particulièrement, les dépôts de carbonates secondaires sont-ils capables d'enregistrer les variations en molécules organiques et est-il possible d'en extraire leur contenu ?
- Quels sont les principaux facteurs qui affectent le transfert des contaminants organiques depuis la surface vers les eaux de proche surface en milieu urbain ?
- En particulier, l'évolution des sols en surface, en lien avec l'urbanisation, a-t-elle des répercussions sur la qualité de l'eau de proche-surface ?
- Quelle est la nature des matières organiques présentes en milieu urbain ?

Pour y parvenir, une étude à la fois spatiale et temporelle a été réalisée afin de déterminer l'origine, les facteurs et les tendances (au cours des dernières décennies voir derniers siècles) des transferts de polluants organiques depuis les zones en surface vers les eaux d'infiltration en profondeur. Pour cela, des échantillons naturels (sols, dépôts carbonatés) issus de plusieurs sites parisiens présentant des stades d'urbanisation différents ont été étudiés. L'analyse des molécules organiques a été réalisée à l'aide de méthodes de chimie analytique couplées à des méthodes de spectroscopie nécessitant une part importante de développement.

Cette thèse est adossée à un projet de recherche plus large financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), le projet HUNIWERS : « Impact historique de l'urbanisation sur la qualité de l'eau : étude diachronique en région parisienne ».

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit s'articule en trois parties.

La première partie contextualise le travail en détaillant à la fois le choix des outils de travail et leurs principales caractéristiques par une synthèse bibliographique ciblée ainsi qu'une description des différents sites d'études, indispensables pour la bonne compréhension de la suite du travail. Cette partie se découpe donc en quatre chapitres décrivant l'archive environnementale étudiée (chapitre 1), les traceurs de l'activité anthropique utilisés : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (chapitre 2) et la matière organique (chapitre 3) ; ainsi que les sites d'études (chapitre 4).

La deuxième partie de ce manuscrit décrit le cadre méthodologique général de la thèse et se découpe en deux chapitres. Le premier chapitre (chapitre 5) s'attarde en particulier sur le développement du protocole de dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques développé durant la thèse. Le deuxième chapitre (chapitre 6) décrit les techniques utilisées pour étudier la matière organique. Une synthèse de cette partie permet l'articulation entre les différentes analyses réalisées.

La troisième partie comporte trois chapitres qui décrivent l'ensemble des résultats de la thèse :

- Chapitre 7 : Sous la forme d'un article (publié), ce chapitre décrit l'évolution historique de l'urbanisation et des sources de pollution sur les trois derniers siècles par une étude combinée des polluants organiques et métalliques et des analyses de la matière organique réalisée sur une concrétion de Belleville située au Nord de Paris.
- Chapitre 8 : Ce chapitre expose les résultats de modélisation à haute résolution de la matière organique par l'utilisation de méthodes spectroscopiques et d'analyses chimiques.
- Chapitre 9 : Sous la forme d'un article (soumis), ce chapitre montre l'impact de l'urbanisation sur les processus de transfert des polluants organiques via l'analyse de différentes matrices environnementales (sols, carbonates) et de plusieurs sites.

Une synthèse, reprenant les principaux résultats de la thèse conclue cette troisième partie.

PARTIE 1 - CONTEXTE GENERAL

Chapitre 1- Utilisation des dépôts
de carbonates secondaires urbains comme
archive environnementale

1. Les archives naturelles

Les archives renferment des informations de différente nature et permettent de garder une trace afin de témoigner des événements du passé. A ce titre, la glace, les sédiments marins ou lacustres, les cernes d'arbres, les sols et les spéléothèmes des grottes sont considérés comme des archives naturelles. En effet, au cours de leur formation, de leur dépôt ou de leur croissance, ces objets naturels enregistrent une quantité d'informations à la fois climatiques (température, précipitation), environnementales (végétation, érosion, biodiversité, géodynamique externe) mais également liées aux activités anthropiques (pollution, traces de passage, d'occupations). L'étude de ces archives, datables par différentes méthodes, permet ainsi de remonter le temps et d'observer les traces que l'homme ou le climat laisse dans l'environnement.

Depuis de nombreuses années, les archives naturelles ont été abondamment étudiées afin de comprendre l'évolution du climat et se sont révélées être des outils puissants pour reconstituer les variations environnementales (Masson-Delmotte et al., 2013). En effet, l'ensemble des études paléoclimatiques entreprises, ont permis de mettre en évidence l'impact de l'homme sur le changement climatique (IPCC, 2021). D'autres impacts liés aux activités humaines, tels que la pollution ou des modifications de l'environnement (e.g. déforestation), ont également pu être révélés par l'étude des archives naturelles (e.g. Allan et al., 2015; Beal et al., 2015; Beaudon et al., 2017; Du and Jing, 2018; Guillevic et al., 2023).

2. Les spéléothèmes

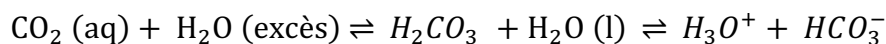
Spéléothème, du grec « spelaion » (caverne) et « thema » (objet), est un terme général désignant les minéraux secondaires déposés dans les grottes naturelles (Moore, 1952). Ces dépôts présentent une très grande diversité de formes qui dépend de leur formation et dont les plus connues sont les stalagmites, les stalactites, les fistuleuses, ou encore les planchers stalagmitiques (Hill and Forti, 1997). Ils sont essentiellement constitués de carbonate de calcium et le plus souvent de calcite.

2.1. Formation

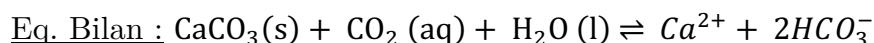
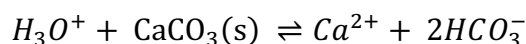
Les spéléothèmes se retrouvent généralement dans des régions dites karstiques. C'est à dire, des régions essentiellement constituées de roches carbonatées (calcaires, dolomies, etc.) et marquées par des processus de dissolution de la roche (Ford and Williams, 1989; Frisia and Borsato, 2010).

Les spéléothèmes se forment dans des cavités naturelles par précipitation de carbonate de calcium due au dégazage de gaz carbonique (dioxyde de carbone - CO₂) de l'eau d'infil-

tration (Figure 1-1). Plus précisément, dans l'atmosphère l'eau de pluie s'acidifie, essentiellement en raison de la solvatation du dioxyde de carbone atmosphérique. Lors de son infiltration dans les sols, l'eau se charge de nouveau en CO_2 formé par la respiration des racines et des micro-organismes et par la décomposition de la matière organique. La présence de CO_2 dans l'eau forme alors de l'acide carbonique H_2CO_3 selon la réaction suivante :



La présence d'acide carbonique rend l'eau plus agressive vis-à-vis du calcaire. Ces eaux acides percolent ensuite jusqu'au substratum. Lors de sa traversée, l'eau dissout le calcaire (constitué de carbonate de calcium - CaCO_3) jusqu'à atteindre un état d'équilibre :



Lorsque l'eau d'infiltration arrive dans une cavité, la différence de pression partielle en CO_2 entre l'eau et celle de l'atmosphère de la cavité qui est généralement plus faible que celle de l'eau, entraîne un dégazage du CO_2 . L'eau devient ainsi sursaturée en carbonates. Un rééquilibrage s'ensuit et se traduit par la précipitation de calcite (Couchoud, 2008). L'accumulation de ces dépôts de calcite est à l'origine de la formation des spéléothèmes.

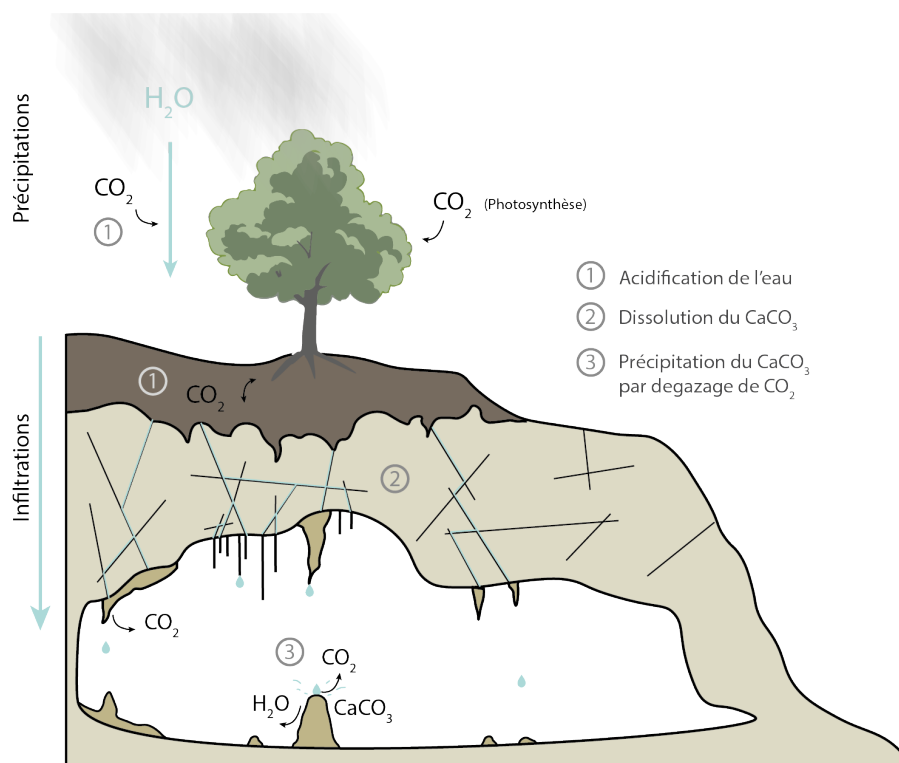


Figure 1-1. Illustration du processus de formation des spéléothèmes.

Leur taux de croissance est très variable (en général de 0,01 à 1mm/an) et dépend notamment de facteurs tels que la température, la concentration en calcium des eaux de percolation, le rapport entre la pression partielle en CO₂ de l'eau de percolation et celle de l'atmosphère de la cavité, et la vitesse d'alimentation en eau (Dreybrodt, 1999, 1981, 1980). Par exemple, plus l'alimentation en eau est importante, plus la croissance est rapide. Toutefois, une alimentation en eau trop rapide ou continue empêche le dégazage et ralentit la croissance.

2.2. Datation

Comme la plupart des archives naturelles, les spéléothèmes présentent l'avantage de pouvoir être datés. Pour cela, plusieurs méthodes existent et il est possible de les scinder en deux grandes catégories :

- Les méthodes de datation relatives
- Les méthodes de datation absolues

2.2.1. Datation relative

Les spéléothèmes se forment généralement par accumulation de fines couches minérales appelées « lamines ». Comme pour les varves de sédiments ou les cernes d'arbres, il est possible de compter ces lamines à l'aide d'une loupe binoculaire, d'un microscope ou encore par des techniques de luminescence. Généralement, des lamines sombres et compactes alternent avec des lamines plus claires et poreuses et un couplet de lamine claire et sombre peut correspondre à une année (Genty and Quinif, 1996). Toutefois, l'annualité des lamines n'est pas systématique et le croisement avec d'autres méthodes de datation est recommandé (Baker et al., 2008; Domínguez-Villar et al., 2012; Pons-Branchu et al., 2014).

2.2.2. Datation absolue

Les méthodes de datation dites absolues se basent sur le principe de la radiochronologie. Elles utilisent la décroissance radioactive d'isotopes de certains éléments chimiques. Parmi ces méthodes, la datation ²³⁰Th/²³⁴U est une des plus efficace et des plus couramment utilisées pour la datation des spéléothèmes (e.g. Dorale et al., 2004; Li et al., 1989; Schwarcz, 1978; Spötl and Boch, 2019; Thompson et al., 1975). Elle se base sur le principe de désintégration de l'uranium 234, soluble dans l'eau, en thorium 230, insoluble. Sa mesure dépend de la quantité d'uranium contenu dans l'échantillon, du rapport ²³⁴U/²³⁸U et des conditions de croissance. En effet, dans le cas d'un système clos, seuls les isotopes de l'uranium sont incorporés dans le minéral et il n'y a pas de flux de radionucléides après la formation du minéral. La quantité de thorium mesuré provient donc de la désintégration de l'uranium 234 en thorium 230. L'ouverture du système géochimique par des épisodes

de dissolution et recristallisation, la présence de thorium détritique (i.e. ne provenant pas de la désintégration in situ de l'uranium 234), et une quantité insuffisante d'uranium ou de thorium 230 (i.e. notamment dans le cas d'échantillons jeunes), sont autant de limites qui empêchent une datation précise et fiable. Suivant la qualité des dépôts, et la précision des techniques utilisées, il est possible de dater des échantillons jusqu'à 500 à 700 000 ans (Cheng et al., 2013).

Très connue également, la datation ^{14}C établit par Libby et al. (1949) permet de dater des échantillons plus jeunes que 50 000 ans. Tout comme les autres isotopes du carbone, le ^{14}C , produit dans l'atmosphère, se combine avec l'oxygène pour former du CO_2 qui est incorporé dans les organismes vivants, le sol ou l'eau. Lors de l'arrêt des échanges entre l'objet étudié et l'atmosphère (i.e. fermeture du système), la quantité de ^{14}C diminue au cours du temps de façon exponentielle tandis que celle de ^{12}C reste constante. L'âge est donc calculé selon la loi de décroissance radioactive entre le ^{14}C et le ^{12}C et calibré par des courbes d'étalonnage pour le corriger des variations du taux de carbone dans l'atmosphère (Reimer et al., 2013). Dans le cas des spéléothèmes, une correction supplémentaire du carbone mort, provenant du calcaire encaissant et de vieilles matières organiques des sols, est indispensable (Genty et al., 2001).

D'autres méthodes existent et peuvent être préférées suivant l'échelle de temps considérée. Par exemple, la méthode du ^{210}Pb en excès permet de dater des échantillons récents (jusqu'à une centaine d'années) car sa décroissance est très rapide (temps de demi-vie de $^{210}\text{Pb} = 22,2$ ans) (Baskaran and Iliffe, 1993). A l'inverse, la méthode uranium-plomb est utilisée pour dater des spéléothèmes plus anciens : jusqu'à 100 millions d'années (Woodhead et al., 2006).

2.3. Informations paléo-environnementales

Les spéléothèmes peuvent préserver une grande variété d'indicateurs sur le contexte climatique et environnemental de leur formation. Ils ont été particulièrement étudiés pour reconstituer l'hydroclimat à l'échelle locale, régionale et mondiale, par l'étude des variations de précipitations (quantité, saisonnalité, sources d'humidité) à partir notamment des isotopes stables (e.g. Bar-Matthews et al., 2000; Burns et al., 2001; Denniston et al., 1999; McDermott, 2004; Wong and Breecker, 2015). Les spéléothèmes peuvent également témoigner des dynamiques du sol et de la végétation par l'étude du $\delta^{13}\text{C}$ (Dorale et al., 1992; Genty et al., 2003), de la matière organique (Siobhán F. McGarry and Baker, 2000), des pollens (McGarry and Caseldine, 2004) ou d'autres biomarqueurs (Blyth et al., 2008). De nombreuses autres applications ont également été possibles via l'utilisation des spéléothèmes (e.g. paléosismique, archéologiques, activité volcanique). Récemment, ils ont également permis de mettre en évidence l'impact des activités humaines (Allan et al., 2015; Hartmann et al., 2013; Regattieri et al., 2019; Siklosy et al., 2011).

3. Les dépôts de carbonates secondaires urbains

Les effets des activités humaines sont très concentrés en milieu urbain. Toutefois, il est difficile de trouver des archives naturelles dans ces zones où l'environnement est fortement remanié. Les sédiments des cours d'eau à proximité des zones urbaines ont déjà permis de reconstituer l'évolution de la pollution notamment à l'échelle d'un bassin versant (e.g. [Ayrault et al., 2021](#); [Lorgeoux et al., 2016](#)). Toutefois, l'étude des sédiments de rivière se heurte aux difficultés d'obtenir des séquences datées au-delà de la période couverte par la datation $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (une centaine d'années). Des accumulations de carbonates à la morphologie proche des spéléothèmes, appelées calthemites, peuvent se former par l'altération de certaines structures à base de ciment et de béton ([Smith, 2016](#)). Mais leur croissance, parfois cent fois plus rapide que celle des spéléothèmes, implique des minéralogies et structures internes très différentes, avec notamment une forte porosité (40 – 60 %) ([Broughton, 2020](#); [Smith, 2018](#)).

Bien que le Bassin parisien ne soit pas une région karstique proprement dite, il est en partie constitué de roches sédimentaires calcaires et marno-calcaires, formant des plaines, buttes et plateaux. La ville de Paris présente également la particularité d'être construite sur de nombreux réseaux souterrains. Dans certaines de ces structures souterraines tels que les aqueducs ou les carrières, des dépôts de carbonates secondaires, similaires aux spéléothèmes des grottes naturelles, ont pu être formés par les eaux d'infiltration. Ces dépôts, au même titre que les spéléothèmes, peuvent être considérés comme des archives environnementales ([Pons-Branchu et al., 2017, 2015, 2014](#)).

Les dépôts de carbonates secondaires urbains (USCD pour l'acronyme utilisé en anglais Urban Secondary Carbonate Deposits) ont pour intérêt de se trouver directement sous la ville. Ils sont donc l'outil idéal pour enregistrer l'activité humaine et ses impacts. Les USCD n'ont toutefois commencé à être étudiés que très récemment. Des travaux ont notamment déjà permis de mettre en évidence des contaminations en éléments métalliques dans les eaux d'infiltrations provenant de l'épandage des terres agricoles puis de l'urbanisation ([Pons-Branchu et al., 2015](#)). Le remodelage des surfaces à partir de remblais riches en gypse lors de l'urbanisation a également pu être révélé par l'analyse du soufre contenu dans ces dépôts ([Pons-Branchu et al., 2017](#)).

Toutefois, du fait de leur environnement de formation, ces concrétions présentent quelques limites. Comparés aux spéléothèmes, les USCD ont été formés récemment et, dans de nombreux cas, leur faible teneur en uranium et leur forte teneur en thorium détritique empêche leur datation par les méthodes classiques telle que celle de l'U-Th. Toutefois, le comptage de lamines s'est montré relativement efficace pour dater ces dépôts qui présentent des lamines bi-annuelles ([Pons-Branchu et al., 2018, 2014](#)).

Chapitre 2 - Sites d'études

L'ensemble des sites étudiés dans cette thèse se situent dans Paris et sa périphérie (Figure 2-1). Ils ont été sélectionnés selon un gradient d'urbanisation afin de mieux comprendre les principaux facteurs conduisant à la rétention ou au transport des contaminants vers les eaux de proche surface en milieu urbains. Au total, quatre sites ont été retenus : deux carrières et deux aqueducs ; avec des occupations différentes en surface entre chacun des sites (tissu urbain continu, zone industrialisée, espace végétalisé, agricole) et des profondeurs allant de la surface à une quinzaine de mètres. Chacun des sites et des échantillons collectés seront présentés par la suite.

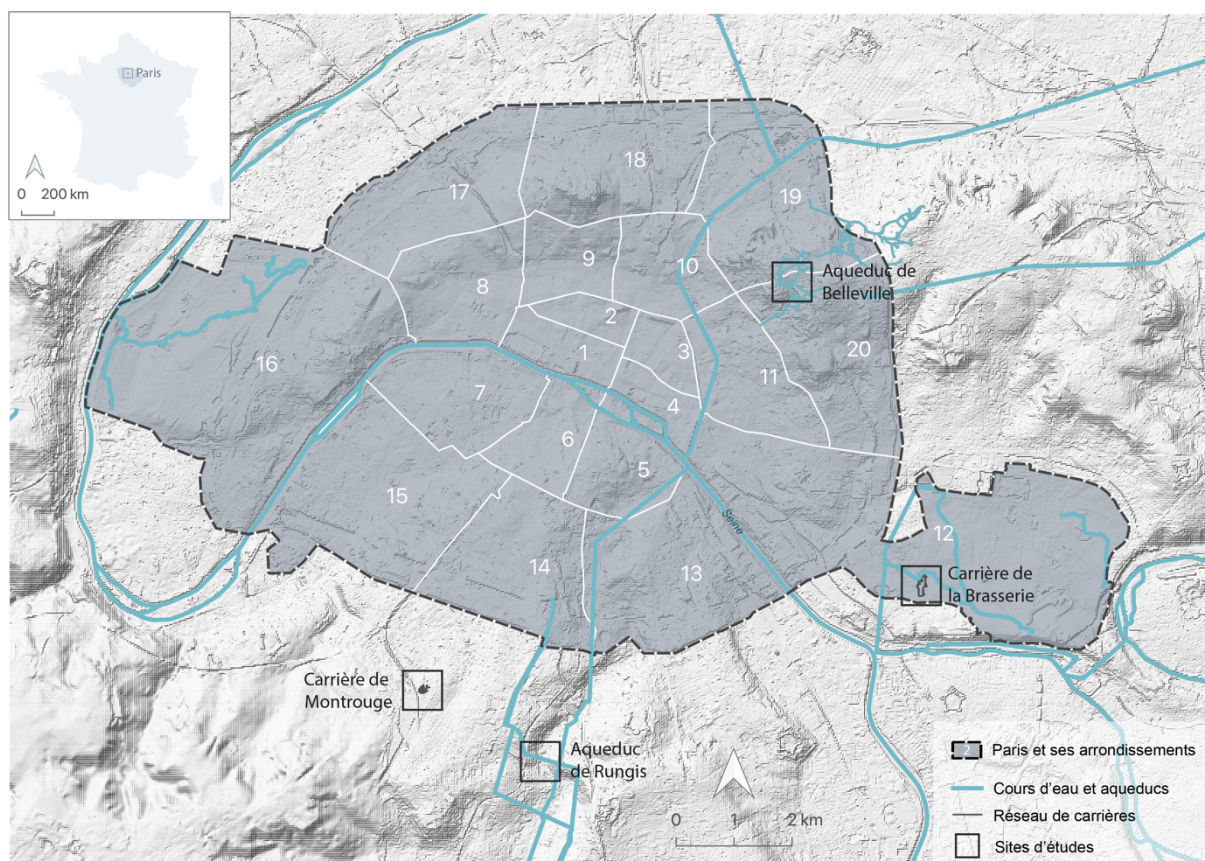


Figure 2-1. Vue d'ensemble des différents sites étudiés sur Paris agglomération (zone grise délimitée par une ligne en pointillé) et sa périphérie.

1. Aqueduc de Belleville

Le Grand Aqueduc de Belleville (BEL) est une galerie souterraine de 1050 m de long située au Nord-Est de Paris (Figure 2-2). Il fait partie d'un réseau historique plus vaste, connu sous le nom de « Sources du Nord ». Ce réseau a été utilisé pour l'alimentation en eau potable des fontaines publiques entre le XII^{ème} et le XIX^{ème} siècle (Clément and Thomas, 2016). L'eau calcaire a favorisé le dépôt de carbonates secondaires dans certaines parties de l'aqueduc. Encore alimentées par plusieurs drains, ces eaux ne sont plus utilisées et aboutissent dans le système de récupération des eaux de pluie.

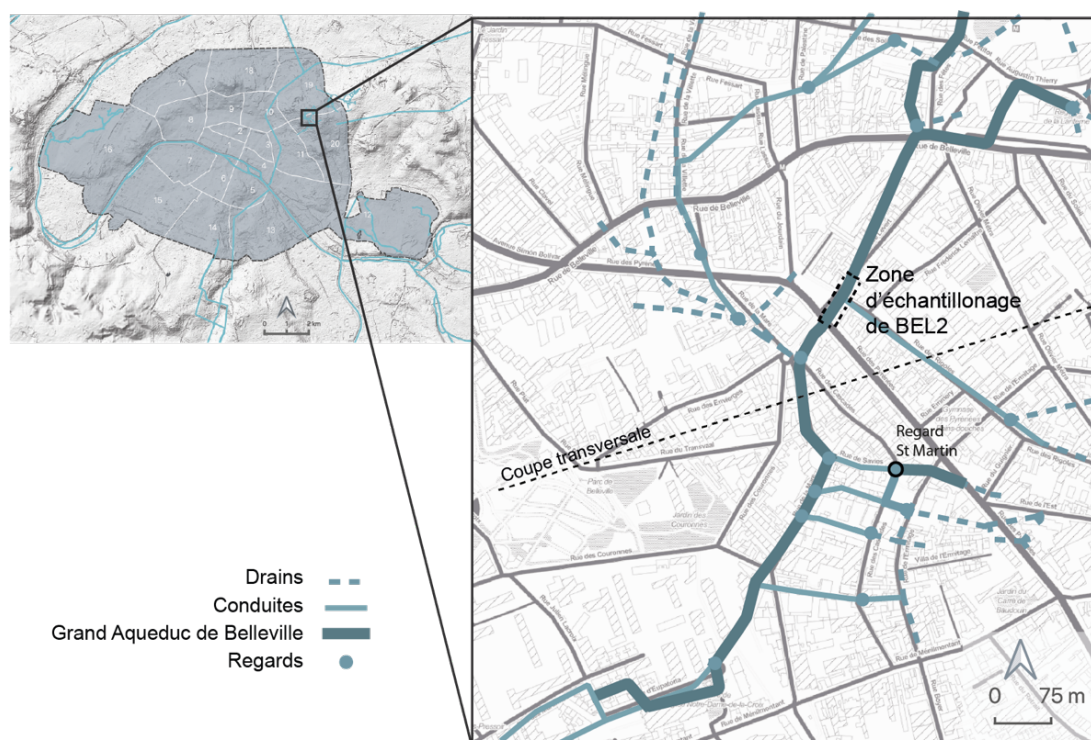


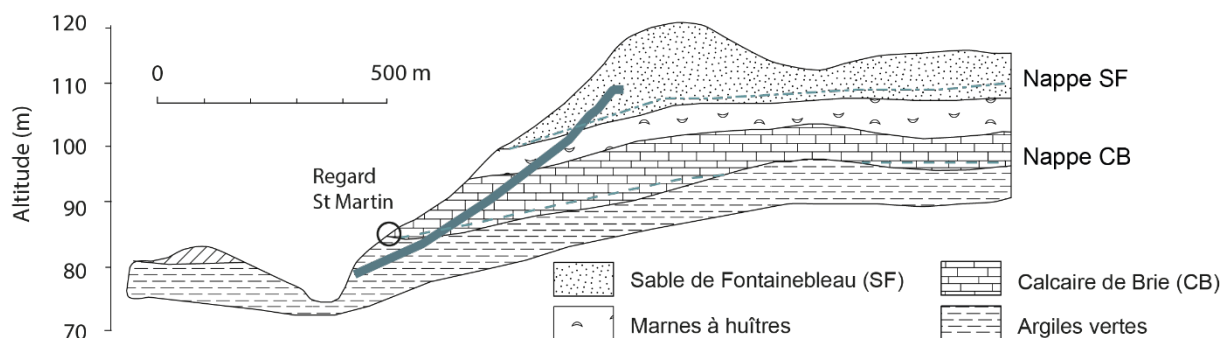
Figure 2-2. Localisation du Grand Aqueduc de Belleville et de la zone de prélèvement.

- Contexte géologique et hydrogéologique

Le réseau des Sources du Nord draine les eaux du plateau de Malassis. Il traverse quatre couches géologiques (Figure 2-3) de l'Oligocène. A la base, se trouvent des argiles vertes surmontées d'une couche perméable de calcaire de Brie puis, au-dessus, des marnes à huîtres et des sables de Fontainebleau.

Le réseau permet de drainer les eaux de deux nappes phréatiques indépendantes, l'une dans les sables bien triés de Fontainebleau et l'autre dans le calcaire de Brie. Le temps d'infiltration de l'eau dans le bassin versant a été estimé à 3-4 mois (P. Branchu (Cerema), pers. com, n.d.). La zone de l'aqueduc échantillonnée se situe à la base des calcaires de Brie. Aujourd'hui, l'eau qui s'infiltré depuis la surface traverse une couche de remblais

très riche en gypse de 1 à 5 m d'épaisseur qui recouvre le calcaire de Brie (Fernandez, 2018; Pons-Branchu et al., 2017).



- Occupation des sols sus-jacent

Entre le XVI^{ème} et le XVII^{ème} siècle, Belleville est un village rural entouré notamment de cultures (vergers), de vignes, de carrières de gypse et de quelques châteaux. En surface, au niveau du tronçon de galerie échantillonné, on trouve des jardins appartenant au couvent des moines de Picbus et des vignes (Huard, 2019). Ce couvent est démoli entre 1792 et 1808 (Hillairet, 1979).

Les années 1820 marquent une croissance démographique et économique soudaine qui entraîne un changement important de l'occupation des sols en surface avec une urbanisation intense. La démographie passe de 9700 habitants en 1831 à 57 699 habitants en 1856 avant l'intégration à Paris (<http://cassini.ehess.fr> et <https://www.insee.fr>). Les terrains qui étaient jusqu'alors principalement cultivés en vignobles sont utilisés pour la construction massive de maisons pour ouvriers. L'emprise industrielle reste peu importante, seules des carrières de gypses et des industries insalubres (ex. équarrissage de chevaux) sont mentionnées. A partir de 1860, quelques travaux faisant partie des grands Projets d'Haussmann ont été entrepris, principalement la création de voirie et notamment de la rue des Pyrénées. Entre 1900 et 1950, en raison d'un tissu urbain saturé, un ralentissement de la construction est observé. La deuxième moitié du XIX^{ème} siècle est caractérisée par une période de rénovation urbaine (Huard, 2019). A partir des années 1980, les pavés des rues de Paris sont progressivement retirés au profit d'une imperméabilisation par goudron.

- Échantillon

L'échantillon BEL2 a été prélevé en 2011 dans la partie centrale du Grand Aqueduc de Belleville (Figure 2-2 et 2-4). La galerie, orientée Nord-Sud, se trouve à environ 5-10 m sous la rue Levert. BEL2 s'est développé au pied du mur de la galerie recevant des eaux d'infiltrations provenant du toit de la galerie.



Figure 2-4. A gauche, galerie centrale du Grand Aqueduc de Belleville et à droite la zone échantillonnée. La flèche bleue illustre l'écoulement de l'eau le long de la paroi.

BEL2 est un spéléothème d'environ 45 mm d'épaisseur, finement laminé et alternant entre lamines sombres et lamines claires. Au sommet de l'échantillon, des lamines noires sont visibles (Figure 2-5).

Une chronologie robuste a été réalisée en croisant des techniques de datation absolue et relative (U/Th et comptage de lamines) (Pons-Branchu et al., 2014). Elle a permis de déterminer que 300 ans d'enregistrements ± 15 ans (entre 1711 et 2011 CE) sont contenus dans ces dépôts présentant une croissance régulière.



Figure 2-5. Échantillon BEL2 vu en coupe.

2. Carrière de la Brasserie

Située entre 15 et 20 m de profondeur, elle s'étale sur approximativement 4 ha sous le bois de Vincennes, dans le 12^{ème} arrondissement de Paris (Figure 2-6). Il s'agit d'une ancienne carrière de calcaire exploitée principalement selon la technique des chambres et piliers, mais également en certains endroits selon la technique des hagues et bourrages. Les premières traces d'exploitation remontent à 1741. En 1860, avec l'interdiction de l'exploitation souterraine des carrières dans les communes nouvellement annexées par Paris, l'activité extractive cesse. La carrière a également été exploitée pour la culture de champignons vers 1850 (Jules Querleux (IGC), Pers. Com., n.d.).



Figure 2-6. Localisation de la carrière de la Brasserie et des échantillons étudiés.

- Contexte géologique et hydrogéologique

La carrière de la Brasserie a été creusée dans des calcaires grossiers du Lutétien moyen (Figure 2-7). Elle est recouverte par une dizaine de mètres de marnes et calcaires du Lutétien supérieur ainsi qu'un reliquat de sable de Beauchamp (Auversien, correspondant à l'étage du Bartonien supérieur). En surface, à l'affleurement, des dépôts de sable roux de types alluvionnaires sont visibles. Ils sont recouverts d'une couche d'épaisseur variable (environ 0,5 m) de terre végétale (BSS BRGM; Inspection Générale des Carrières). Selon l'Inspection Générale des Carrières (IGC), la perméabilité en grand des Marnes-et-Caillasses est assez faible, mais il existe des circulations d'eau à la faveur des contrastes verticaux de perméabilité.

Par ailleurs, les ruisseaux et lacs artificiels présents dans le bois sont imperméabilisés par un ciment à leur base.

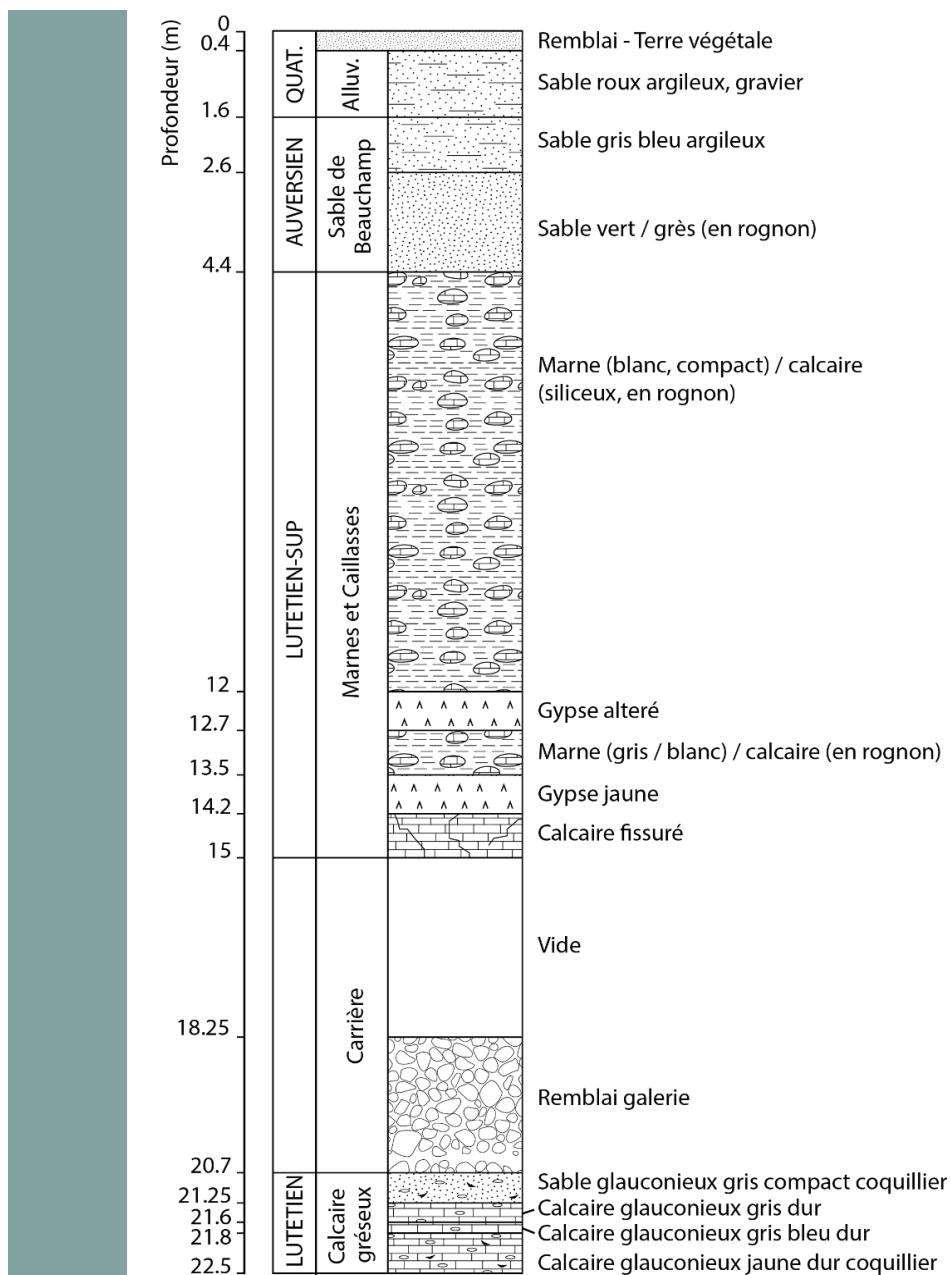


Figure 2-7. Log stratigraphique au niveau de la carrière de la Brasserie (modifié depuis BRGM – Identifiant national de l'ouvrage BSS000PBQS).

- Occupation des sols sus-jacents

Le bois de Vincennes, propriété royale durant plus de six siècles, a connu de nombreuses modifications au cours du temps. Au début de son règne, Louis IX décide de l'agrandir par l'acquisition de terres agricoles au sud et à l'est puis l'abandonne au profit de Versailles, le laissant progressivement devenir une friche. Entre 1731 et 1739, le parc est réaménagé par Robert de Cotte avec notamment un plan de grand reboisement. La surface

boisée passe ainsi de 47 ha à 444 ha. Toutefois, entre 1795 et 1815, lors de la Révolution française et l'Empire, le bois est défriché successivement par les armées et les villageois (Derex, 1997).

Le parc connaît un renouveau en 1816 avec la plantation de nombreux arbres mais en 1855, sous Napoléon III, 110 ha de bois sont supprimés pour y créer un domaine militaire. L'armée occupe ainsi une vaste plaine défrichée séparant le parc en deux parties. Le reste du bois est aménagé, entre 1855 et 1866, par Adolphe Alphand dans le style des jardins anglais avec la création des lacs et ruisseaux encore présents aujourd'hui.

La démilitarisation progressive du site fait suite à une convention signée en 1967. Dans les années 1980, les anciennes zones défrichées lors de l'occupation militaires sont reboisées, ce qui correspond à environ 17 ha (Derex, 1997).

Au-dessus d'une partie de la carrière se trouvent actuellement des zones « naturelles » (prairies, boisements, ruisseaux) héritées des aménagements d'Adolphe Alphand, des sentiers ainsi qu'une zone imperméabilisée avec les locaux de l'administration des espaces verts de la Maire de Paris.

- Échantillons
 - Dépôt de carbonates secondaires urbain

Un des secteurs très humide de la carrière, dont l'exploitation était réalisée selon la méthode de hagues et bourrages, présente de nombreuses infiltrations d'eau recouvrant le sol de certaines galeries. La présence de petits caniveaux creusés dans les galeries, datant a priori de la période d'exploitation de la carrière, semble indiquer que ces infiltrations sont anciennes.



Figure 2-8. A gauche, la zone d'infiltration et à droite, le spéléothème BRA-C-05 avant échantillonnage. En bleu, illustration de l'arrivée d'eau qui alimente BRA-C-05.

L'USCD BRA-C-05 a été prélevé dans ce secteur, sur un éboulis provenant d'une zone d'effondrement où les infiltrations d'eau sont particulièrement importantes (Figure 2-8). BRA-C-05 présente une partie blanche poreuse et une partie plus compacte à la coloration rouge très prononcée (Figure 2-9). Cet échantillon n'a pas fait l'objet de datation absolue en raison de sa faible teneur en Uranium. Toutefois, un comptage de lamines (Genty and Quinif, 1996) à partir d'une lame mince observée au microscope a permis d'estimer l'âge

de l'échantillon à 76 ± 5 ans avec un taux de croissance moyen de $0,19 \text{ mm.an}^{-1}$. Cet âge paraît cohérent au vu du fait que BRA-C-05 s'est développé sur une zone d'effondrement probablement postérieure à la cessation d'activité de 1860.



o Sols

A l'aplomb de la zone d'échantillonnage de BRA-C-05, la surface est végétalisée avec des feuillus (Érables, Châtaigniers) relativement jeunes (diamètre du tronc $< 20 \text{ cm}$) et jouxte les bâtiments de la direction des espaces verts de la mairie de Paris. Une fosse pédologique a donc pu être creusée (Figure 2-10) dans un Alocrisol sableux brun typique (AFES, 2008; Hyperdystric Cambisols, FAO, 2006).

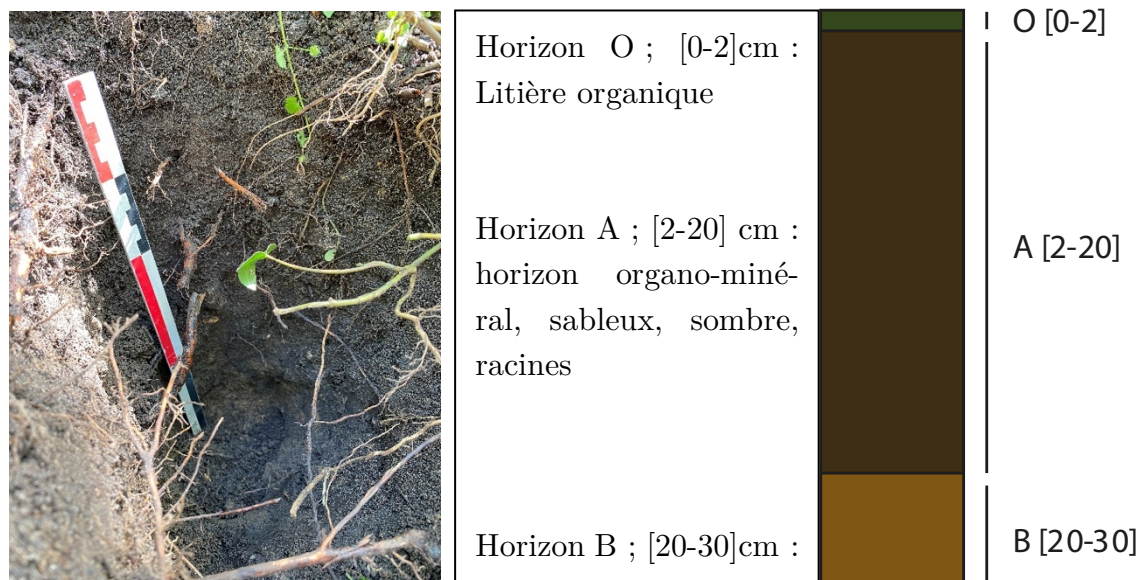


Figure 2-10. Description de la fosse pédologique au-dessus de BRA-C-05.

Deux prélèvements de sol, ont été effectués dans cette fosse en 2022 :

- BRA-S-02 entre 0 et 10 cm de profondeur (Horizon O et A)
- BRA-S-01 entre 20 et 30 cm de profondeur (Horizon B)

3. Carrière de Châtillon-Montrouge

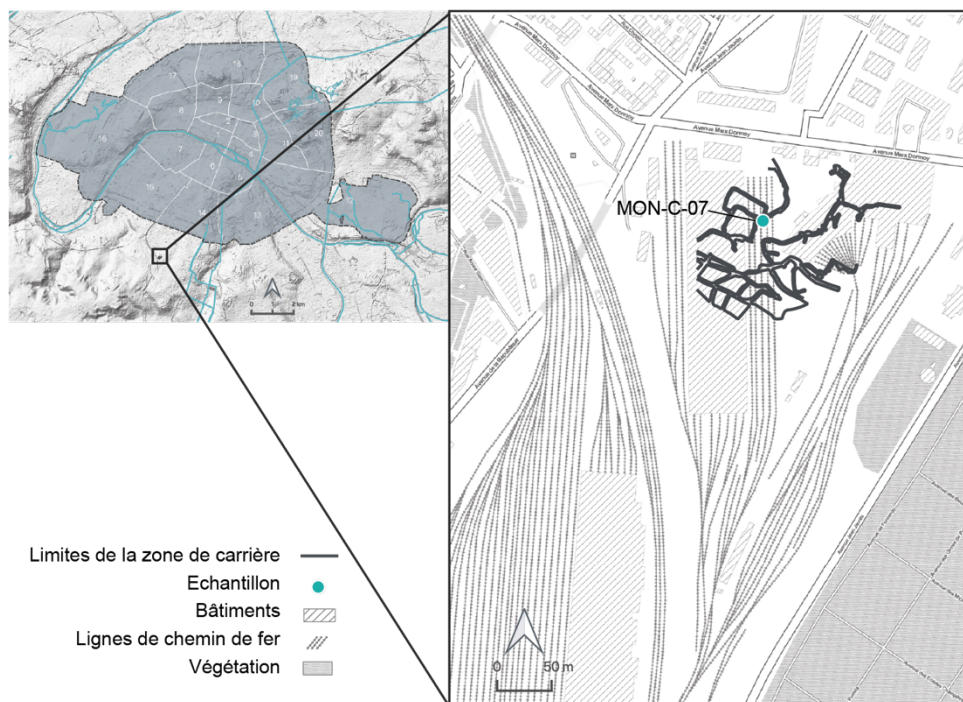


Figure 2-11. Localisation de la zone de la carrière de Montrouge échantillonnée et emplacement de MON-C-07.

Les carrières de Châtillon-Montrouge consistent en un vaste réseau de galeries qui occupent trois communes, Montrouge, Châtillon et Bagneux. Elles exploitaient essentiellement le calcaire grossier (calcaire du Lutétien) comme pierre à bâtir par la technique dites de hagues et bourrages. L'exploitation de la carrière a débuté au XIX^{ème} siècle et s'est terminée fin XIX^{ème}. Dans la zone de la carrière étudiée (Figure 2-11), située sur la commune de Bagneux sous le technicentre SNCF, les fronts de taille sont datés jusqu'à 1877 mais l'exploitation a probablement été prolongée de quelques années (Jules Querleux (IGC), Pers. Com., n.d.). Les galeries se présentent sur deux, parfois trois étages superposés selon les bancs recherchés pour l'exploitation et sont basses (entre 1 m et 2 m).

- Contexte géologique et hydrogéologique

La carrière se développe au nord de l'anticlinal de Meudon, dans des Calcaires Grossiers du Lutétien (Figure 2-12), dans les bancs supérieurs et moyens. En s'appuyant sur les archives de la BSS (BRGM) et des cartes fournies par l'IGC, le recouvrement, dont la hauteur oscille entre 15 m et 20 m, semble constitué par des Marnes et Caillasses du Lutétien supérieur et par des Sables de Beauchamp (Bartonien inférieur – Auversien) d'épaisseurs variables. Ces horizons sont surmontés par une fine couche de Marno-calcaire de Saint-Ouen (1 à 2 m, pas toujours identifiée suivant les sondages) et de remblais anthropiques urbains hétérogènes (50 cm à 1 m).

Malgré une perméabilité des couches assez faible, la présence de quantité d'eau abondante dans certaines galeries et la présence d'édifices de gestion de l'eau (bassins, chambrettes) témoignent d'infiltrations importantes depuis la surface.

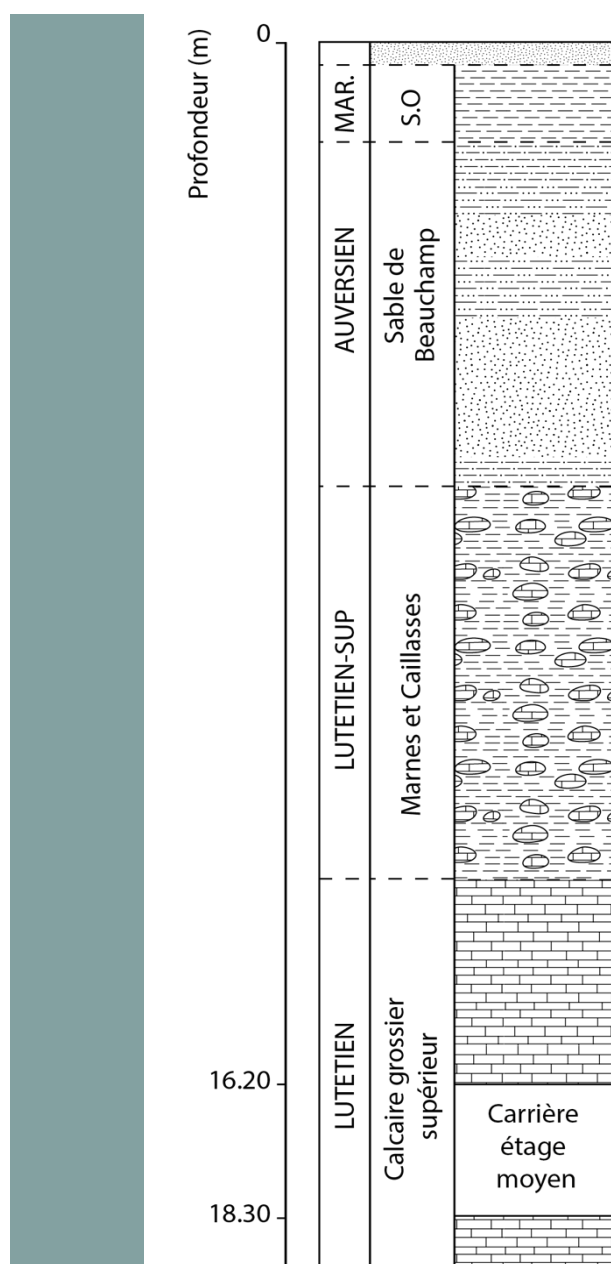


Figure 2-12. Log stratigraphique au niveau de la zone d'échantillonnage de MON-C-07 basé sur les données extraites de l'atlas des carrières de l'IGC (Feuille 22-57, Inspection Générale des Carrières et des données du sous-sol du BRGM).

- Occupation du sol en surface

Lors de la période d'exploitation, les sols en surface consistaient en une vaste plaine non urbanisée et principalement agricole (arboriculture, horticulture). En 1922, une gare de marchandises est créée à l'emplacement des carrières de Châtillon-Montrouge. Celle-ci est transformée en dépôt ferroviaire dès 1926 puis en technicentre SNCF assurant l'entretien des rames de Transilien et de TGV après avoir accueilli les locomotives à vapeur. En

surface, au niveau de la zone d'étude, le sol qui pourrait être qualifié de Technosol (WRB, 2022), est partiellement imperméabilisé avec des bâtiments, des voies de circulation goudronnées et des voies de chemin de fer.

- Échantillon

L'USCD MON-C-07, a été prélevé en 2019 lors d'une campagne d'échantillonnage effectuée par le CEREMA, l'Inspection Générale des Carrières et le laboratoire GEOPS. La zone qui a été échantillonnée, située sous le technicentre SNCF Chatillon Montrouge, correspond aux galeries de l'étage moyen de la carrière, à environ 16 m de profondeur. Cette zone de la carrière présente de nombreuses infiltrations d'eau. Des chambrettes datant à priori de l'exploitation de la carrière sont présentes dans la galerie et attestent d'une présence d'eau ancienne.

MON-C-07 a été échantillonné à partir d'une coulée de calcite encore alimentée en eau (Figure 2-13) mais présentant un dépôt gris en surface. Cet USCD n'a pas fait l'objet de datation absolue. Toutefois, l'alimentation en eau de la concrétion au moment du prélèvement suppose que le sommet de l'échantillon date de 2019 CE. De plus, un comptage de lamines (Genty and Quinif, 1996) à partir d'une lame mince observée à la loupe bino-culaire a permis d'estimer que 145 ± 10 ans ont été enregistrés dans ce dépôt, soit un

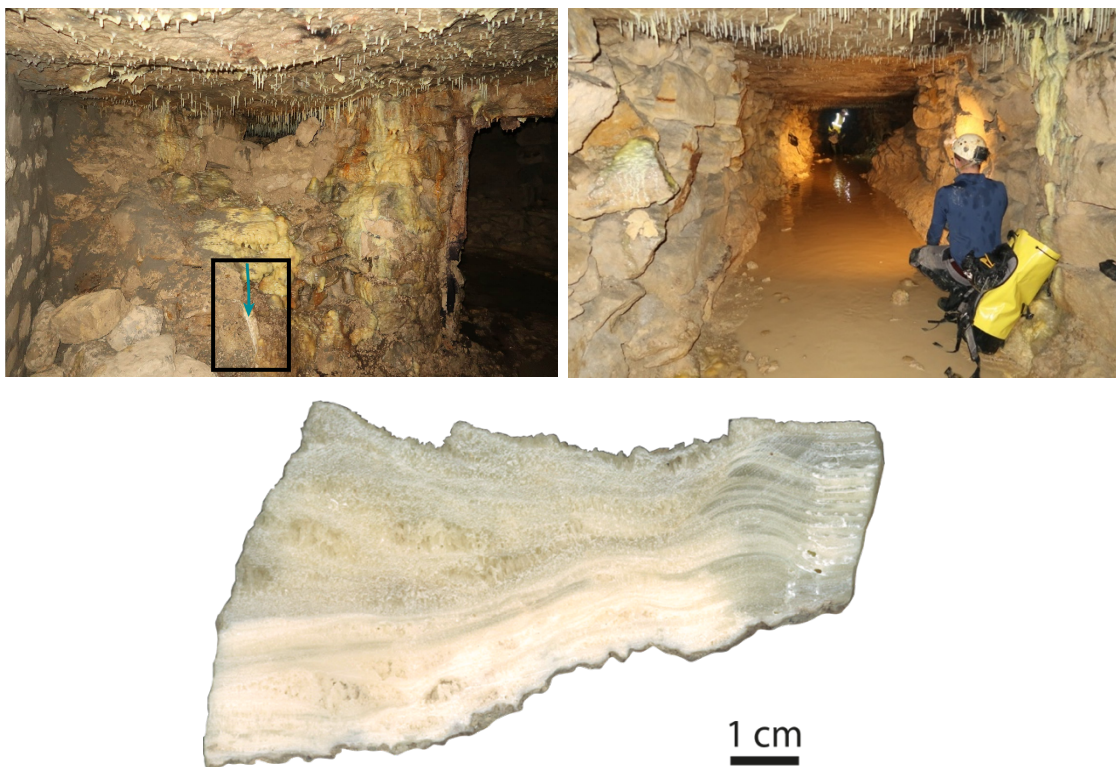


Figure 2-13. En haut, à gauche, la zone d'échantillonnage de MON-C-07 (encadrée en noir) avec l'écoulement d'eau représenté en bleu et à droite, la galerie. En bas, l'échantillon MON-C-07 vu en coupe transversale.

début de croissance en 1874 CE, ce qui semble correspondre à la fin de l'exploitation de la carrière.

4. Aqueduc des Eaux de Rungis

L'aqueduc des Eaux de Rungis, aussi appelé aqueduc Médicis, a été construit entre 1613 et 1623 sur ordre de Marie de Médicis. L'aqueduc permet ainsi de drainer les eaux depuis le plateau de Rungis vers Paris, répondant, entre autres, aux problématiques de pollution de la Seine et de tarissement des fontaines. Il vient alors compléter l'approvisionnement en eau des fontaines publiques de Paris, à l'instar des Sources du Nord en rive droite de la Seine. L'aqueduc, long aujourd'hui de 10 420 m, déverse ses eaux dans le lac du parc Montsouris depuis 1904. La majeure partie de l'aqueduc est souterraine exceptée au niveau de la vallée de la Bièvre qu'il traverse par un pont-aqueduc qui sert également de soutien au pont-aqueduc de la Vanne qui vient se superposer (Clément and Thomas, 2016). Aujourd'hui, l'eau ne coule librement dans la galerie que jusqu'au regard 10, sur la commune de Cachan, bien qu'elle soit entrecoupée en amont par un siphon au niveau de l'autoroute A86. Au-delà du regard 10, elle circule dans une conduite forcée en fonte installée lors du raccordement de l'aqueduc au réservoir du Panthéon dans les années 1860.

La portion de l'aqueduc étudiée dans le cadre de cette thèse se situe au niveau du regard 13, sur la commune d'Arcueil, dans la vallée de la Bièvre, à l'amont du pont-aqueduc (Figure 2-14).

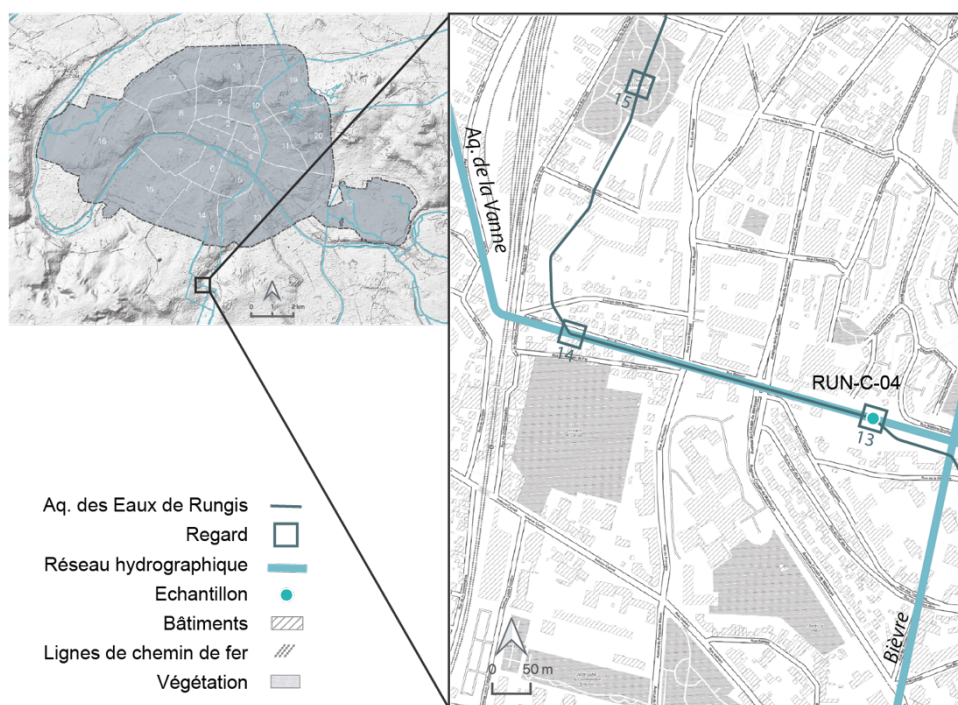


Figure 2-14. Localisation du regard 13 de l'aqueduc des Eaux de Rungis et de l'échantillon RUN-C-04.

- Contexte géologique et hydrogéologique

L'aqueduc des Eaux de Rungis recoupe plusieurs niveaux géologiques (Figure 2-15). La plupart des eaux collectées sont issues des calcaires de Brie (Oligocène) sur le plateau de Rungis. Initialement, les eaux recueillies par l'aqueduc provenaient du carré des eaux de Rungis, d'une galerie collectrice au nord du village de Rungis drainant des eaux de faible profondeur (drain de Chevilly) et de petites sources des coteaux de la Bièvre tout au long du parcours de l'aqueduc. Au début des années 1650, deux sources issues du cœur de Rungis sont raccordées, puis en 1670 des eaux de source provenant de Cachan et enfin en 1782, les eaux de la plaine de Wissous via l'aqueduc de Paray au sud de Rungis. Aujourd'hui en raison de l'urbanisation massive du plateau (aéroport, autoroute, marché international...) les sources de Rungis se sont progressivement tarées et seul l'aqueduc de Paray continu principalement d'alimenter l'aqueduc des Eaux de Rungis.

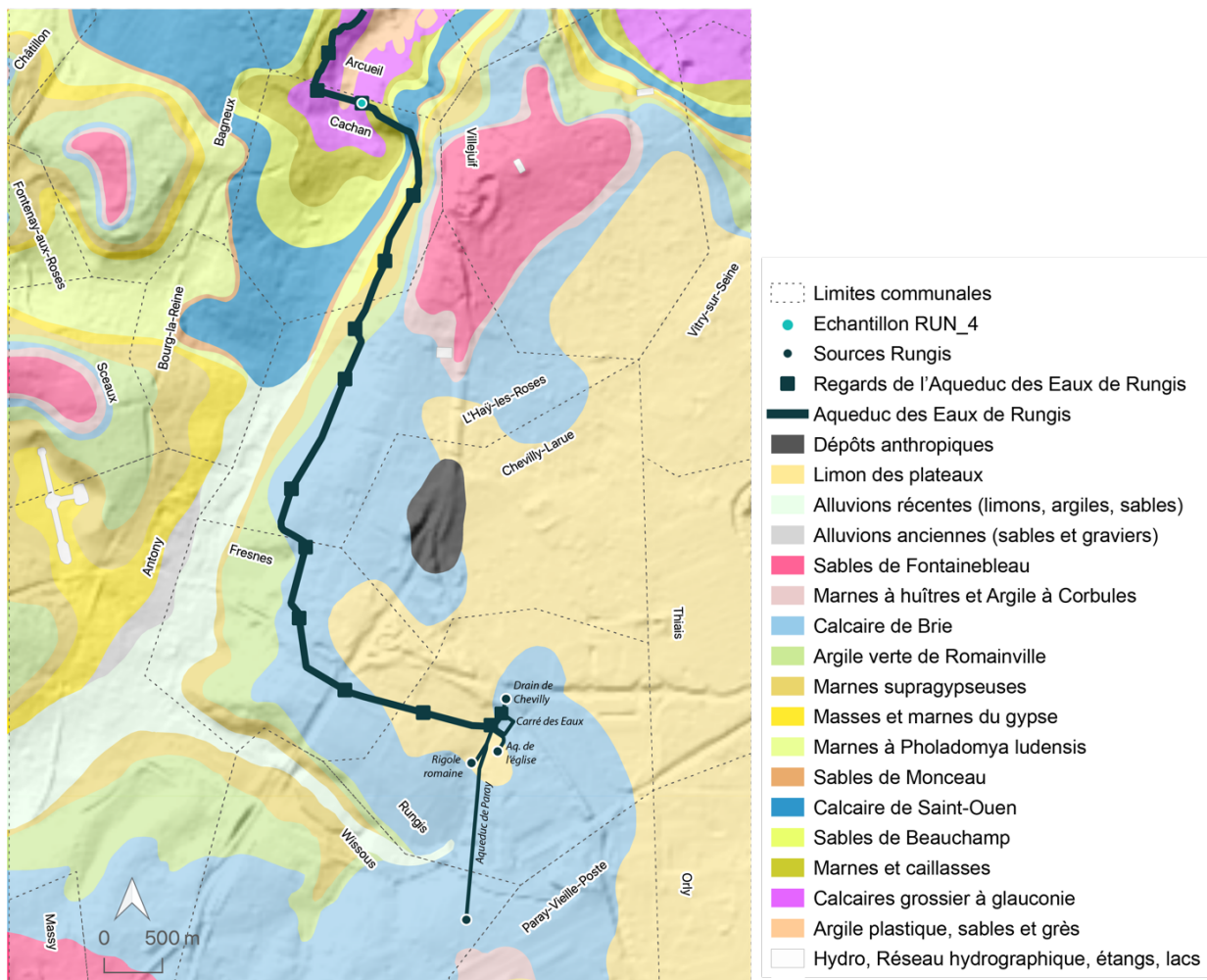


Figure 2-15. Couches géologiques traversées par l'aqueduc des Eaux de Rungis et localisation des principales sources au départ de l'aqueduc.

- Occupation des sols en surface

Jusque dans les années 1930, la zone entre Arcueil et Rungis consistait principalement en des surfaces agricoles et notamment viticoles. Quelques petites industries étaient également présentes : blanchisseries, teintureries et brasseries du côté d'Arcueil, briqueteries et plâtrières du côté de l'Hay les Roses. Une première vague d'urbanisation a lieu vers 1930 avec la construction de cités ouvrières et de grands axes routiers et ferrés, mais c'est principalement après la Seconde Guerre Mondiale que l'urbanisation devient massive et s'étend jusqu'à Rungis (Figure 2-16). En 1964, 2 500 hectares de surfaces agricoles sont artificialisés pour construire le marché international de Rungis.

Aujourd'hui, bien que quelques parcelles agricoles demeurent au sud de Rungis, la zone est fortement urbanisée et imperméabilisée.

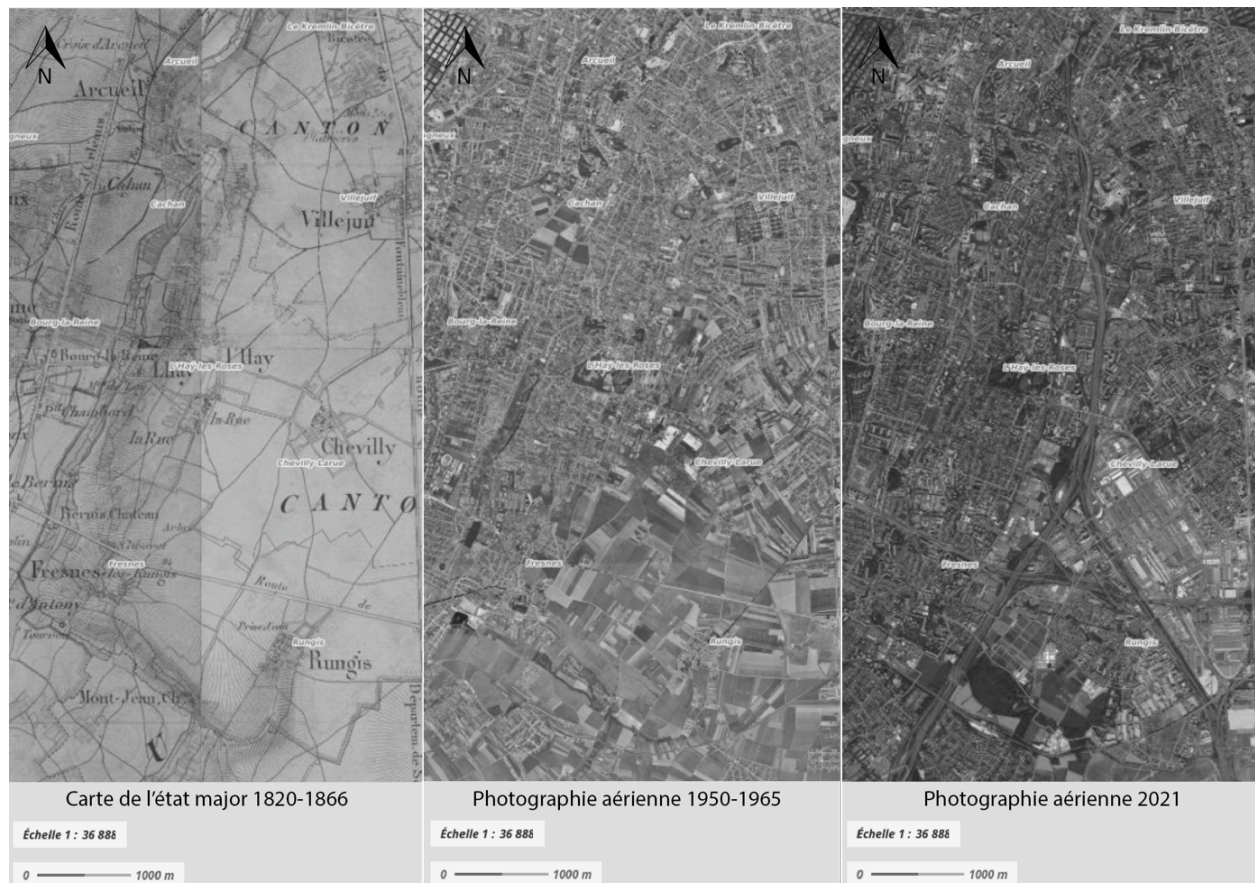


Figure 2-16. Évolution de l'occupation des sols de Rungis à Arcueil (Source : Géoportail).

- Échantillonnage

Des entretiens plus ou moins réguliers de l'aqueduc, consistant principalement à curer la cunette où l'eau circule pour y retirer la calcite qui s'y dépose, ont été effectués jusqu'en 1736, puis de manière plus sporadique à partir des années 1800 laissant la place à la formation de dépôt carbonatés secondaires.

L'USCD RUN-C-04 a été prélevé au niveau du regard 13 de l'aqueduc. Cette portion de l'aqueduc se situe en surface et les eaux qui y circulent sont actuellement transportées par la conduite forcée en fonte. RUN-C-04 provient d'une coulée de calcite qui s'est développée dans la cunette de l'aqueduc. Cette coulée était alimentée par les eaux drainées par l'aqueduc avant la mise en place de la conduite forcée en 1860. L'USCD est bien laminé et présente une structure « globulaire » (Figure 2-17). L'arrêt de l'alimentation en eau et de la croissance du dépôt en 1860 permettent d'affirmer que le sommet de l'échantillon date de cette période. RUN-C-04 témoigne donc d'une période non-urbanisée, principalement agricole. Contrairement aux trois autres sites, cet échantillon est situé en surface et est alimenté par drainage et non par des eaux d'infiltration locales.



Figure 2-17. En haut, localisation de l'échantillon et de la coulée dans la cunette du regard 13 de l'aqueduc des Eaux de Rungis. L'écoulement de l'eau dans la cunette est illustré par la flèche bleue. En bas, échantillon RUN-C-04 vu en coupe transversale

5. Synthèse des échantillons

Les principaux éléments associés à chaque échantillon sont repris dans les [tableaux 2-1](#) et [2-2](#) ci-dessous.

Nom	Lieu	Prof. (m)	Année échantillonnage	Type d'alimentation en eau	Age	Type d'occupation en surface (pendant la croissance)
BEL2	Aqueduc de Belleville, 19-20 ^{ème} Arr. Paris.	~ 5	2011	Infiltrations locales	2011-1711 CE ± 15 ans	Agricole puis urbanisé (1850)
BRA-C-05	Carrière de la Brasserie, 12 ^{ème} Arr. Paris	~ 15	2019	Infiltrations locales	2019 - 1943 CE ± 5 ans	Végétalisé
MON-C-07	Carrière de Chatillon-Montrouge, Bagneux	~ 15	2019	Infiltrations locales	2019 - 1874 CE ± 10 ans	Industriel
RUN-C-04	Aqueduc de Rungis, Arcueil	0	2021	Drainage	1860 CE - Nd	Agricole

Tableau 2-1. Tableau récapitulatif des USCD échantillonnés.

Nom	Lieu	Année échantillonnage	Profondeur	Type de sol
BRA-S-02	Bois de Vincennes , 12 ^{ème} Arr. Paris	2022	2-20 cm	Alocrisol sableux
BRA-S-01	Bois de Vincennes , 12 ^{ème} Arr. Paris	2022	20-30 cm	Alocrisol sableux

Tableau 2-2. Tableau récapitulatif des échantillons de sol.

Chapitre 3 - Les HAP, traceurs de l'activité humaine

Il existe de nombreux traceurs géochimiques de l'activité humaine, qui peuvent être d'origine organique ou inorganique. Parmi les traceurs inorganiques, certains éléments traces (Pb, Cu, Mn, V, Al, Si, Th, S, U) ont déjà été utilisés dans les spéléothèmes pour retracer la pollution liée aux activités humaines telles que l'exploitation de minerais ou de pierre (Allan et al., 2015; Pons-Branchu et al., 2017; Siklosy et al., 2011) et l'urbanisation (Pons-Branchu et al., 2015). L'étude des isotopes stables de la calcite ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) a également contribué à mettre en évidence l'impact environnemental de l'homme à travers la déforestation (Hartmann et al., 2013) ou l'érosion des sols (Regattieri et al., 2019). L'avancée des techniques analytiques en géochimie organique a permis de développer plusieurs traceurs organiques : matière organique totale ou composés organiques spécifiques ($\delta^{13}\text{C}$, lipides, lignine, ou polluants) issus de la matière organique piégée entre ou dans les cristaux de calcite (Blyth et al., 2016, 2008). Ces traceurs ont principalement été étudiés dans le cadre de reconstructions paléo-environnementales (Blyth et al., 2013; Siobhàn F McGarry and Baker, 2000; Perrette et al., 2008; Quiers et al., 2015; Rushdi et al., 2011). Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des polluants organiques ubiquistes principalement produits par combustion incomplète de la matière organique. Ils ont été quantifiés dans l'atmosphère (e.g. Ravindra et al., 2008), l'eau (e.g. Mojiri et al., 2019), les sédiments (e.g. Du and Jing, 2018), les sols (e.g. Marchal et al., 2023; Wilcke, 2000) et la biosphère (e.g. Parrish et al., 2006) mais très peu dans les spéléothèmes (Argiriadis et al., 2019; Perrette et al., 2008). Dans cette matrice, ils ont été récemment utilisés comme indicateurs de paléo-incendies (Argiriadis et al., 2024; Campbell et al., 2023; Homann et al., 2023). Leur persistance dans les sols et leurs sources principalement anthropiques en milieu urbain, a conduit à les utiliser dans cette étude comme traceurs des activités humaines archivés dans des concrétions carbonatées prélevées dans des cavités souterraines de l'agglomération Parisienne (France).

1. Caractéristiques générales et propriétés physico-chimiques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, sous famille des hydrocarbures aromatiques, sont des molécules organiques neutres apolaires composées d'atomes de carbone et d'hydrogène formant au moins deux cycles benzéniques. Ces cycles peuvent fusionner selon différents arrangements structuraux : linéaires, angulaires ou groupés (Baek et al., 1991). En raison du nombre important d'isomères possibles, proportionnel au nombre de cycles aromatiques, et de leur potentiel d'alkylation, le nombre de HAP différents susceptibles d'être rencontrés dans l'environnement est très élevé. Aujourd'hui seulement une centaine ont été identifiés. Leurs propriétés cancérigène et mutagène, a conduit, dès 1976, l'US EPA (Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis) à placer 16 HAP sur une liste de polluants prioritaires (Tableau 3-1). Étant donné leur persistance dans l'environnement, les HAP sont considérés comme des polluants organiques persistants (POP).









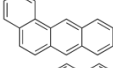
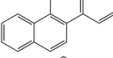
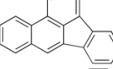
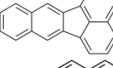
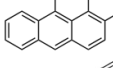
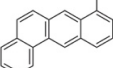

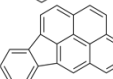
Nom	Abrév.	Formule	Nombre de cycles	Structure	Non listé comme cancérigène	Probablement cancérigène
<i>Naphtalène</i>	N	C ₁₀ H ₈	2			
<i>Acénaphtylène*</i>	ACY	C ₁₂ H ₈			X	
<i>Acénaphthène</i>	ACE	C ₁₂ H ₁₀				
<i>Fluorène</i>	FLU	C ₁₃ H ₁₀	3		X	
<i>Phénanthrène</i>	PHE	C ₁₄ H ₁₀			X	
<i>Anthracène</i>	ANT	C ₁₄ H ₁₀			X	
<i>Fluoranthène</i>	FLA	C ₁₆ H ₁₀			X	
<i>Pyrène</i>	PYR	C ₁₆ H ₁₀	4		X	
<i>Benzo[a]anthracène</i>	BaA	C ₁₈ H ₁₂				X
<i>Chrysène</i>	CHR	C ₁₈ H ₁₂				X
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	BbF	C ₂₀ H ₁₂				X
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	BkF	C ₂₀ H ₁₂				X
<i>Benzo[a]pyrène</i>	BaP	C ₂₀ H ₁₂	5			X
<i>Dibenzo[a,h]anthracène</i>	DBahA	C ₂₂ H ₁₄				X
<i>Benzo[g,h,i]perylene</i>	BghiP	C ₂₂ H ₁₂			X	
<i>Indeno[1,2,3-c,d]pyrène</i>	IP	C ₂₂ H ₁₂	6			X

Tableau 3-1. HAP définis comme prioritaires par l'US EPA (US Environmental Protection Agency) (Wenzl et al., 2006), * non mesuré dans cette thèse.

Les HAP à l'état pur se présentent généralement sous la forme de cristaux incolores, blancs ou jaune-verts pâles (Ravindra et al., 2008). Les HAP sont généralement divisés en deux sous-catégories selon leur poids moléculaires ou leur nombre de cycles benzéniques. Les HAP de faible poids moléculaire, contenant jusqu'à quatre cycles, sont appelés HAP légers et ceux de poids moléculaire plus élevé, contenant quatre cycles ou plus sont dits lourds (Tableau 3-1 et 3-2). Leurs propriétés physico-chimiques (Tableau 3-2) varient suivant leur masse moléculaire et leur structure moléculaire. Généralement, les HAP lourds sont plus stables et plus toxiques que les légers, car moins volatils, moins

solubles et plus bioaccumulables. Les pressions de vapeur (V_P) des HAP sont modérées à faibles, le plus volatil étant le naphthalène (Tableau 3-2). La solubilité aqueuse (S) des HAP demeure globalement faible, avec, de manière générale, une solubilité plus élevée des HAP légers que des HAP lourds, à l'exception du naphthalène. En conséquence, leur coefficient de partage octanol/eau (K_{OW}), traduisant la répartition entre une phase apolaire (octanol) et une phase polaire (eau), ou leur coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (K_{OC}) sont plutôt élevés. Cela signifie que leur potentiel d'adsorption sur les matières particulaires et colloïdales, notamment riches en matière organique, ou de bioaccumulation dans les organismes vivants, notamment riches en lipides, est important. Les valeurs élevées de K_{OW} permettent également l'extraction des HAP des différentes matrices (biologiques et abiotiques) à l'aide de solvants organiques apolaires (e.g. dichlorométhane, hexane, heptane).

Nom	M ^[1] [g.mol ⁻¹]	Log V _P ^[2] [Pa]	S moyen à 25°C [mg.L ⁻¹]	Log	
				K _{OW}	Log K _{OC}
<i>Naphtalène</i>	128,2	1,58	31,35 ^[3,4] (n=2)	3,4	2,97 ^[3,14,15,17,19,21,22,23,24,25,26,27] (n=34)
<i>Acénaphène</i>	154,2	0,24	4,07 ^[3,4] (n=2)	3,95	3,57 ^[3,25] (n=4)
<i>Fluorène</i>	166,2	-0,27	1,94 ^[3,4] (n=2)	4,11	3,84 ^[3,6,9,25] (n=8)
<i>Phénanthrène</i>	178,2	-0,99	1,15 ^[3] (n=1)	4,47	4,30 ^[3, 10, 16] (n=15)
<i>Anthracène</i>	178,2	-1,23	0,0538 ^[3] (n=1)	4,57	4,36 ^[3,7,14,15,18,19,25] (n=11)
<i>Fluoranthène</i>	202,3	-2,17	0,26 ^[29] (n=1)	4,97	4,67 ^[3,7,25] (n=4)
<i>Pyrène</i>	202,3	-2,38	0,135 ^[4] (n=1)	5,01	4,91 ^[3,5,10,11,12,13,15,20,25,26,28] (n=41)
<i>Benzo[a]anthracène</i>	228,3	-3,42	9,40.10 ⁻³ ^[3,4] (n=3)	5,83	5,50 ^[3, 11, 16, 18, 19] (n=5)
<i>Chrysène</i>	228,3	-3,87	3,30.10 ⁻³ ^[3,4] (n=2)	5,67	5,2 ^[3, 31] (n=2)
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	252,3	-4,98	1,50.10 ⁻³ ^[3,4] (n=3)	5,86	5,2 ^[3] (n=1)
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	252,3	-5,11	8,00.10 ⁻⁴ ^[3,4] (n=2)	5,86	5,6 ^[3, 30] (n=2)
<i>Benzo[a]pyrène</i>	252,3	-5,10	1,62.10 ⁻³ ^[3,4] (n=2)	6,05	6,13 ^[3,11, 18, 19] (n=5)
<i>Dibenzo[a,h]anthracène</i>	278,3	-	2,49.10 ⁻³ ^[3,4] (n=2)	6,6	6,23 ^[3, 13, 20] (n=15)
<i>Benzo[g,h,i]perylene</i>	276,3	-6,34	2,60.10 ⁻⁵ ^[3] (n=1)	6,63	6,26 ^[1, 3, 30] (n=4)
<i>Indeno[1,2,3-c,d]pyrène</i>	276,3	-6,18	2,20.10 ⁻⁵ ^[3,4] (n=2)	6,57	6,71 ^[3, 30] (n=3)

¹ INERIS, 2005; ² Ma et al., 2010; ³ CCME, 2010; ⁴ US EPA, 1996; ⁵ Abdul et al., 1987; ⁶ Abdul et al., 1986; ⁷ Abdul and Gibson, 1986; ⁸ Barrett et al., 1994; ⁹ Carter and Suffet, 1983; ¹⁰ Chiou et al., 1998; ¹¹ Smith et al., 1978 as cited in Di Toro, 1985; ¹² Gauthier et al., 1987; ¹³ Hassett et al., 1980; ¹⁴ Hodson and Williams, 1988; ¹⁵ Karickhoff, 1981; ¹⁶ Karickhoff et al., 1979; ¹⁷ Kishi et al., 1990; ¹⁸ Landrum et al., 1984; ¹⁹ McCarthy and Jimenez, 1985; ²⁰ Means et al., 1980; ²¹ Podoll et al., 1989; ²² Rippen et al., 1982; ²³ Southworth and Keller, 1986; ²⁴ Stauffer and Macintyre, 1986; ²⁵ Szabo et al., 1990; ²⁶ Vowles and Mantoura, 1987; ²⁷ Wood et al., 1990; ²⁸ Woodburn et al., 1989 ²⁹ Mackay and Shiu, 1977 ³⁰ EU, 2005 ³¹ Chemfate database

Tableau 3-2. Propriétés physico-chimiques des 15 HAP prioritaires étudiés basées sur une compilation de données issues de la littérature (M : masse molaire ; V_P : pression de vapeur ; S : solubilité à 25°C ; K_{OW} : Coefficient de partage octanol/eau ; K_{OC} : Coefficient de partage carbone organique/eau).

2. Sources d'émission

Les HAP peuvent être regroupés en quatre catégories selon leur mode de formation : pétrogéniques, pyrolytiques, diagenétiques et biogéniques.

- Les HAP pétrogéniques sont issus des produits pétroliers bruts ou dérivés. Ils sont généralement émis par des sources locales de manière chronique (activité portuaire, raffinerie, lessivage des infrastructures routières) ou accidentelle (marée noire).
- Les HAP pyrolytiques sont formés par combustion incomplète de la matière organique, par pyrolyse ou pyrosynthèse (Figure 3-1). Au cours des combustions à basse température (e.g. combustion du bois), des HAP de faible poids moléculaire sont généralement formés, tandis que les processus à haute température (≥ 500 °C) émettent des HAP de poids moléculaire plus élevé (Mostert et al., 2010). En effet, à haute température, les liaisons carbone-oxygène et carbone-carbone des composés organiques sont rompues pour former des radicaux libres qui réagissent pour former des HAP stables comportant plus d'anneaux aromatiques que les HAP pétrogéniques (Hwang et al., 2003).

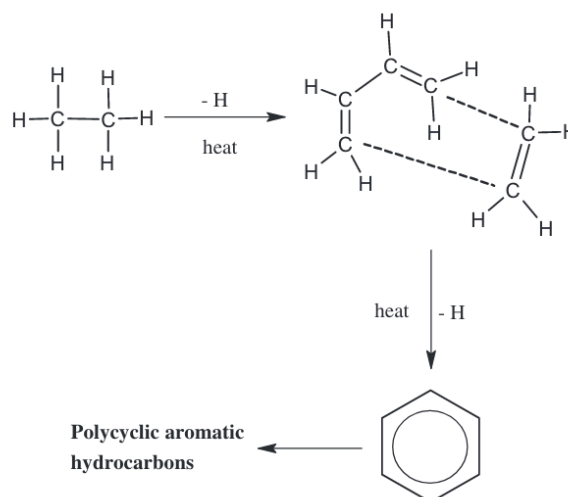


Figure 3-1. Processus de synthèse des HAP à partir d'une molécule d'éthane (Ravindra et al., 2008).

- Les HAP diagenétiques sont produits lors de la transformation des sédiments profonds en roches sédimentaires, dans des conditions de faible température et forte pression (Bandowe et al., 2018; Ricking and Schulz, 2002).
- Les HAP biogéniques se forment par biodégradation de la matière organique naturelle par des champignons ou des bactéries (Brimo et al., 2018; Cabrerizo et al., 2016).

Les HAP pyrolytiques et pétrogéniques constituent les deux sources majeures dans l'environnement. Les sources diagenétiques et biogéniques sont généralement considérées comme négligeables.

L'origine des HAP peut donc être naturelle ou anthropique. Ils sont en effet naturellement présents dans les combustibles fossiles (houille, charbon, produits pétroliers), dans les fumées des feux de forêts ou des éruptions volcaniques (Nikolaou et al., 1984). Toutefois, les émissions de HAP par l'activité humaine sont aujourd'hui prédominantes (Cui et al., 2022), surtout dans les régions fortement urbanisées ou industrialisées. En France, les sources anthropiques dans l'atmosphère sont majoritairement d'origine domestique (CITEPA, 2023) avec notamment le chauffage résidentiel. En 2021, plus de 80 % des émissions nationales sont liées à la combustion du bois dans le secteur résidentiel/tertiaire (Figure 3-2). Dans le cas du chauffage résidentiel, les conditions de combustion (température, humidité, disponibilité de l'oxygène), de même que la nature du combustible (type de bois, présence de feuillage), influencent largement les taux d'émission (Jenkins et al., 1996; Standley and Simoneit, 1987). La combustion lente émet 4 à 5 fois plus de HAP que les combustions rapides à flammes (Jenkins et al., 1996). Les émissions en HAP produites par les chauffages au bois semblent dominées par le fluoranthène et le pyrène, ce qui peut également être le cas des émissions par combustion de charbon (Křůmal et al., 2021). L'optimisation du chauffage au bois (optimisation de l'alimentation en air, réduction de la taille des bûches, quantité et placement du bois différente) peut conduire à une diminution des émissions totales en HAP et une modification de la distribution en HAP évoluant vers un enrichissement en HAP de faible poids moléculaire et une décroissance des congénères à 6 anneaux (Kirchsteiger et al., 2021). Křůmal et al., 2021 ont montré que les concentrations totales en HAP étaient plus importantes avec des vieilles chaudières à charbon et que leur automatisation permet de réduire drastiquement la contribution en phénanthrène, anthracène et HAP lourds (BaP, DbahA, BghiP, IP).

Le transport, essentiellement par voie routière, correspond à la seconde source d'émissions (11 à 16 %, Figure 3-2) de HAP dans l'air, principalement lors de la combustion de gasoil ou d'essence dans les moteurs thermiques (Figure 3-2). Handa et al. (1980) montre que les concentrations en HAP émises par des voitures à moteur essence sont bien plus élevées que celles des véhicules à moteur diesel car le volume moyen de gaz d'échappement émis par heure par ces derniers est environ 5 fois supérieur à celui des premiers. De plus, les HAP émis par les véhicules à moteurs sont généralement portés par la phase gazeuse et sont riches en HAP de 2 ou 3 cycles aromatiques, notamment en naphthalène (Geldenhuis et al., 2022; Yilmaz and Davis, 2022). Toutefois, le type de carburant, l'année de fabrication, le type de moteur et son entretien, la présence de filtres à particules, la vitesse et la température sont des paramètres essentiels pouvant influencer le flux d'émission et la distribution en HAP (Combet et al., 1993; Geldenhuis et al., 2022; Kostenidou et al., 2021; Marr et al., 1999). En effet, pour un véhicule léger, un démarrage à froid peut émettre jusqu'à 20 fois plus de HAP que lors d'une utilisation à chaud (Freeman and Cattell, 1990; Tuominen et al., 1988). Geldenhuis et al., 2022 ont également montré qu'un régime moteur lent sur un véhicule diesel conduit à des émissions en HAP plus importantes et plus riches en HAP lourds qu'à plein régime, bien qu'un moteur diesel à plein

régime émettent plus de HAP particuliers. Aujourd'hui, l'utilisation de carburant faiblement aromatiques tels que le biodiesel et le n-butanol avec du carburant diesel permet de réduire significativement les émissions en HAP tant que les valeurs de cétane reste élevées (supérieures à la norme ASTM D975-10b) (Yilmaz and Davis, 2022; Yilmaz and Donaldson, 2022). En France, malgré une croissance du parc automobile, son renouvellement avec des véhicules plus performants et moins polluants semble avoir un réel effet sur les émissions de HAP (CITEPA, 2023), celles-ci ayant diminuées de 5 % depuis 2000 (Figure 3-2).

Les véhicules à moteur sont responsables de la majorité des émissions de HAP dans les zones urbaines mais les trains, les avions et les bateaux contribuent également de manière significative aux sources mobiles de HAP (Ravindra et al., 2008).

Enfin, l'industrie et l'agriculture sont les autres sources de HAP dans le compartiment atmosphérique identifiées en France. Au niveau industriel, la production d'aluminium, l'industrie métallurgique avec la fabrication de coke, les industries pétrochimiques et les activités associées à la production de bitumes, asphalte, pneus sont particulièrement émettrices en HAP (Ravindra et al., 2008). Les sources agricoles comprennent principalement le brûlage à l'air libre des déchets agricoles ou des champs (e.g. Freeman and Cattell, 1990; Godoi et al., 2004). Toutefois, ces pratiques sont aujourd'hui très réglementées en France. On peut également noter en complément de ces sources principales, la production d'électricité notamment avec les centrales à charbons ou à gaz (Siudek, 2022), ou encore l'incinération des déchets (Yasuda and Takahashi, 1998).

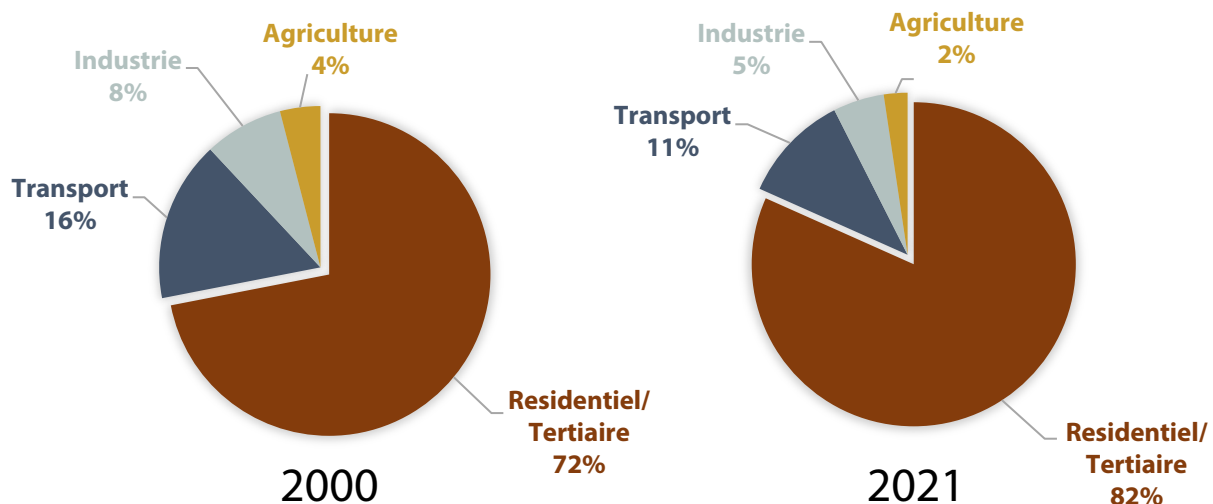


Figure 3-2. Principales sources d'émission des HAP atmosphérique en France en 2000 et 2021. Total des 8 HAP réglementés en France (arrêté du 02/02/1998 modifié) : BaP, BbF, BkF, IP, BghiP, FLA, DbahA, BaA. (CITEPA, 2023).

3. Transfert et réactivité dans les différents compartiments environnementaux

Les HAP sont présents dans les régions les plus reculées du monde (Vecchiato et al., 2024). Ils peuvent donc être transportés sur de longues distances depuis leurs sources d'émission dans l'atmosphère et s'accumuler dans différents compartiments environnementaux en raison de leur persistance (Aamot et al., 1996; Baek et al., 1991; Masclet et al., 1987). Les mécanismes de transfert des HAP entre les différents compartiments environnementaux ne sont pas encore totalement compris (Quiers, 2015), notamment des surfaces continentales vers le milieu souterrain.

3.1. Atmosphère

Les HAP sont présents dans l'atmosphère en faibles concentrations, de l'ordre du ng.m^{-3} d'air, sous forme gazeuse et sous forme particulaire (adsorbés sur les particules en suspension) (Figure 3-4) (Nikolaou et al., 1984). La distribution des HAP entre la phase gazeuse et la phase solide dépend de leur pression de vapeur et de la température de l'air (Tableau 3-2). Les HAP avec de faibles pressions de vapeur, correspondant aux HAP lourds, ont tendance à être facilement adsorbés sur des particules, tandis que les HAP à fortes pressions de vapeur, comme le naphthalène, restent en phase gazeuse (Abdel-Shafy and Man-sour, 2016; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Les valeurs élevées de température favorisent la présence des HAP dans la phase gazeuse (Li et al., 2006).

En phase gazeuse, les HAP peuvent être transportés parfois à très longue distance de leur point d'émission. A l'inverse, les HAP adsorbés sur des particules sont moins mobiles et auront tendance à se déposer plus près de leur source (Hautala et al., 1995; Wania and Mackay, 1996; Yang et al., 1991).

Une fraction des HAP atmosphériques est dégradée (Figure 3-4) par oxydation chimique ou photochimique avec les radicaux hydroxyles ou l'ozone (Marr et al., 2006). Les HAP non dégradés retombent quant à eux sous forme de dépôt sec (HAP particulaires) ou humides (lessivage par les précipitations météoriques) sur les surfaces continentales ou aquatiques (Figure 3-4). Ainsi à Paris, les flux déposés depuis le compartiment atmosphérique varient entre 140 et 234 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Bressy et al., 2012; Ollivon et al., 2002) avec des concentrations en HAP dans les précipitations météoriques comprises entre 51 et 323 ng.L^{-1} (Garban et al., 2002).

3.2. Sols

Wilcke (2000) souligne la grande variabilité des quantités de HAP présents dans les sols avec pour les 16 HAP réglementaires une gamme de concentration allant de 3,6 à 170 000 ng.g^{-1} . Toutefois, dans le bassin de la Seine, Motelay-Massei et al., (2004) ont mesuré des teneurs en HAP dans les sols variant de 450 à 5460 ng.g^{-1} et ont montré que la contamination est croissante des zones rurales vers les milieux urbanisés.

Le caractère hydrophobe des HAP leur permet de s'adsorber sur la fraction organique du sol (e.g. Kipopoulou et al., 1999; Saparpakorn et al., 2007; Ukalska-Jaruga and Smreczak, 2020) (Figure 3-4) réduisant ainsi leur mobilité et entraînant leur accumulation sur de longues périodes temporelles en raison de leur faible réactivité (biotique ou abiotique). La biodisponibilité et le devenir des HAP dans le sol sont donc fortement influencés par la teneur en matière organique. L'interaction entre les HAP et la matière organique dépend également de l'hydrophobie des HAP et de la nature de la matière organique (Christman and Pfaender, 2006). Le K_{OC} permet d'évaluer la capacité du polluant à se lier à la matière organique des sols, plus il est élevé plus les HAP s'y adsorbent (Southworth, 1979). Wild and Jones (1995) estiment que 90 % des HAP émis dans l'environnement sont stockés dans les sols, hors sols industriels.

La volatilisation, la lixiviation, la dégradation biotique ou abiotique, ainsi que l'absorption par les plantes sont les différentes voies d'élimination des HAP dans les sols (Duan et al., 2015; Jones, 1991) (Figure 3-3 et 3-4). La volatilisation des HAP augmente avec la température de l'air. Les HAP légers, plus volatils, sont les plus affectés (Sofuoglu et al., 2001). La lixiviation des HAP dans la phase aqueuse du sol est considérée comme faible, même si les HAP légers, plus hydrophiles (ou moins hydrophobes), sont transférés plus facilement dans la solution du sol. En revanche, le lessivage des colloïdes peut augmenter la mobilité des HAP les plus hydrophobes en milieu poreux (Duan et al., 2015). Bien que limitée, la dégradation des HAP est possible dans le sol par le métabolisme microbien et fongique (Bamforth and Singleton, 2005; Cerniglia, 1992) ou par des processus de photolyse ou d'oxydation (Sims and Overcash, 1983).

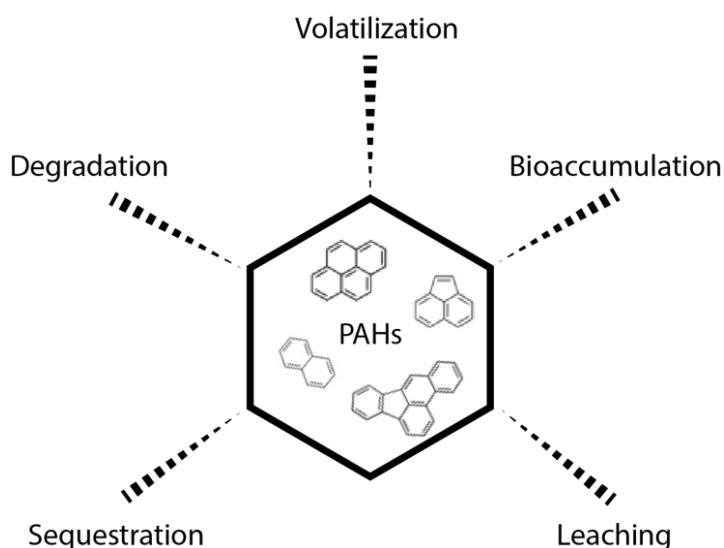


Figure 3-3. Comportement et devenir des HAP dans les sols (depuis Duan et al., 2015).

3.3. Eaux

Le lessivage de l'atmosphère et des sols entraîne la migration et l'introduction des HAP vers le compartiment aquatique (nappes, rivières, lacs, océans). Les rejets d'effluents urbains (épurés ou non) et le déversement direct de produits pétroliers contribuent également aux apports de HAP dans les eaux continentales et océaniques (Figure 3-4). La surface des sols, essentielle dans l'infiltration de l'eau de pluie, joue un rôle majeur dans la mise en place du ruissellement et des processus érosifs. L'érosion hydrique des sols peut être responsable d'un transfert conséquent de HAP vers le milieu aquatique (Delmas et al., 2011). Or, la dégradation des sols et l'intensification de l'agriculture avec notamment les monocultures favorisant l'érosion telles que les céréales ou oléo-protéagineux et parfois la viticulture ont pour conséquence d'accélérer le transfert des particules vers les rivières, détériorant les milieux (Kosmas et al., 1997; Stoate et al., 2001; Yang and Rose, 2005). En milieu urbain, le ruissellement des eaux sur les surfaces imperméables comme les toitures et les voiries est une source importante de HAP dans l'eau (Krein and Schorer, 2000; Müller et al., 2020). Les HAP présents sur ces surfaces correspondent à un mélange provenant du trafic routier (usure de pneus, huiles de moteur et combustion des carburants), de la dégradation des surfaces elles-mêmes comme l'asphalte, du chauffage résidentiel ou encore des activités industrielles (Brown and Peake, 2006; Müller et al., 2020; Takada et al., 1991). Les milieux aquatiques proches des zones urbaines sont ainsi particulièrement vulnérables à la contamination en HAP (Li et al., 2020).

Une fois dans l'eau, les HAP se répartissent entre la phase particulaire (i.e. les sédiments, les matières en suspension, et colloïdes) et la phase dissoute en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (K_{ow} , K_{oc} ou K_d , obtenu par le produit du K_{oc} et de la fraction en carbone organique (foc)) et de la nature des particules. Ollivon et al. (2006) identifient ainsi que les HAP ayant moins de 16 atomes de carbones (N, ACE, ACY, FLU, PHE & ANT) sont principalement transportés dans la Seine sous forme dissoute alors que les composés les plus lourds sont adsorbés sur la phase particulaire. Le transport des HAP dans l'eau peut également être influencé par d'autres contaminants, tels que les métaux lourds, particulièrement présent en milieu urbain, avec lesquels ils peuvent se lier et augmenter leur solubilité dans l'eau (Ali et al., 2022).

Les études sur les HAP dans les eaux souterraines sont moins nombreuses que dans les eaux de surface. La plupart des études sur le transport des HAP en milieu poreux se basent sur des expériences en laboratoire. En raison de leur plus faible hydrophobie, les HAP légers, généralement sous forme dissoute (i.e. solvatés directement par l'eau et complexés par le carbone organique dissous), ont tendance à migrer préférentiellement vers les eaux souterraines. Toutefois, leur mobilité dépend principalement des conditions hydrogéologiques (e.g. présence de sol, épaisseur de la zone vadose, perméabilité des lithologies) (Qiao et al., 2021). En milieu poreux, la mobilité des colloïdes, supports des HAP les plus hydrophobes, est fonction de la vitesse d'écoulement des eaux d'infiltration et de la force ionique (Duan et al., 2015; Prédéus et al., 2017).

Le transport des HAP dans les eaux souterraines a été particulièrement étudié en milieu karstique en raison de la grande vulnérabilité de ses eaux souterraines (i.e. écoulement généralement rapide des eaux d'infiltration) et de sa relative facilité d'accès (e.g. [Chen et al., 2022](#); [Levy et al., 2017](#); [Perrette et al., 2013](#); [Shao et al., 2014](#); [Wu et al., 2021](#)). Les HAP peuvent circuler à la fois sous forme dissoute ou sous forme particulaire ([Lan et al., 2018](#)). Le transport des HAP légers en phase dissoute est généralement prédominant dans les eaux karstiques, toutefois la distribution entre HAP lourds et légers peut varier considérablement d'un site d'étude à l'autre ou d'une période à l'autre pour un même site ([Perrette et al., 2013](#); [Schwarz et al., 2011](#)). En effet, contrairement aux milieux poreux, les colloïdes et particules de diverses tailles, sur lesquels les HAP lourds sont généralement adsorbés, peuvent circuler plus librement par les fissures et les conduits ([Vesper et al., 2003](#)). Une fois dans le karst, les particules peuvent s'agréger et sédimenter ou adhérer aux parois des conduits ([Atteia et al., 1998](#)). Cet aquifère très réactif est particulièrement sensible aux conditions hydrologiques tels que les épisodes de fortes pluies ou de fonte des neiges ([Schwarz et al., 2011](#); [Shevenell and McCarthy, 2002](#)) qui peuvent remobiliser les particules sédimentées ([Atteia et al., 1998](#)) et entraîner des pics de pollution en HAP ([Schwarz et al., 2011](#) ; [Perrette et al., 2013](#)). En surface, la présence de sol et leur stabilité semble également jouer un rôle important dans la mobilité des HAP, en particulier les HAP lourds qui demeurent adsorbés dans le sol ([Perrette et al., 2013](#)).

Comme pour les autres compartiments, les HAP dans le milieu aquatique peuvent être dégradés. Outre les mécanismes d'oxydation, la biodégradation est probablement le mécanisme de réaction le plus important pour la dégradation des HAP dans les environnements aquatiques, même si les HAP de hauts poids moléculaires semblent plus résistants aux processus de dégradation bactérienne et tendent à persister plus longtemps dans les environnements contaminés ([Abrajano et al., 2003](#)).

3.4. Organismes vivants

Le transfert des HAP aux organismes vivants dépend de leur biodisponibilité, elle-même fonction des propriétés physico-chimiques des HAP, des caractéristiques environnementales (température, pH, teneur en O₂), et du compartiment environnemental considéré. Pour les végétaux terrestres, même si un transfert racinaire depuis le sol peut être envisagé, les échanges avec la phase gazeuse atmosphérique constituent la principale voie de transfert ([Kipopoulou et al., 1999](#)). L'adsorption des HAP volatils de l'atmosphère dépend de la morphologie de la plante. De grandes surfaces d'échange avec la phase gazeuse favorisent la contamination ([Inam et al., 2016](#); [Rey-Salgueiro et al., 2008](#)). Pour les animaux terrestres, et notamment l'Homme, les HAP sont assimilés, par ordre d'importance croissante, par contact cutané avec des sols ou matériaux contaminés, par ingestion d'eau ou d'aliments pollués ou par inhalation de HAP gazeux ou adsorbés sur les particules fines

(PM 2,5). Le risque lié à l'exposition aux HAP atmosphériques est particulièrement présent en zones urbanisées densément peuplées (Wang et al., 2011). Du fait de leur impact sur la santé humaine, la réglementation française impose une teneur maximale de 10 ng.L⁻¹ d'eau destinée à la consommation humaine (Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001) ou 1 ng.m⁻³ d'air (Article R221-1 du décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010) pour le BaP, considéré comme le HAP le plus toxique pour l'Homme. Ainsi, mieux comprendre les dynamiques historiques de pollution et les mécanismes de transfert des HAP vers le milieu souterrain permettrait d'améliorer les politiques de gestion et de préservation de la qualité de l'eau.

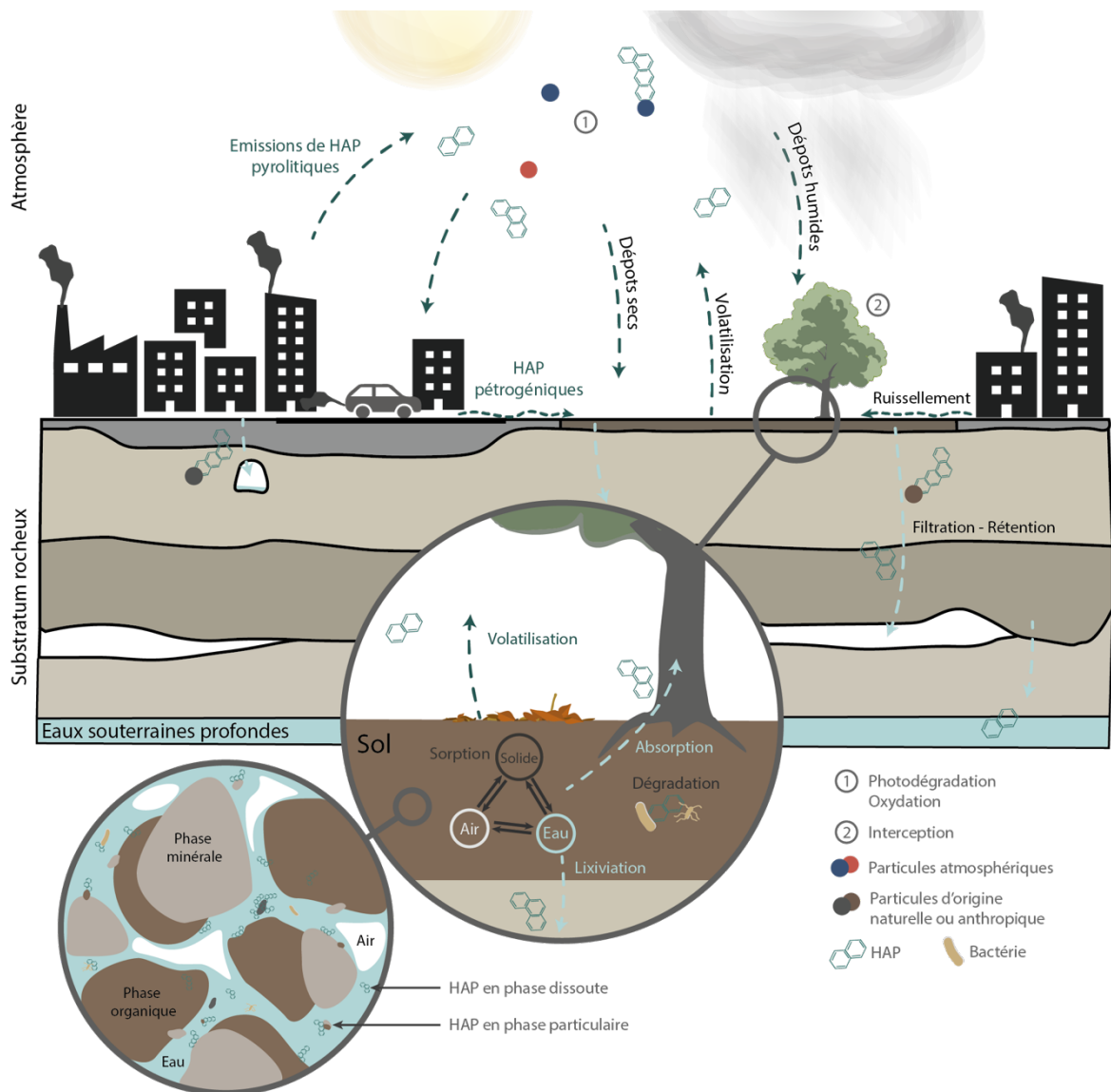


Figure 3-4. Synthèse des principaux modes de transfert et des processus de dégradation des HAP dans l'environnement urbain.

3.5. Ordre de grandeur des concentrations dans les différents milieux sur le territoire parisien.

Le tableau suivant (Tableau 3-3) répertorie les concentrations en HAP dans les différents compartiments environnementaux décrits précédemment à Paris ou à proximité.

Compartiment environnemental	Type de mesure	Concentrations	Période	Lieu	Références
Air [ng.m ⁻³]	Gazeux + particulaire	$\Sigma 14 = 2,96 - 11,98$	2002	Paris	Blanchard et al., 2007
	Particulaire	$\Sigma 17 = 7$	2010 (été)	Paris	Ringuet et al., 2012
Retombées atmosphériques (Pluviomètre) [ng.L ⁻¹]	Dépôts secs + humides	$\Sigma 14 = 51 - 995$	1999-2000	Paris	Ollivon et al., 2002
	Dépôts secs + humides	$\Sigma 14 = 51 - 323$	1999-2000	Paris	Garban et al., 2002
Sols [ng.g ⁻¹]		$\Sigma 16 = 450 - 5460$		Bassin de la Seine	Motelay-Massei et al., 2004
		$\Sigma 15 = 512 - 8767$		Paris	CEREMA (non-publiées)
	Particulaire [ng.g ⁻¹]	$\Sigma 16 = 1,5 - 7,4$		Seine	Ollivon et al., 1995
Eau	Dissous [ng.L ⁻¹]	$\Sigma 15 = 2,2 - 48,6$			Ollivon et al., 2005 dans Gateuille, 2013
	Dissous [ng.L ⁻¹]	$\Sigma 15 = 20 - 80$			Tusseau-Vuillemin et al., 2007

Tableau 3-3. Tableau d'estimation des concentrations en HAP pour différents milieux à Paris ou alentour.

4. Traçage des sources

La multiplicité des sources actuelles de HAP, implique une multitude de congénères dans les différentes matrices environnementales (air, sol, eau), formant un mélange d'autant plus différent de la composition de la source que le prélèvement analysé en est distant, spatialement ou temporellement. Ainsi, la teneur en HAP d'un échantillon d'air urbain peut être considérée comme le mélange des diverses sources locales (émissions véhiculaire ou résidentielle par exemple) et d'une contribution (e.g. industrielle) extérieure à la zone urbaine (Baek et al., 1991).

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer la contribution des différentes sources : l'étude des profils de concentrations normalisées, des ratios de concentrations de certains HAP spécifiques à certaines sources, ou des analyses statistiques telles que l'analyse en composante principale (ACP).

Les ratios de diagnostic des HAP sont un outil répandu pour l'identification des sources d'émissions polluantes de HAP. Cette méthode se base sur une production préférentielle

de certains isomères en fonction des conditions de formation (nature du carburant, température, etc.) et l'analyse de leur abondance relative pour discriminer les sources comme, par exemple, entre les émissions issues d'une combustion de moteurs diesel ou essence (Tableau 3-1). De nombreuses études ont ainsi mis au point et utilisé des valeurs spécifiques de ratio pour discriminer les différentes catégories de sources (Tableau 3-4, liste non exhaustive). Cette méthode suppose toutefois que le devenir des isomères est identique pendant leur transport entre sources et récepteurs (Tobiszewski and Namieśnik, 2012) et qu'il y a donc conservation des abondances relatives de ces composés.

Or, certaines études ont mis en évidence des différences de comportement entre certains isomères (Ravindra et al., 2008), leurs réactivité chimique, volatilité, solubilité n'étant pas identique. Plus généralement, la valeur d'un ratio peut changer lors du transfert d'un compartiment environnemental à un autre ou d'une matrice à une autre (Zhang et al., 2005). Typiquement, dans l'atmosphère, le benzo[a]anthracène et l'anthracène se dégradent par réaction photochimique plus rapidement que leurs isomères, respectivement le chrysène et le phénanthrène (Fraser et al., 1998; Masclet et al., 1986). Par conséquent, des changements dans les ratios diagnostiques entre les sources et les récepteurs sont presque inévitables. Des facteurs de corrections spécifiques pourraient être appliqués aux différents ratios dans chaque matrice (sols, sédiments, solides en suspension et particules atmosphériques) pour tenir compte des changements au cours du transport (Zhang et al., 2005). Par ailleurs, certains ratios peuvent présenter les mêmes gammes de valeurs pour différentes sources ce qui complique leur distinction (Yunker et al., 2002). Par exemple, un ratio IP/(IP + BghiP) compris entre 0,35 et 0,70 a été mentionné comme traceur des émissions des moteurs diesel (Kavouras et al., 2001) alors qu'une valeur de 0,62 de ce même ratio a été utilisée par Grimmer et al. (1983) pour identifier la combustion du bois. Pour toutes ces raisons, Katsoyiannis et al. (2011) ne recommande pas l'utilisation des ratios diagnostics dans l'identification des sources. Elle peut néanmoins être utilisée lorsque ce sont leurs variations qui sont étudiées et non la source exacte des contaminants à partir de leur valeur. Ainsi, un changement spatial ou temporel de la valeur d'un ratio peut indiquer qu'il y a eu une modification de la contribution des sources ou des processus de transfert. Parmi les différents ratios (Tableau 3-4), les rapports FLA/(FLA + PYR) et IcdP/(IcdP + BghiP) semblent plus conservatifs que les rapports ANT/(ANT + PHE) et BaA/(BaA + CHR), qui sont particulièrement sensibles à la photo-dégradation (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

Ratio HAP	Plage de valeurs	Sources	Référence
Σ LMW/ Σ HMW	<1	Pyrogénique	Zhang et al., 2008
	>1	Pétrogénique	
FLU/(FLU + PYR)	<0,5	Émissions des moteurs à essence	Ravindra et al., 2008
	>0,5	Émissions des moteurs diesel	
ANT/(ANT + PHE)	<0,1	Pétrogénique	Pies et al., 2008
	>0,1	Pyrogénique	
FLA/(FLA + PYR)	<0,4	Pétrogénique	De La Torre-Roche et al., 2009
	0,4 – 0,5	Combustion de combustibles fossiles	
	>0,5	Combustion d'herbe, de bois et de charbon	
BaA/(BaA + CHR)	0,2-0,35	Combustion du charbon	Akyüz and Çabuk, 2008
	>0,35	Émissions véhiculaires	
	<0,2	Pétrogénique	Yunker et al., 2002
	>0,35	Combustion	
BaP/(BaP + BeP)	~0,5	Particules fraîches	Oliveira et al., 2011
	<0,5	Photolyse (vieillessement des particules)	
IP/(IP + BghiP)	<0,2	Pétrogénique	Yunker et al., 2002
	0,2-0,5	Combustion de pétrole	
	>0,5	Combustion d'herbe, de bois et de charbon	
BbF/BkF	2,5-2,9	Émissions des fonderies d'aluminium	Callén et al., 2011
BaP/BghiP	<0,6	Émissions non-liées au trafic	Katsoyiannis et al., 2007
	> 0,6	Émissions liées au trafic	

Tableau 3-4. Liste non exhaustive de ratios diagnostics et de leurs valeurs correspondantes selon les sources (Tobiszewski and Namieśnik, 2012).

Bien que l'utilisation des ratios diagnostics soit la méthode la plus commune, il est possible d'utiliser ou de croiser plusieurs méthodes d'identification de sources. L'analyse en composante principale (ACP) est une technique statistique multivariée très ancienne et largement utilisée en sciences. Les variables, ici les différents HAP mesurés, sont regroupées en facteurs qui peuvent être interprétés comme caractéristiques d'une source d'émission. Certaines études ont tenté d'utiliser les ACP pour affiner l'identification des sources d'émission, principalement en milieu atmosphérique (Guo et al., 2003; Masclet et al., 1986; Ravindra et al., 2006; Yang et al., 1998). Enfin, des HAP spécifiques ou groupes de HAP ont été proposés comme indicateurs de certaines sources. Par exemple, dans les profils atmosphériques, les niveaux significativement plus élevés de benzo[ghi]pyrène, de coronène

et de phénanthrène ont été proposés pour tracer les émissions des véhicules à moteur (Ravindra et al., 2006; Smith and Harrison, 1998). Autre exemple, les véhicules lourds au diesel seraient caractérisés par des signatures enrichies en HAP de faibles poids moléculaires, tandis que les véhicules légers à essence semblent émettre des HAP de poids moléculaire plus élevé, tels que le BaP et le DBahA (Miguel et al., 1998). Toutefois, comme évoqué dans la description des sources d'émission, une même source peut émettre des mélanges en HAP variables qui dépendent des conditions de combustion et un certain degré de recoupement entre les profils des différentes sources d'émission est également observé. De plus, la plupart de ces études ont été réalisées en milieu atmosphérique. Or, comme pour les ratios diagnostics, les HAP pouvant évoluer lors de leur transport, les profils et groupes de HAP caractéristiques d'une source, défini pour un compartiment environnemental, sont difficilement utilisables dans d'autres compartiments environnementaux. Il paraît donc difficile d'identifier une source à partir des profils en HAP ou d'un ratio diagnostic.

Chapitre 4 - La matière organique

En raison de leur faible solubilité dans l'eau et de leur coefficient de partage (K_{OC} , K_{OW}) élevé, les HAP ont une forte propension à s'adsorber. La matière organique est le facteur affectant le plus fortement ces processus de sorption par sa quantité et sa structure moléculaire (Ahangar, 2010). La matière organique particulaire et colloïdale joue un rôle clef dans la mobilité des HAP entre les différents compartiments environnementaux (e.g. Maxin and Kögel-Knabner, 1995; Totsche et al., 1997). Son étude est indissociable de celle des HAP.

1. Généralités sur la matière organique

La matière organique (MO) est un ensemble complexe et hétérogène de molécules et de macromolécules produites, dégradées et transformées par de multiples voies chimiques et biochimiques. La MO est un constituant ubiquiste des milieux naturels terrestres (sols), aquatiques (eaux de surface, eaux souterraines, sédiments) et des rejets anthropiques (effluents, déchets). Formée essentiellement de carbone, hydrogène et oxygène, son origine, sa composition et ses propriétés physico-chimiques sont propres à chaque compartiment environnemental, avec des variations spatiales et temporelles parfois importantes. Selon son lieu de production, la MO peut être classée en deux sous-ensembles majeurs :

- La MO autochtone : produite à partir des organismes du système considéré (sédiment, sol, eau, spéléothème).
- La MO allochtone : produite à l'extérieur du système et transportée jusqu'à ce dernier via des vecteurs principalement hydrauliques, éoliens ou faunistiques (dont l'Homme).

La MO joue de nombreux rôles dans l'environnement. Acteur majeur du cycle du carbone, elle constitue le principal stock de carbone organique terrestre. Elle joue également un rôle clé pour la qualité de l'eau du fait de ses interactions avec les contaminants organiques ou métalliques, et influence directement leur devenir et leur biodisponibilité dans l'environnement.

La matière organique des sols (MOS) provient essentiellement de processus de transformation de la biomasse animale ou végétale morte (feuilles, végétaux, fruits, graines, racines, composés de protéines, glucides, lipides, lignines et tanins) par l'action de la lumière, des exsudats racinaires, des micro-organismes (bactéries, archées, champignons) et de décomposeurs (vers, arthropodes, larves d'insectes), formant la litière du sol. Depuis les vingt dernières années, les modèles de décomposition de la MOS ont beaucoup évolué. Historiquement, le processus d'humification correspond au plus vieux modèle de décomposition de la MOS (Stevenson, 1994; Waksman, 1936). Ce processus de dégradation lente par les micro-organismes du sol est à l'origine de la formation des « substances humiques » pouvant alors se scinder en trois catégories : les « acides fulviques » solubles dans l'eau à tout pH, les « acides humiques » insolubles dans l'eau à $\text{pH} < 2$, donnant une couleur jaune

paille à brun foncé aux solutions aqueuses, et l'« humine » insoluble dans l'eau (Thurman, 1985). Ces composés possèdent de nombreux noyaux aromatiques, des chaînes aliphatiques et un nombre variable (en lien avec leur solubilité aqueuse) de fonctions hydrophiles carboxyliques et hydroxyles (Figure 4-1).

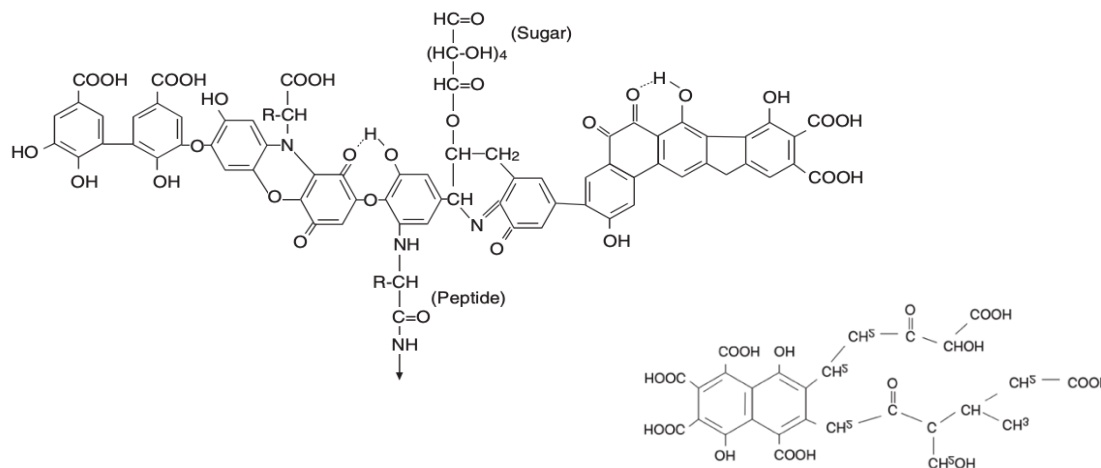


Figure 4-1. Structure théorique d'un acide humique (en haut à gauche) et d'un acide fulvique (dans Hudson et al., 2007).

Toutefois, la caractérisation de ces différents composés organiques se base sur des extractions à partir de solutions alcalines (assurant la solubilisation des acides fulviques et humiques) et acides (permettant la précipitation des acides humiques). Or, les conditions expérimentales diffèrent considérablement des conditions naturelles du sol, notamment en termes de pH, remettant en question la représentativité des résultats obtenus. En effet, les composés observés à partir de cette méthode ne semblent représenter qu'une petite fraction de la MO totale et les méthodes d'observation spectroscopiques *in situ* mettent en évidence des biopolymères plus simples (Schmidt et al., 2011).

Plus récemment, le modèle du continuum du sol (Lehmann and Kleber, 2015), décrit la MOS comme un continuum de fragments organiques continuellement transformés vers des tailles moléculaires plus petites augmentant leur solubilité dans l'eau. Dans le même temps, la formation d'agrégats moléculaires ou l'adsorption de ces molécules organiques sur les colloïdes minéraux argileux permet une protection contre la décomposition ultérieure (Figure 4-2).

Toutefois, de nombreuses études de référence ont été réalisées à partir de l'ancienne nomenclature « humique » avant que celle-ci soit révisée. Malgré cette évolution des hypothèses de formation de la MOS, les dénominations telles que « substances humiques », « acides humiques » ou « acides fulviques », sont souvent conservées dans les études actuelles.

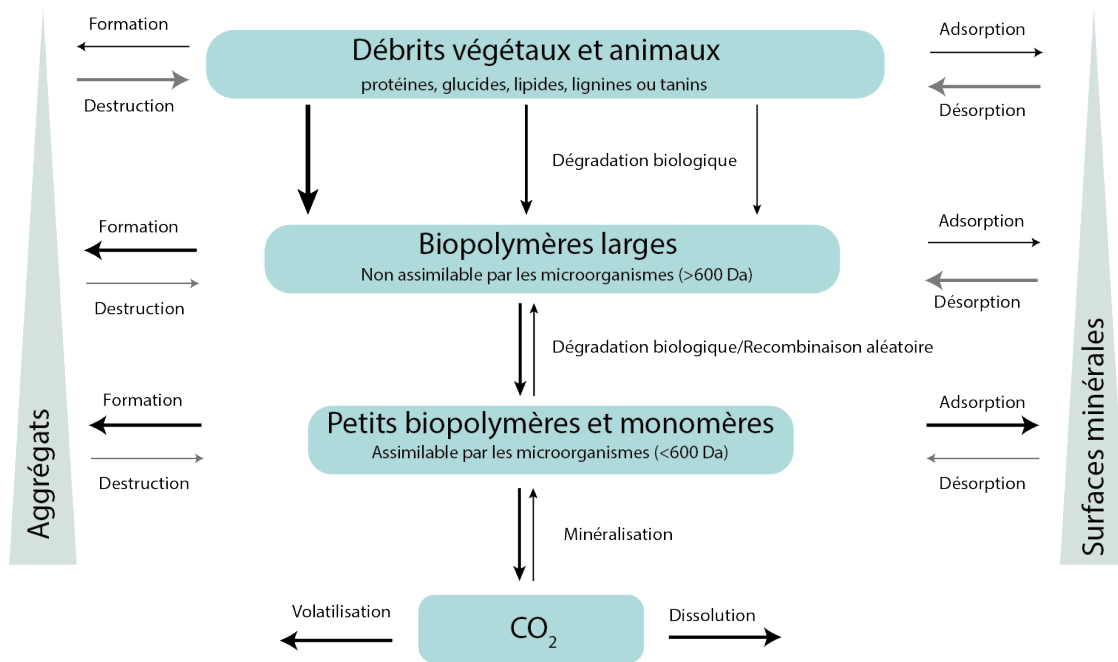


Figure 4-2. Évolution de la matière organique dans le sol d'après Lehmann et Kleber (2015). Les flèches plus épaisses indiquent des transferts plus rapides.

A l'occasion d'épisode pluvieux, la MOS peut être lessivée, voire lixiviée, et transportée sur des distances plus ou moins longues par ruissellement ou infiltration. En phase aqueuse naturelle (solution de sol, eaux superficielles et souterraines), la matière organique peut être séparée en fraction dissoute (MOD) et particulaire (MOP) (Figure 4-3) par filtration avec un seuil de coupure normalisé à 0,45 µm (Thurman, 1985).

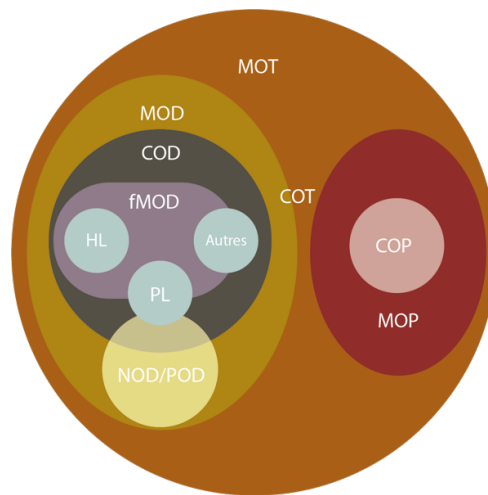


Figure 4-3. Représentation schématique des différentes formes de matière organique dans l'eau adaptée de Pagano et al., 2014. Matière organique totale (MOT), carbone organique total (COT), matière organique dissoute (MOD), carbone organique dissous (COD), carbone organique particulaire (COP), azote organique dissous (NOD) et phosphore organique dissous (POD) sont représentés. La MOD peut être décomposée en sous-groupes, les composés organiques de type humiques (ou aromatiques) (HL), les substances protéiques (ou acides aminés) (PL) et autres biopolymères dont une partie présente des propriétés de fluorescence (fCOD).

Toutefois, cette limite est arbitraire et des études ultérieures ont montré la présence de particules solides inférieures à 0,45 µm. Ces particules sont appelées colloïdes et peuvent

rester en suspension dans l'eau plusieurs jours. Leurs tailles est variable, de 10 nm à quelques μm . Au-delà, les particules plus grosses sont appelées matières en suspension. Dans cette thèse, la phase particulaire comprendra donc à la fois les colloïdes (e.g. MOP, argiles, complexes argilo-humiques) et les particules de plus grosses tailles (e.g. sédiments, agrégats de colloïdes, débris organiques ou inorganiques). La phase dissoute ne prendra en compte que ce qui est réellement dissous, tels que les molécules organiques solvatées dans l'eau (e.g. acides fulviques, acides humiques, acides-aminés ou biopolymères de petites tailles), les ions métalliques, les HAP solvatés et complexés aux molécules organiques dissoutes.

Dans les spéléothèmes ou autres dépôts carbonatés secondaires, la MO allochtone (provenant majoritairement du lessivage des sols et de la lixiviation de la MOS) est incorporée dans la matrice cristalline à partir du film d'eau présent au moment de la précipitation de la calcite (Ramseyer et al., 1997). Les molécules organiques peuvent être incorporés lors de la croissance par adsorption sur le cristal (Ramseyer et al., 1997). En fonction de la localisation du spéléothème, la MO peut avoir d'autres origines. Dans le cas d'une cavité souterraine communicant avec l'air extérieur, elle peut être constituée de pollens, spores, MO de l'aérosol atmosphérique, biopolymères issus de la faunes (matières fécales, desquamations, pelages, mucus) (Blyth et al., 2008). On observe également fréquemment une production autochtone de MO à la surface des spéléothèmes en raison de la formation de biofilms constitués de plusieurs couches de communautés microbiennes maintenues ensemble par des polymères protecteurs semblables à des gels (e.g. Cacchio et al., 2004). Dans ce travail, la MO contenue dans les USCD, comme pour les spéléothèmes, provient essentiellement des eaux de percolation et d'égouttement qui conduisent à la formation de ces dépôts. Une production autochtone via l'activité microbiologique est également possible. Le site de Rungis, situé en surface, peut également recevoir des apports en MO par la communication avec l'air extérieur.

2. La fluorescence de la matière organique

Dans les dépôts de carbonates secondaires, la matière organique est notamment analysée par luminescence (Baker et al., 1996). A l'origine mise en évidence lors de l'utilisation de flash par des photographes spéléologues (O'Brien, 1956), il a été démontré que les molécules organiques incorporées dans la calcite au cours de la croissance du spéléothème sont responsables de ce phénomène (Lauritzen et al., 1986; Van Beynen et al., 2001; White and Brennan, 1989). Le signal de fluorescence de cette MO a notamment permis de formuler des hypothèses relatives aux variations climatiques et à la dynamique de la végétation en lien avec la chronologie des dépôts de molécules organiques dans les spéléothèmes (Baker et al., 1996; Quiers et al., 2015).

2.1. Principe de fluorescence

La luminescence correspond à l'émission d'un rayonnement électromagnétique d'origine non thermique après l'exposition à une excitation lumineuse, il s'oppose ainsi à l'incandescence. Au sein de la luminescence, la phosphorescence et la fluorescence peuvent être distinguées en fonction du chemin de désexcitation suivi (Figure 4-4). La fluorescence est un phénomène lumineux qui résulte de l'émission très rapide d'un photon à la suite d'une excitation lumineuse. L'absorption d'un photon par une molécule entraîne une transition électronique des électrons mis en jeu dans les liaisons moléculaires faisant passer la molécule d'un état fondamental stable (S_0) à un état excité (S_1). Le phénomène de fluorescence correspond à l'émission d'un photon due à la relaxation vibrationnelle de l'état excité (S_1) vers l'état fondamental (S_0). Lors de la collision, une partie de l'énergie vibrationnelle de l'électron excité est perdue. Cela induit alors un décalage entre la longueur d'onde du photon absorbé et celle du photon émis. Ce décalage entre longueur d'onde d'excitation et longueur d'onde d'émission est appelé décalage de Stokes (Lakowicz, 1999). Ce dernier est caractéristique pour chaque molécule ou groupe moléculaire considéré puisqu'il dépend de leur taille et de leur structure. Ces molécules capables d'absorber et de réémettre l'énergie de photon responsables de la fluorescence sont appelées fluorophores.

Il existe plusieurs types de fluorescence en fonction de la source d'énergie à l'origine de l'excitation. Seule la fluorescence sous excitation par rayons Ultra-Violets (UV) sera considérée dans ce travail.

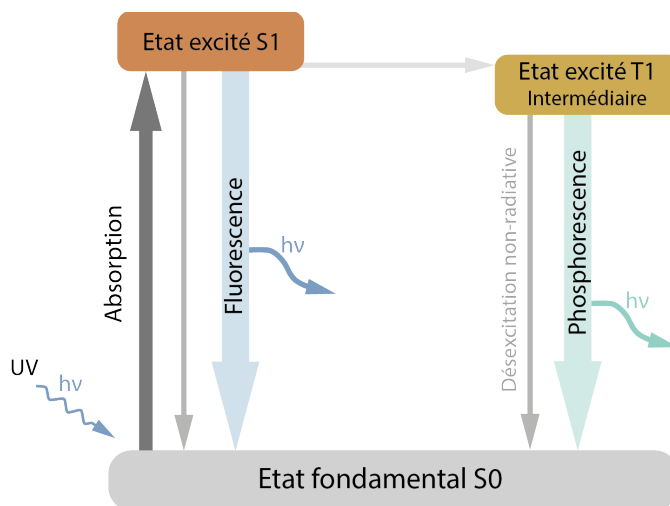


Figure 4-4. Diagramme énergétique simplifiée de Perrin-Jablonski illustrant les changements d'état électronique d'une molécule à l'origine des processus de fluorescence et de phosphorescence.

2.2. La fluorescence de la matière organique

Certaines molécules de la MO naturelle ou anthropique (e.g. HAP) présentent des propriétés de fluorescence (Figure 4-3). Ces molécules sont principalement constituées de composés aromatiques conjugués avec des groupes fonctionnels polaires (Baker et al., 2014). La fluorescence de la matière organique est étudiée depuis de nombreuses années

(e.g. Levesque, 1972) pour caractériser et quantifier les substances humiques des sols (e.g. Senesi et al., 1991) et la MOD dans les eaux en environnement marin ou continental (e.g. Birdwell and Engel, 2010; Coble, 1996; Hudson et al., 2007; Mounier et al., 1999; Parlanti et al., 2000). Selon le type de matière organique la fluorescence est caractérisée par des domaines de fluorescence spécifiques correspondant à un couple de longueurs d'ondes d'excitation/émission. Les études menées par la communauté de la fluorescence de la matière organique aquatique se base essentiellement sur le travail pionnier de Coble (1996) et sa dénomination des pics de fluorescence (Tableau 4-1).

Généralement, le signal de fluorescence est dominé par une émission de fluorescence comprise entre 360 et 500 nm correspondant à des molécules (biopolymères) plus ou moins aromatiques associées, dans l'ancienne nomenclature des MO, aux « substances humiques » (acides humiques et fulviques) (Blyth et al., 2016). Une fluorescence est également émise à des longueurs d'onde UV plus courtes (300-350 nm) par les MO de faibles poids moléculaires communément associées à l'activité microbienne (acides-aminés type tyrosine ou tryptophane) (Hudson et al., 2008).

En solution, l'intensité de fluorescence est généralement considérée comme proportionnelle à la concentration en fluorophore. L'étude de la fluorescence apporte ainsi des indications quant à la quantité de MO et sa composition. De manière générale, les MO ayant une longueur d'onde d'émission plus faible sont plus hydrophiles et moins aromatiques (Gabor et al., 2014; Ishii and Boyer, 2012). Toutefois, les photons absorbés ne sont pas systématiquement réémis, ce qui conduit à des désexcitations non radiatives (Figure 4-4). Cette compétition entre les phénomènes radiatifs et non radiatifs est mesurée par le rendement quantique de fluorescence ou efficacité de fluorescence (i.e. rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés) et dépend, notamment, des molécules présentes dans l'échantillon.

Nom du pic	λ_{Ex} (nm)	λ_{Em} (nm)	Origine	Références
B	270-280	300-315	Composés de type protéique (PL), acides aminés type Tyrosine, produits microbiens.	Coble, 1996 Parlanti et al., 2000
T	270-280	345-360	Composés de type protéique (PL), acides aminés type Triptophane, produits microbiens, associé à la dégradation microbienne de la matière organique.	Coble, 1996 Parlanti et al., 2000 Baker et al., 2008
A	240-260	380-460	Substances humiques (HL)	Coble, 1996
C	320-360	420-500		Birdwell and Engel, 2010
M	290-312	370-420	Substances humiques marines, également associé à des apports anthropiques dans les eaux naturelles, ou précurseurs du pic C (e.g. polyphénol).	Coble, 1996 Stedmon and Markager, 2005 Burdige et al., 2004

Tableau 4-1. Synthèse des différents fluorophores identifiés dans la MOD des eaux naturelles.

2.3. La spectroscopie de fluorescence UV

La spectroscopie est une technique qui permet d'obtenir des informations moléculaires et structurales à partir de l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. Les capteurs spectroscopiques peuvent utiliser différentes gammes du spectre électromagnétique (ultraviolet, visible, infrarouge, rayons X). Les différentes gammes spectrales sont définies en fonction des modes d'interaction entre les rayonnements et la matière (éléments, liaisons chimiques, groupements fonctionnels). Parmi les différents domaines spectraux, les ultraviolets excitent les électrons de valence (externes) des atomes ou molécules pour les transitions des états électroniques, on parle de spectroscopie électronique. Deux méthodes principales existent dans cette gamme, la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie de fluorescence UV-visible. Ces deux méthodes sont complémentaires. En effet, la spectroscopie UV-visible se concentre sur les transitions entre l'état fondamental et l'état excité (Figure 4-4) en mesurant l'absorbance de l'énergie lumineuse par l'échantillon. A l'inverse, la spectroscopie de fluorescence UV-visible s'intéresse à la désexcitation radiative entre l'état excité et l'état fondamental, en mesurant l'intensité de fluorescence émise par l'échantillon. La différence entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission de fluorescence permet notamment d'évaluer la part des désexcitations non radiatives et d'estimer l'efficacité de fluorescence. Toutefois, la technique de spectroscopie d'absorption doit être réalisée sur un échantillon transparent et n'est donc pas adaptée aux spéléothèmes.

La mesure du signal de fluorescence peut être réalisée en phase liquide (LPF) et en phase solide (SPF). Bien que la mesure en phase liquide soit la plus répandue, notamment pour l'analyse des eaux naturelles, elle est peu adaptée aux spéléothèmes. En effet, cette méthode destructive nécessite de dissoudre la matrice carbonatée à l'acide chlorhydrique ce qui peut causer des effets de floculation des molécules organiques liés au pH acide de la solution. De plus, suivant les concentrations en MO dans le spéléothème, cette méthode peut nécessiter de grandes quantités d'échantillon limitant ainsi le pas d'échantillonnage (résolution) (Quiers et al., 2015). Pour ces raisons, la spectroscopie de fluorescence UV en phase solide a été développée pour l'étude de la MO dans les spéléothèmes (Baker et al., 1996; Perrette et al., 2000; Quiers et al., 2015; Shopov et al., 1994; White, 1997).

En SPF, deux méthodes d'acquisition sont couramment utilisées : la mesure de fluorescence en continue (ou stationnaire) et la mesure des déclins de fluorescence (ou fluorescence résolue en temps).

- Mesure de fluorescence en mode stationnaire

Cette méthode permet de mesurer l'intensité de fluorescence pour une excitation fixe ou multiple à travers l'acquisition d'un spectre d'émission. Il est alors possible de réaliser un

transect ou une cartographie de l'intensité de fluorescence au sein de l'échantillon. Cela permet de caractériser des variations de matière organique semi-quantitative et qualitative vis-à-vis de leur taille moléculaire (Quiers et al., 2015). En effet, l'intensité de fluorescence permet de retracer les variations de la quantité relative de MO tandis que les changements de type de molécules ou de sources sont révélés par les variations de la longueur d'onde d'émission à l'intensité maximale ; un décalage vers des longueurs d'onde plus grandes, « red-shift », traduisant des molécules de poids moléculaires plus importants ou plus aromatiques. À l'inverse, un « blue-shift » (décalage vers des longueurs d'onde plus faibles), signifie que la proportion de molécules de plus petites tailles est plus importante (Baker et al., 2008b; Perrette et al., 2005).

Toutefois, plusieurs paramètres peuvent influencer le signal de fluorescence. En effet, certains solvants ou l'interaction (contact ou complexation) avec certaines molécules (métaux par exemple) vont augmenter la désexcitation non-radiative (par collision, blocage des sites de fluorescence) diminuant ainsi le rendement quantique du composé. Ce phénomène, appelé « quenching », a pour conséquence une décroissance du signal de fluorescence (Hartland et al., 2010). En solution, le pH peut également avoir un impact sur la fluorescence. Celui-ci peut entraîner des variations de conformation et une précipitation des molécules organiques. Le signal de fluorescence peut également augmenter de 10 % dans une gamme de pH compris entre 5 et 7 (Hudson et al., 2007). Quiers (2015) considère toutefois les variations induites par un changement de pH comme négligeables au regard de la variabilité importante du signal de MO. La température peut également jouer un rôle dans la variation du signal de fluorescence (Hudson et al., 2007).

Bien que l'influence de ces paramètres en phase solide reste limitée (Quiers, 2015), la matrice solide peut, elle aussi, influencer la mesure de fluorescence. Celle-ci peut, par exemple, agir comme une protection ou barrière pour les fluorophores, les rendant inaccessibles (Muller et al., 2011). Un effet de « quenching » lié à la quantité importante de matériel organique peut également avoir lieu ainsi qu'un effet de filtre interne dû à la présence de chromophores hautement absorbants (Ammari et al., 2014; Muller et al., 2011). Ces facteurs sont, toutefois, peu impactant dans le cas des spéléothèmes qui présentent généralement de faibles concentrations en MO et une structure cristalline claire et peu absorbante (Quiers, 2015). En outre, la rigidification des structures moléculaires peut conduire à une exaltation de la fluorescence (Mizobe et al., 2006) qui se manifeste généralement dans les spéléothèmes par une intensité de fluorescence plus importante en phase solide qu'en phase liquide.

Les caractéristiques physiques de la matrice cristalline comme sa densité optique (liée à la cristallinité de l'échantillon) peuvent également entraîner une modification de la réflectance et de la diffusion au sein de l'échantillon (Figure 4-5). Cela peut provoquer une variation du signal de fluorescence sans qu'il n'y ait nécessairement de variation de la quantité ou de la qualité de la MO. En présence d'une matrice cristalline constante le

long de l'échantillon, le signal n'est pas affecté par cet effet de matrice. Dans le cas contraire, la variation de l'intensité de fluorescence ne peut pas être utilisée comme une variation de la quantité de MO. Pour cela, une correction doit être apportée : mesure de réflectance ou calibration du signal par des mesures de fluorescence liquide par exemple (Quiers et al., 2015).

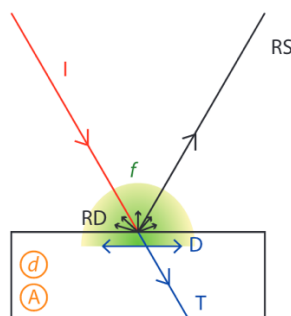


Figure 4-5. Phénomènes optiques survenant lors de la fluorescence en phase solide d'une matrice caractérisée par une densité optique (d) et une absorbance (A). I : le rayon incident; T : le rayon transmis; D : la diffusion; RS : la réflexion spéculaire; RD : la réflexion diffuse; f : la fluorescence (d'après Quiers, 2015).

- Mesure de fluorescence résolue en temps

Cette méthode permet d'observer le déclin de fluorescence et ainsi déterminer le temps de relaxation de la fluorescence (ou temps de vie de fluorescence), importante pour caractériser les fluorophores. Cet outil complémentaire et rapide permet de caractériser une molécule autrement que par ses seuls spectres d'excitation et d'émission (Kumke et al., 1998; Lochmueller and Saavedra, 1986). Deux techniques permettent de mesurer les déclins de fluorescence : la modulation d'amplitude via une source lumineuse variant de façon sinusoïdale et la technique par source impulsionnelle qui a été utilisée dans ce travail. Cette technique pourrait notamment permettre de distinguer les HAP présents dans le spéléothème de la matière organique globale. A ce jour aucune étude n'a été réalisée sur les déclins de fluorescence dans les spéléothèmes. Généralement, les substances humiques présentent des temps de déclins moyens < 5 ns (Tadini et al., 2022) et une grande partie (> 60 %) serait même < 1 ns (Chen et al., 1994). A l'inverse, les HAP présentent de manière générale des temps de déclins largement supérieurs aux substances humiques (Tableau 4-2).

Substance	Gamme de longueurs d'onde d'émission (nm)	Temps de décroissance (ns)	Références
<i>Naphtalène</i>	320–350	31 -37	[1],[2]
<i>Acénaphène</i>	320–370	20-27	[1],[2]
<i>Fluorène</i>	300-340	3-8	[1],[2]
<i>Phénanthrène</i>	340–420	33-41	[1],[2]
<i>Anthracène</i>	370-455	4-5	[1]
<i>Fluoranthène</i>	400–550	31-33	[1],[2]
<i>Pyrrène</i>	360–440	118-140	[1],[2]
<i>Benzo[a]anthracène</i>	375-460	26-28	[1]
<i>Chrysène</i>	330-410	25-26	[1]
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	380-540	31-33	[1]
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	400-500	9-10	[1],[2]
<i>Benzo[a]pyrrène</i>	400–460	24-30	[1],[2]
<i>Benzo[g,h,i]perylene</i>		4-9	[2]

[1] Karlitschek et al. (1998); [2] Selli et al. (2004)

Tableau 4-2. Synthèses des temps de déclin de fluorescence identifiés pour les HAP dans l'eau.

3. Analyses en carbone organique

Parmi les autres techniques d'analyses de la MO, la détermination en Carbone Organique Total (COT) est une technique également largement utilisée. Dans un échantillon naturel, le dosage du carbone organique (CO) est le moyen le plus efficace pour quantifier la MO puisque celui-ci représente environ la moitié de la masse de la matière organique (Van Bemmelen, 1890; Waksman and Stevens, 1930).

Le Carbone Total (TC) correspond à la fois au carbone organique et au Carbone Inorganique (IC) (Nelson and Sommers, 1996). Le carbone inorganique se trouve en grande partie dans les minéraux carbonatés tandis que le carbone organique provient de la décomposition des végétaux. Les notions de COT et de Carbone Organique Dissous (COD) (Figure 4-3) font partie des principaux paramètres analytiques retenus pour apprécier l'évolution de la matrice organique des eaux naturelles et ainsi définir leur qualité ou leur degré de pollution. Le COD englobe l'ensemble de la matière organique dissoute présente dans les eaux.

Le TC est transformé en CO₂ par photo-oxydation, oxydation catalytique, thermochimique, photochimique, électrolytique ou par combustion à haute température. Sa teneur est ensuite déterminée par conductivité ou par un détecteur infrarouge non-dispersif. En acidifiant l'échantillon et en le purgeant avec de l'azote ou de l'hélium, le carbone inorganique est éliminé, ne laissant que le Carbone Organique Non-Purgeable (NPOC).

PARTIE 2 - MATERIEL ET METHODE

Chapitre 5 - Dosage des HAP

1. Les méthodes de dosage des HAP

Il existe de nombreuses méthodes de dosage des HAP suivant la matrice considérée. Les principales difficultés proviennent à la fois de leurs propriétés physico-chimiques, telles que leur photosensibilité, leur volatilité, ou leur forte capacité d'adsorption, mais aussi de la complexité de la matrice dans laquelle ils sont présents et, parfois de leurs faibles concentrations.

Pour ces raisons, il est nécessaire d'utiliser des matériaux « inertes » tels que le verre, l'aluminium ou l'acier inoxydable (et non des plastiques) pour limiter l'adsorption des HAP (Purcaro et al., 2013). Il est également indispensable d'extraire les HAP de leur matrice environnementale à l'aide d'un solvant organique apolaire (généralement de l'hexane, heptane ou dichlorométhane), puis de purifier la solution obtenue. Les techniques d'extraction les plus utilisées sont :

- (i) l'extraction au Soxhlet, technique et dispositif spécifiques développés par Franz von Soxhlet en 1879, permettant plusieurs cycles de co-volatilisation du solvant et des composés d'intérêt contenus dans l'échantillon, placé dans une chambre d'extraction, suivie de leur condensation. A chaque cycle, le solvant se concentre en HAP. Cette méthode est adaptée aux échantillons solides tels que des sols ou des sédiments. Elle a l'avantage d'être simple mais dure généralement plusieurs heures et nécessite un volume important de solvant (Helaleh et al., 2005; Hollender et al., 2003) ;
- (ii) l'extraction liquide-liquide, consiste à mettre en contact l'échantillon liquide, généralement de l'eau, avec un solvant organique apolaire dans une ampoule à décanter, agiter plusieurs minutes et récupérer l'extrait organique. Cette méthode est normalisée pour l'analyse des HAP dans les eaux naturelles (norme ISO 17993:2002). La principale difficulté de cette méthode est la formation d'émulsion, pouvant entraîner la perte des analytes, lorsque l'échantillon contient une forte concentration de substances organiques amphiphiles (telles que les substances humiques) ;
- (iii) l'extraction solide-liquide, consiste à mettre en contact un échantillon solide avec un solvant organique, à agiter mécaniquement (par cavitation hydrodynamique ou ultrasonore) puis à centrifuger pour séparer la phase solide de l'extrait organique. Cette méthode est souvent utilisée dans le cadre de l'analyse des HAP dans les sédiments ou les sols (e.g. Marchal et al., 2023) ;
- (iv) l'extraction accélérée par solvant sous pression (ASE) est une technique d'extraction solide-liquide utilisant des solvants organiques ou aqueux à des températures élevées (50-200 °C) et pressions élevées (3,5 à 20 x10⁶

Pa) via une cellule à extraction en acier inoxydable. L'augmentation de la température permet d'améliorer la solubilité et le transfert des analytes dans le solvant tandis que l'augmentation de la pression permet de conserver le solvant à l'état liquide et de favoriser sa pénétration dans la matrice solide.

D'autres techniques d'extraction peuvent également être employées telles que l'extraction en phase solide (SPE) et ses variantes avec support d'extraction miniaturisé ou encore l'extraction par fluide supercritique (SFE).

Les quantités de HAP dans la matrice analysée étant souvent faibles, il est indispensable de procéder à une étape de concentration de l'extrait organique par évaporation du solvant sous un courant d'azote (évitant l'oxydation des HAP par l'oxygène de l'air) ou dans un évaporateur rotatif. Une étape de purification peut aussi être réalisée pour éliminer de l'extrait organique les composés indésirables qui peuvent perturber l'analyse ultérieure.

Après cette phase d'extraction (et de purification éventuelle), les HAP sont quantifiés après séparation des différents congénères. Deux types d'instruments sont utilisés :

- (i) la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplée à l'absorptiométrie dans l'ultraviolet (UV), utilisant de nos jours un détecteur à barrette de diodes (DAD), à la fluorimétrie (Fluo) ou à la spectrométrie de masse (MS). Ces instruments sont souvent nommés respectivement HPLC-UV, HPLC-Fluo et LC-MS ;
- (ii) la chromatographie en phase gazeuse (GC) associée à la spectrométrie de masse (MS) ou à la détection par ionisation de flamme (FID).

En raison de leur coût et de leurs performances, les dispositifs les plus fréquemment utilisés dans les méthodes d'analyse en routine des HAP sont : HPLC-Fluo, HPLC-UV et GC-MS. L'HPLC-Fluo permet toutefois d'atteindre des limites de détection plus faibles que la GC-MS (Denis et al., 2012).

2. Méthode de dosage dans les dépôts de carbonates secondaires

A ce jour, seulement deux méthodes de dosage des HAP dans les spéléothèmes ont été publiées. Perrette et al. ont publié un premier protocole en 2008, qui a été optimisé par Argiriadis et al. (2019), pour quantifier les HAP à l'état d'ultra-traces dans des spéléothèmes de grottes.

Une méthode de dosage des HAP dans les dépôts de carbonates secondaires a donc été développée dans le cadre de cette thèse, en s'appuyant sur le protocole décrit par Argiriadis et al. (2019). Il se décompose en 5 étapes :

- (i) L'échantillonnage du dépôt carbonaté
- (ii) La dissolution de la matrice cristalline
- (iii) L'extraction des HAP
- (iv) La re-concentration des HAP extraits
- (v) L'analyse par HPLC-Fluo

En raison des faibles quantités d'échantillon disponible, la méthode a été optimisée pour permettre la quantification des HAP contenus dans 1 g de calcite. Le protocole est détaillé dans l'[Annexe 1](#).

Toutes les expérimentations ont été réalisées sous hotte aspirante, les outils et la verrerie ont été lavés dans un bain de détergent (RBS T 105) chaud durant 2 h, rincés à l'eau chaude, trempés dans un bain d'acide nitrique (Carlo Erba 65 % for analysis) durant 2 h, et enfin rincés à l'eau osmosée (système Suez Purite HP).

2.1. Échantillonnage

Malgré l'apparence souvent compacte de la calcite des spéléothèmes, [Wynn and Brocks \(2014\)](#) ont mis en évidence une porosité avec des possibilités de contamination de la matrice solide en profondeur lors de l'échantillonnage, du transport, ou de la conservation.

[Perrette et al. \(2008\)](#) avaient découpé les stalagmites à l'aide d'une micro-scie puis décontaminé la surface par dissolution de la calcite avec HCL 2M avant de les broyer dans un broyeur à billes standard (30 min, 80 rpm) pour obtenir 1,5 g de poudre de grain moyen d'environ 1 μm . [Argiriadis et al. \(2019\)](#) ont décontaminé la surface du spéléothème par 3 lavages au n-hexane suivis de 3 lavages au dichlorométhane (Honeywell, Chromasolv for HPLC) en bac à ultrasons avant d'échantillonner 1 g de solide à l'aide d'une scie manuelle (Dremel).

Dans ce travail, les échantillons ont été stockés dans une feuille de papier aluminium pour minimiser la contamination extérieure durant le transport et le stockage. Des morceaux de calcite d'environ 1 g ont ensuite été découpés à l'aide d'une scie à fil (B.E.A PV cropper/ fils Escil) permettant de limiter la perte de matière. Chaque morceau de calcite a ensuite été pesé précisément (balance Mettler Toledo, New Classic ML, précision 10^{-4} g) puis placé dans un ballon en verre borosilicaté de 50 mL avec 3 mL de dichlorométhane (Honeywell, Chromasolv for HPLC). Les ballons ont été immergés dans un bac à ultrasons (Advantage Lab) durant 3 min à une fréquence de 50-60 kHz, une puissance de 1000 W et une température de 20 °C de manière à désorber les HAP liés à la calcite. Ce processus a été répété 3 fois.

2.2. Dissolution de la matrice cristalline

Le morceau de calcite est introduit dans un tube en verre de 60 mL et dopé avec 10 μL de solution à $1000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ contenant 3 HAP deutérés (acénaphthène D10, anthracène D10 et benzo[a]anthracène D12 ; AccuStandard Certified Reference Materials) avant l'ajout de 15 mL de dichlorométhane (Honeywell, Chromasolv for HPLC) et 5 mL d'eau UHQ (Maxima USF Elga, $18.2 \text{ M}\Omega$). L'ajout d'eau permet de limiter la volatilisation de certains analytes en réduisant le choc de la réaction avec l'acide chlorhydrique. Le tube est fermé avec un bouchon muni d'un septum. 10 mL d'acide chlorhydrique (Carlo Erba, 34–37 % RS Superpure for trace analysis) sont alors injectés à travers le septum à l'aide d'une seringue en verre pour dissoudre la calcite en évitant les pertes de HAP par volatilisation. Les HAP volatilisés lors de la réaction exothermique carbonate-acide chlorhydrique se dissolvent dans la phase organique liquide.

Les échantillons ont été agités à la main jusqu'à dissolution complète pour éviter la formation d'une émulsion très fine et compacte entre la phase aqueuse acide et la phase organique se produisant sous agitation au vortex. Un bain à ultra-sons (Ultrasonic Cleaner, 30 W, 50-60 Hz) a également été utilisé pour accélérer la dissolution finale et faciliter la séparation des deux phases.

Certaines études préconisent le nettoyage de l'acide chlorhydrique (HCl) par un solvant organique tel que le dichlorométhane pour prévenir d'une éventuelle contamination organique (Argiriadis et al., 2019; Blyth et al., 2008). L'utilisation d'HCl de qualité RS Superpure pour analyses de traces permet d'éviter cette étape préliminaire de nettoyage (Figure 5-1) entraînant un gain de temps et une diminution de la consommation en dichlorométhane.

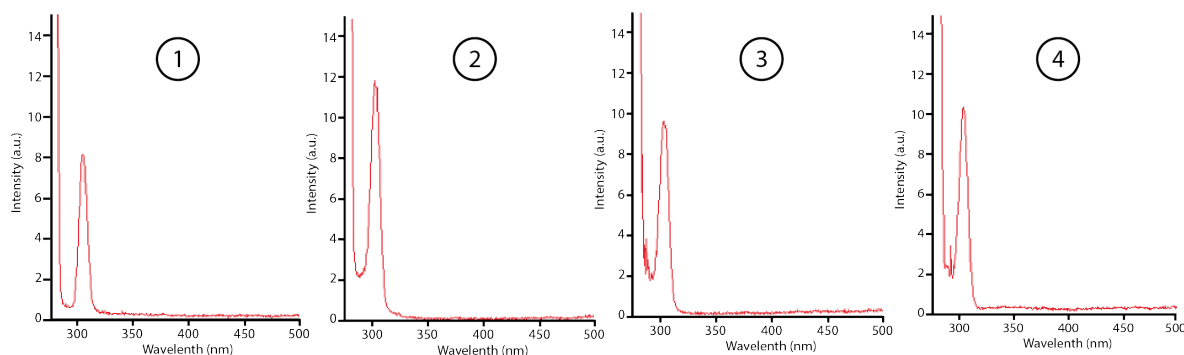


Figure 5-1. Résultats de fluorescence UV sur : 1) eau UHQ ; 2) HCl 34-37% Rs Superpure ; 3) Après 1 nettoyage ; 4) Après 3 nettoyages. Mesures réalisées sur un spectrofluorimètre (Varian Cary Eclipse) à la longueur d'onde d'excitation 275 nm.

L'utilisation d'HCl de qualité inférieure, pouvant présenter des impuretés, peut entraîner une contamination (Figure 5-2) qui même après plusieurs lavages (60 mL d'HCl et 20 mL de dichlorométhane dans une ampoule à décanter agités pendant 5 min) ne permet pas atteindre la qualité de l'HCl RS Superpure.

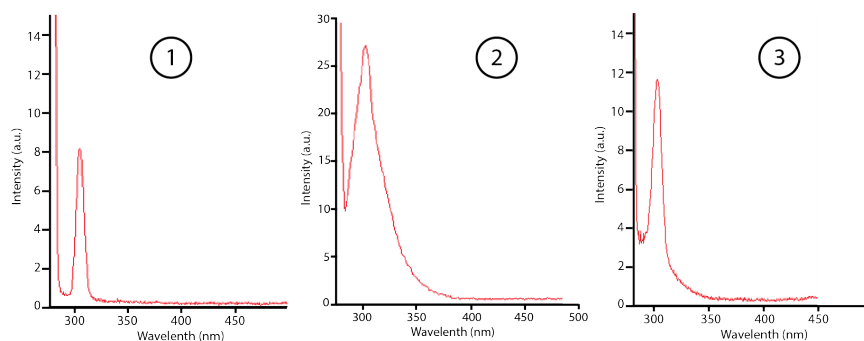


Figure 5-2. Résultats de fluorescence UV sur : 1) eau UHQ; 2) HCl sans nettoyage; 3) Après 4 nettoyages. Mesures réalisées sur un spectrofluorimètre (Varian Cary Eclipse) à la longueur d'onde d'excitation 275 nm.

2.3. Extraction

Pour extraire les HAP de la phase aqueuse acide, trois extractions liquide-liquide de 5 mL chacune sont réalisées à l'aide d'une pipette automatique. Entre chaque extraction, 5 mL de dichlorométhane sont ajoutés et le tube est agité manuellement. Une pincée de Na_2SO_4 (Honeywell ACS reagent) a été ajoutée aux 15 mL d'extrait final pour sécher la phase organique.

Bien que l'utilisation de tubes en verre ambré soit préconisée pour limiter la photodégradation des HAP, des tubes en verre transparent ont été utilisés de manière à faciliter la visibilité des opérations lors de l'extraction.

2.4. Concentration des extraits

L'extrait organique a ensuite été transféré dans un tube Zymark et placé dans un évaporateur automatisé (TurboVap II, Caliper Life Sciences) sous flux d'azote à 40 °C pour concentrer les HAP dans un volume final de dichlorométhane de ~ 1 mL. Pour éliminer toute particule avant l'analyse HPLC-Fluo, une filtration à 0,22 μm a été réalisée sur filtre PTFE à usage unique (ADL-Revol-Multilabo) puis l'extrait filtré a été transféré dans un vial de 8 mL. Pour minimiser la perte des analytes, les parois du tube ont été rincées au dichlorométhane à l'aide d'une pipette pasteur et le volume récupéré. Un volume de 100 μL de diméthylsulfoxyde (DMSO, Thermo Scientific, qualité LC-MS) est ajouté avant évaporation sous un léger flux d'azote jusqu'à atteindre ce volume de 100 μL , limitant les pertes des HAP les plus volatils par évaporation à

sec du dichlorométhane. L'extrait concentré est ensuite repris par 100 μL de méthanol (Honeywell, Chromasolv for HPLC).

2.5. Analyse par HPLC-Fluo

Contrairement à [Argiriadis et al. \(2019\)](#), compte-tenu des faibles concentrations en HAP attendues, il a été choisi de quantifier les analytes par HPLC-Fluo.

Deux instruments ont été utilisés : une chaîne HPLC Merck (AS-2000A) a d'abord été utilisée pour la phase de développement du protocole. Cette dernière étant tombée en panne, les échantillons ont été mesurés sur une HPLC Perkin Elmer (série 200) couplée à un détecteur de fluorescence (PE série 200a).

Pour chaque échantillon, 100 μL d'extrait concentré ont été transférés dans un insert de 200 μL avec bouchon fendu puis placés dans le passeur automatique d'échantillons. La séparation chromatographique a été réalisée sur une colonne C18 Macherey Nagel (EC 4/3 nucleosil 100-5 C18 PAHs) munie d'une pré-colonne en phase C18 (EC 250/4.6 nucleosil 100-5 C18 PAHs) placées dans un four réglé à 40 °C. La phase mobile était un mélange méthanol/eau. L'élution des HAP a été réalisée pendant 62 min en suivant le programme détaillé en [Tableau 5-1](#).

Temps [min]	Débit [ml.min ⁻¹]	CH ₃ OH [%]	H ₂ O [%]
2	1	80	20
15	1	83	17
5	1	90	10
19	1	100	0
15	1,6	100	0
5	1	80	20

Tableau 5-1. Programme d'élution des HAP + HAP-deutérés

Les HAP ont été détectés en utilisant un programme de 9 paires de longueur d'onde d'excitation et d'émission adaptées à la sensibilité de chaque HAP ([Tableau 5-2](#)).

Temps [min]	Longueur d'onde d'excitation [nm]	Longueur d'onde d'émission [nm]	HAP détecté
0	225	320	N, Ace, Flu (+ Ace-d)
11,5	250	362	Phe
14	244	400	Ant (+ Ant-d)
17	286	460	Fla
20	333	382	Pyr
26	265	380	BaA, Chr (BaA-d)
33	261	415	BbF
36,6	296	405	BkF, BaP, BghiP, DBahA
47,6	300	500	IP

Tableau 5-2. Programme de détection de fluorescence des HAP

Les données ont été collectées et analysées en utilisant le logiciel commercial HPLC Manager D-6000 v.5.

La quantification a été effectuée par la méthode de calibration externe à partir de 6 étalons (concentrations comprises entre 1 et 80 ng.g⁻¹ ou 1 et 25 ng.g⁻¹ en fonction de la concentration des échantillons) issus d'un mélange entre une solution certifiée de 16 HAP (EPA 610, 100 µg.mL⁻¹) ainsi que trois solutions certifiées (AccuStandard) pour chacun des HAP deutérés (acénaphthène D10 500 µg.mL⁻¹, anthracène D10 200 µg.mL⁻¹, benzo[a]anthracène D12 200 µg.mL⁻¹).

2.6. Schéma du protocole final

Les étapes décrites précédemment sont synthétisées et illustrées en [Figure 5-3](#) ci-après.

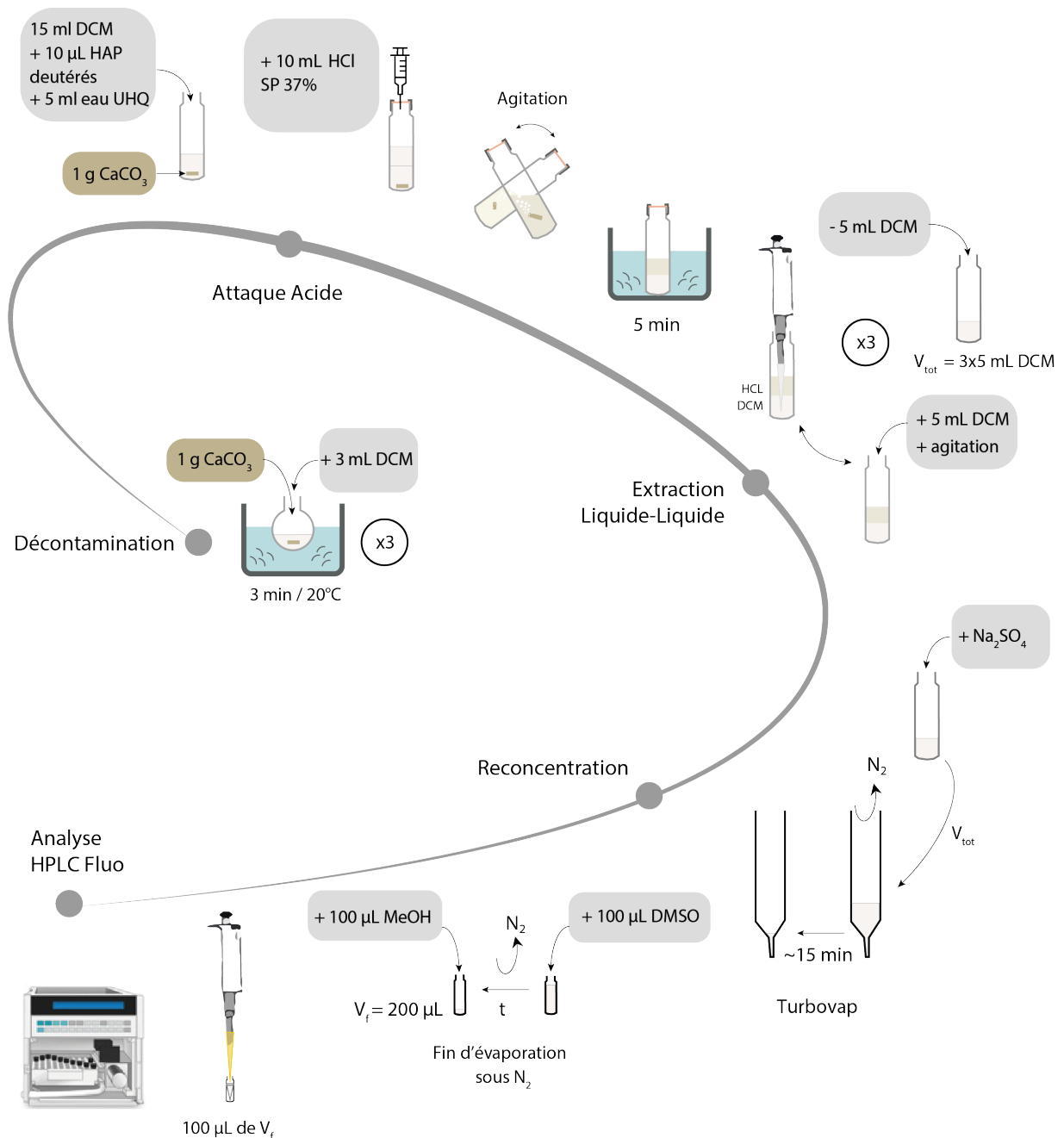


Figure 5-3. Illustration du protocole défini pour les dépôts de carbonates secondaires

3.. Qualité de la procédure

Avant d'appliquer le protocole sur les dépôts de carbonates secondaires, la qualité de la procédure a été évaluée à partir de plusieurs séries de blancs. De plus, la répétabilité de la méthode a été estimée à partir des concentrations en HAP deuterés (acénaphène D10, anthracène D10, benzo[a]anthracène D12) présents dans les blancs (Figure 5-3).

3.1. Limites de détection et de quantification

Les limites de détection (limit of detection - LOD) et de quantification (limit of quantification - LOQ) ont été calculées pour chacune des HPLC utilisée en se basant sur la méthode des droites d'étalonnage avec respectivement trois et six fois l'écart-type tel que :

$$LOD = \frac{(\overline{b_{HAP}} + 3\sigma_b)}{\overline{a_{HAP}}} \qquad LOQ = \frac{(\overline{b_{HAP}} + 6\sigma_b)}{\overline{a_{HAP}}}$$

Avec $\overline{b_{HAP}}$ et $\overline{a_{HAP}}$ l'ordonnée à l'origine et la pente moyenne, σ_b l'écart-type des ordonnées à l'origine.

Les LOD et LOQ ont été calculées à partir de plusieurs séries d'étalon sur chacune des deux HPLC (Tableau 5-3). Les LOD et LOQ mesurées sur l'HPLC Perkin sont globalement inférieures à celle de l'HPLC Merck.

	HPLC Merck		HPLC Perkin	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
	[ng.mL ⁻¹]	[ng.mL ⁻¹]	[ng.mL ⁻¹]	[ng.mL ⁻¹]
Naphtalène	1,5	2,7	1,1	2,7
Acénaphène	1,6	2,5	0,5	1,3
Fluorène	1,0	1,6	1,6	3,1
Phenanthrène	1,8	4,0	0,3	0,4
Anthracène	1,6	2,8	1,3	2,6
Fluoranthène	0,9	2,2	0,5	0,9
Pyrène	1,6	3,1	0,7	1,1
Benzo[a]Anthracène	1,3	2,4	3,2	5,7
Chrysène	2,2	4,1	1,4	2,5
Benzo[b]Fluoranthène	1,2	2,5	1,3	1,5
Benzo[k]Fluoranthène	1,8	2,7	1,2	2,0
Benzo[a]Pyrène	1,8	3,2	1,9	3,7
Benzo[ghi]Pérylène	1,1	2,9	0,5	1,0
Dibenzo[ah]Anthracène	1,1	2,5	0,4	0,9
Indeno-Pyrène	2,0	4,2	2,1	4,0

Tableau 5-3. Limites de détection (LOD) et quantification (LOQ)

3.2. Blancs

Plusieurs séries de blancs ont été analysées de manière à évaluer la qualité de la procédure. Les concentrations moyennes en HAP de 20 blancs ont ainsi été calculées (Figure 5-4). Elles sont comprises entre $0,03 \pm 0,01 \text{ ng.mL}^{-1}$ et $4,65 \pm 1,00 \text{ ng.mL}^{-1}$. Les composés présentant les concentrations les plus importantes sont le naphtalène et le phénanthrène à hauteur de $4,65 \pm 1,00 \text{ ng.mL}^{-1}$ et $3,33 \pm 0,71 \text{ ng.mL}^{-1}$ respectivement. En dehors du naphtalène, toutes les concentrations sont inférieures aux limites de quantification. Les concentrations importantes en naphtalène proviennent certainement de pollutions atmosphériques car ce HAP est le plus volatile, elles doivent donc être considérées avec prudence. Ces résultats ont permis de confirmer la qualité de la procédure.

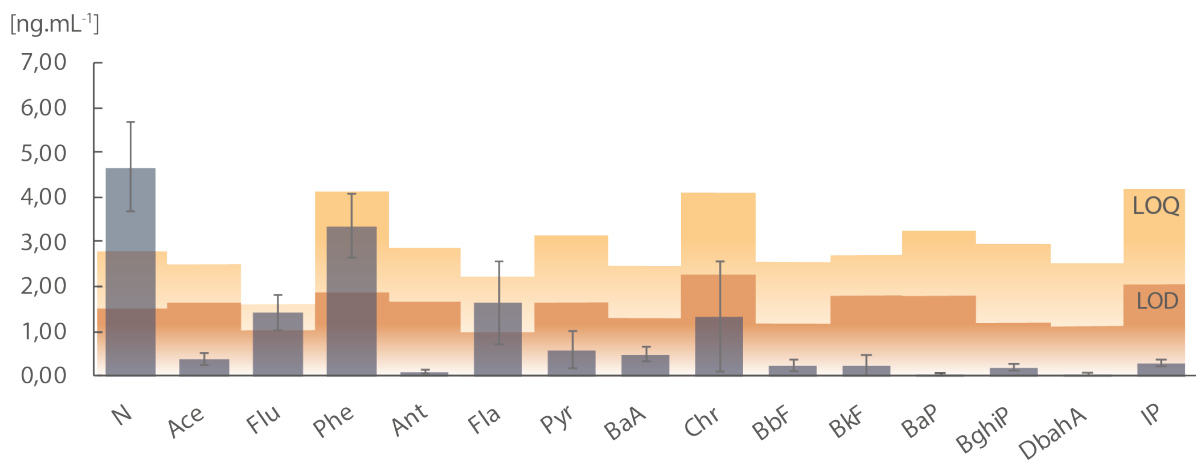


Figure 5-4. Moyennes des concentrations en HAP des 20 blancs (ng.mL^{-1}) et limites de détection (LOD) et quantification (LOQ).

Des blancs de contrôle ont également été réalisés pour chaque série d'échantillons de manière à détecter une éventuelle contamination. Les concentrations inférieures aux blancs ont alors été considérées comme nulle.

3.3. Répétabilité

La répétabilité de la procédure a été évaluée en dopant les échantillons avec une masse connue de 3 HAP deutérés (acénaphthène D10, anthracène D10, benzo[a]anthracène D12) (Figure 5-3).

Les coefficients de variation (CV) ont été calculés pour chacun des 3 HAP deutérés de plusieurs séries de blancs tel que :

$$CV = \frac{\sigma_{HAP}}{HAP} \times 100$$

Les CV ont permis de mettre en évidence une évolution de la dispersion relative au cours du temps (Figure 5-5). Les derniers essais (octobre et décembre 2021) ont montré des coefficients de variation relativement stables et $< 20\%$ ce qui a permis de valider la procédure et tester le protocole sur les échantillons de carbonates secondaires.

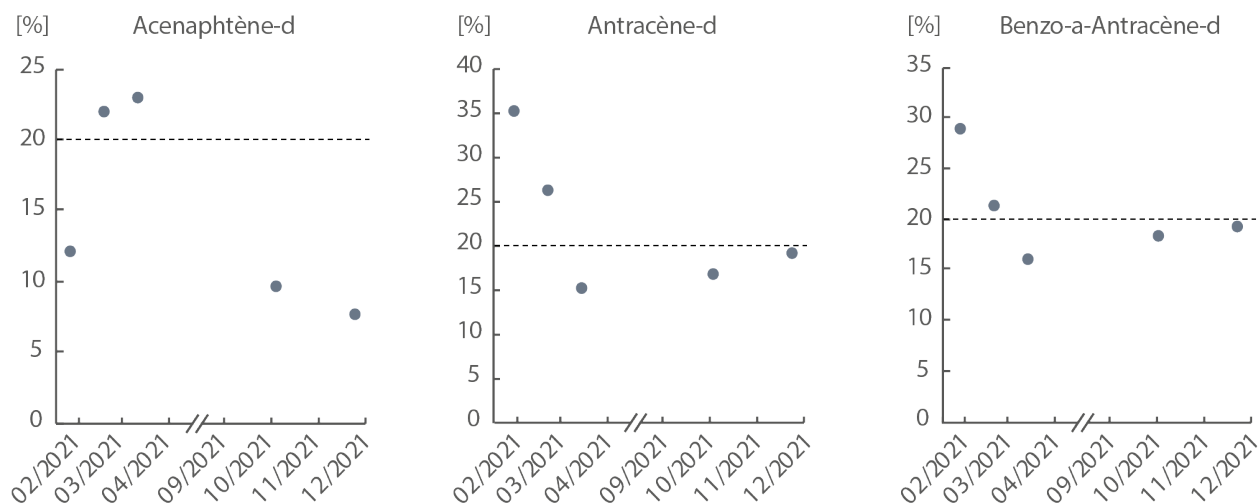


Figure 5-5. Évolution des coefficients de variation (%) au cours du temps.

4. Test du protocole sur un USCD

Un premier test du protocole a été réalisé sur BEL2 pour estimer les concentrations en HAP. Pour cela, au sein de l'USCD, deux unités stratigraphiques d'environ 2 mm d'épaisseur chacune ont été analysées. Pour chaque unité, 2 à 3 morceaux de 1 g ont été échantillonnés (Figure 5-6).

Les résultats ont montré dans la première unité stratigraphique, correspondant au sommet de l'échantillon, des concentrations supérieures aux limites de quantification (Figure 5-6). Toutefois, les concentrations dans la deuxième unité étaient inférieures aux limites de quantification excepté pour le naphthalène, le fluorène et le phénanthrène (Figure 5-6).

De plus, une variabilité parfois importante entre les échantillons d'une même unité stratigraphique a pu être constatée avec des CV compris entre 1 et 51 % pour le niveau 1 et entre 2 et 67 % pour le niveau 2. Cette variabilité latérale s'explique notamment par la non-homogénéité de l'échantillon. La variabilité cristalline n'intervenant pas dans le cas de BEL2 car sa cristallinité est homogène.

De manière à intégrer cette variabilité et à augmenter les concentrations en HAP, 3 g de CaCO_3 ont été utilisés au lieu de 1 g. Pour cela, 3 morceaux de calcite d'environ 1

g ont été prélevés pour chaque niveau stratigraphique analysé. Après l'étape de décontamination, chaque morceau a subi séparément la dissolution acide et l'extraction liquide-liquide telles que décrites en 2.2 et 2.3. Puis les 3 extraits ont été rassemblés dans un seul tube avant l'étape de re-concentration (2.4).

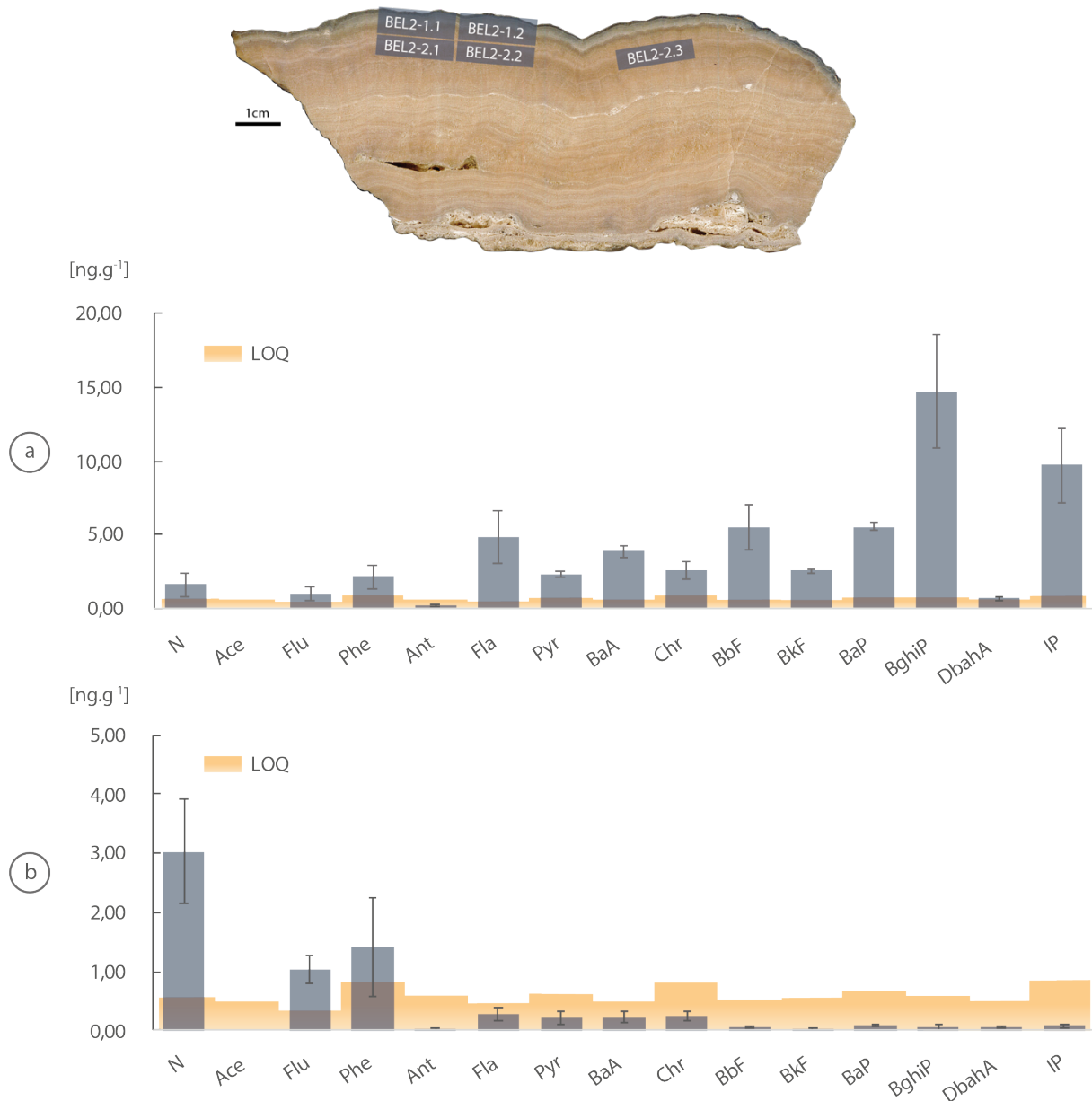


Figure 5-6. Localisation des prélèvements sur BEL2 et concentrations moyennes en HAP (ng.g^{-1}) pour a) le niveau 1 de Bel2 et b) le niveau 2, ainsi que les limites de quantification de chaque HAP en orange.

4.1. Rendements d'extraction

Des rendements ont été calculés sur la série de BEL2 à partir des concentrations des trois HAP deutérés (Tableau 5-4).

En moyenne, les rendements étaient supérieurs à 60 %. Le Benzo[a]Anthracène D12 présente les meilleurs rendements (84 % en moyenne) avec un CV de 14 %.

Les concentrations en HAP n'ont pas été corrigées des rendements en HAP deutérés, ces derniers n'étant : (i) pas inclus dans la matrice carbonatée ; (ii) que 3 pour 15 HAP ; (iii) pas complètement représentatifs des processus (e.g. volatilisation, partitionnement) qui peuvent affecter les HAP ayant des paramètres physico-chimiques proches mais pas strictement identiques.

En revanche, les rendements ont été pris en compte dans le calcul de l'incertitude. En effet, ne pouvant pas réaliser de répliques à partir d'un matériel standard de référence, ni dupliquer les échantillons à cause de la variabilité latérale inhérente à la matrice naturelle de l'USCD, les incertitudes ont été calculées à partir des concentrations en HAP deutérés.

	Ace-D10	Ant-D10	BaA-D12
BEL2-1	59	59	90
BEL2-2	61	56	88
BEL2-3	60	60	100
BEL2-4	69	68	89
BEL2-5	58	54	68
BEL2-6	46	44	69
BEL2-7	69	71	97
BEL2-8	86	77	108
BEL2-9	55	50	75
BEL2-10	53	51	76
BEL2-11	58	56	83
BEL2-12	67	53	70
BEL2-13	66	65	81
BEL2-14	49	48	84
BEL2-15	49	47	69
BEL2-16	90	76	82
BEL2-17	99	93	96
BEL2-18	68	71	92
Moyenne [%]	65	61	84
CV [%]	22	21	14

Tableau 5-4. Rendements obtenus pour chacun des trois HAP deutérés sur la série de BEL2.

4.2. Protocole modifié pour 3 g de CaCO_3 .

Le protocole pour 3 g de CaCO_3 est illustré ci-dessous par la figure 5-7.

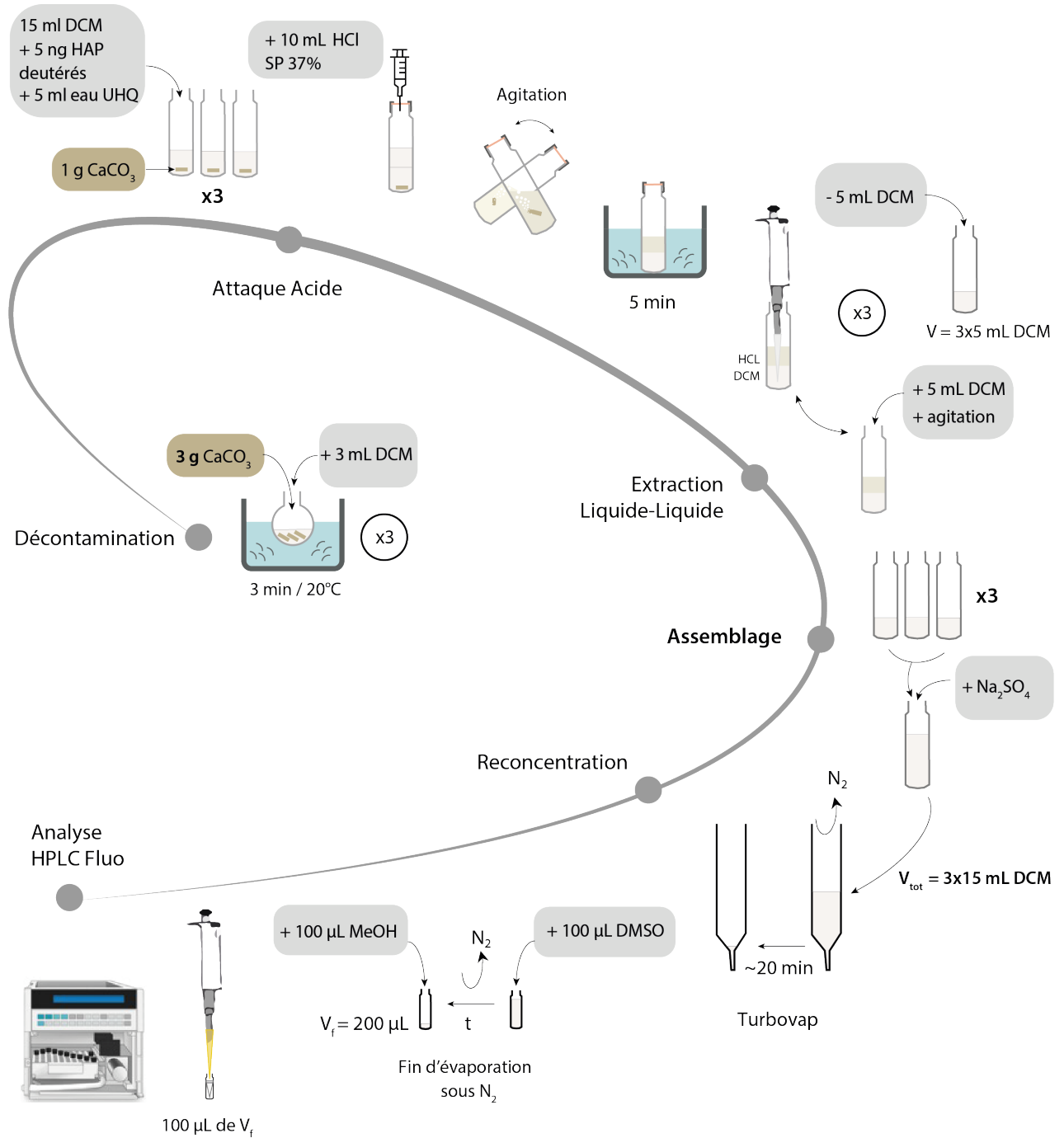


Figure 5-7. Illustration du protocole de dosage des HAP dans les dépôts de carbonates secondaires pour 3 g.

5. Méthode de dosage des HAP dans les sols et dans l'eau

Des échantillons de sols et d'eau ont également été analysés. Les méthodes d'extraction par solvant organique sont décrites ci-après. Comme pour les dépôts de carbonates secondaires, l'analyse des HAP a été réalisée sur HPLC (Perkin) à détecteur de fluorescence avec les mêmes paramètres d'analyse (2.5).

5.1. Dosage des HAP dans les sols

La méthode de dosage des HAP dans les sols se base sur celle décrite par [Marchal et al. \(2023\)](#).

Trois extractions solide-liquide ont été réalisées sur 5 g de sol avec 15 mL de mélange dichlorométhane/acétone (80 : 20) (Honeywell, Chromasolv for HPLC), un bain à ultrasons (3 min, 50-60 Hz, 1000 W) et une centrifugation pendant 10 min à 1600 tours/min pour séparer la phase solide du solvant. Les 45 mL de solvant ont ensuite été concentrés sous flux d'azote au TurboVap (Caliper Life Sciences) jusqu'à 1 mL en rinçant les parois du tube avec de l'heptane (Carlo Erba, for HPLC-Isocratic) au bout de 20 min. De la poudre de sulfate de sodium a été ajoutée afin d'éliminer l'eau résiduelle puis les échantillons ont été filtrés à 0.22 µm à l'aide de filtres PTFE (Adl-Revolution Multilabo).

L'évaporation sous pression réduite d'azote a été poursuivie jusqu'à un volume final de 100 µL après avoir ajouté 100 µL de diméthylsulfoxyde (Thermo Scientific, qualité LC-MS). Les échantillons ont alors été repris dans 1000 µL de méthanol (Honeywell, Chromasolv for HPLC), de nouveau filtrés à 0.22 µm et conservés au frais avant l'analyse. Les échantillons ont été dopés avant l'extraction avec 250 µL de solution contenant 100 ng.mL⁻¹ d'acenaphtene-d10, d'anthracène-d10 et de benzo[a]anthracène d-12 (AccuStandard Certified Reference Materials).

5.2. Dosage des HAP dans l'eau

La méthode de dosage des HAP (protocole en [Annexe 2](#)) dans l'eau repose sur la norme ISO 17993:2002. Elle consiste en une extraction liquide-liquide par deux fois dans une ampoule à décanter à partir de 1,3 L d'eau et 2x30 mL de dichlorométhane (Honeywell, Chromasolv for HPLC).

Après chaque agitation et décantation du mélange, la phase dichlorométhane et l'émulsion eau/dichlorométhane ont été récupérées et transvasées dans une deuxième ampoule à décanter. La phase dichlorométhane a été récupérée dans un tube de 60 mL et l'émulsion restante a été centrifugée pendant 10 min à 1600 tours/min pour séparer la phase aqueuse du solvant. Les fractions de dichlorométhane ont ensuite été rassemblées dans

un même tube puis l'eau résiduelle a été éliminée en ajoutant de la poudre de sulfate de sodium. L'extrait a été dopé avec 200 μL de solution standard interne (AccuStandard) contenant 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ d'acénaphène D-10, l'anthracène D-10 et le benzo[a]anthracène D-12 puis le solvant a été concentré jusqu'à un volume final de 100 μL de la même manière que pour les sols et les dépôts carbonatés. Les échantillons ont alors été repris par 100 μL de méthanol (Honeywell, Chromasolv for HPLC) et conservés au frais avant l'analyse.

Chapitre 6 - Analyse de la matière organique

1. Analyse de la MO dans les dépôts de carbonates secondaires

1.1. Mesure de la fluorescence UV en phase solide (SPF)

1.1.1. Principe de mesure

La mesure de fluorescence en phase solide est réalisée à l'aide d'un spectrofluorimètre modulable développé au laboratoire EDYTEM (Moya et al., 2023) dénommé MUESLI (Muesli Uses Emission Spectroscopy for Long core Imaging). Son principe de fonctionnement est représenté schématiquement sur la Figure 6-1. Le principe peut se décomposer en 3 phases : (i) l'excitation lumineuse, (ii) l'émission de l'échantillon et (iii) la détection et l'analyse de l'émission.

1.1.1.1. Excitation lumineuse

Le spectrofluorimètre comporte deux sources laser pulsés de type Nd : YAG (Neodymium-doped Yttrium aluminium garnet) émettant à 1064 nm, pompés par une diode proche infrarouge de 812 nm. L'utilisation de cristaux non-linéaires (séparateur d'harmonique) permet d'obtenir un faisceau laser UV à 355 nm et un à 266 nm pour l'irradiation de l'échantillon à deux longueurs d'onde. Les molécules organiques sont caractérisées par des fluorophores qui émettent entre 300 et 350 nm (e.g. molécules protéiques de type tyrosine ou tryptophane, sont notamment excitées aux courtes longueurs d'ondes, inférieures à 355 nm). Ces molécules sont généralement caractérisées par de petites masses moléculaires. Le laser à 266 nm est particulièrement adapté à ces longueurs d'émission courtes. L'excitation à 355 nm permet de distinguer des molécules organiques de masse moléculaires plus élevées qui peuvent toujours émettre une fluorescence au contraire des groupements aminés aromatiques qui n'ont plus d'émission de fluorescence à cette énergie d'excitation.

Le faisceau laser traverse un « beamsplitter » dont le faisceau réfléchi est dirigé sur une photodiode pouvant déclencher l'enregistrement de la mesure lors de faibles intensités de fluorescence. Le faisceau transmis est réfléchi à 90° par un miroir en direction de la table de translation portant l'échantillon solide via un miroir perforé d'un trou de diamètre 5 mm et une lentille convergente qui focalise le faisceau sur l'échantillon (montage 1f) avec un spot de largeur 15 µm pour le laser 266 nm et de 20 µm pour le laser 355 nm.

1.1.1.2. Émission de fluorescence de l'échantillon

L'échantillon solide est disposé sur une table de translation biaxiale permettant une mesure en X et Y, pour la production d'une image cartographique de la fluorescence du solide.

Les photons émis par fluorescence des molécules organiques sont collimatés par la lentille convergente (1f) puis réfléchis sur le miroir perforé vers un « beamsplitter » qui dirige le faisceau soit vers une lentille convergente (1f) sur la fente du monochromateur pour l'émission de fluorescence à l'état stationnaire, soit directement vers un photomultiplicateur (PM) pour la mesure de la fluorescence résolue en temps (ou déclin de fluorescence).

1.1.1.3. Détection de l'émission

Avec le MUESLI, deux modes de mesure ont été utilisés.

- Mesure de la fluorescence induite par laser (LIF) à l'état stationnaire

La mesure des émissions de fluorescence et réflectance en mode continue est obtenue grâce à un détecteur de type CCD (Charge Coupled Device, Horiba Syncerity) rétroéclairé à refroidissement monté sur un monochromateur (Horiba Jobin Yvon MicroHr) à filtre passe-bas équipé d'une fente réglable manuellement et d'un réseau de diffraction de 300 traits/mm centré à 600 nm et blazé à 450 nm qui donne une résolution spectrale de l'ordre du nm par pixel.

L'acquisition est réalisée en lignes le long de l'axe X en acquisition continue et l'image est obtenue en juxtaposant les lignes les unes à côté des autres sur l'axe Y.

- Mesure de la fluorescence résolue en temps (Time Resolved Emission Spectroscopy – TRES)

La mesure de la fluorescence résolue en temps est acquise avec un photomultiplicateur (PM) (Hamamatsu H10721) alimenté par un générateur (Hamamatsu C10709) délivrant un courant de 700 V et équipé d'une roue à filtre (Thorlabs FW212C) permettant de sélectionner la longueur d'onde d'émission (Figure 6-1). Le signal préamplifié (Hamamatsu C5594) est acquis sur un oscilloscope (Rhode et Schwartz RTO2004). Le point limitant de la chaîne d'acquisition est le pré amplificateur qui a une bande passante de 200 MHz permettant de détecter des déclin supérieurs à 5 ns.

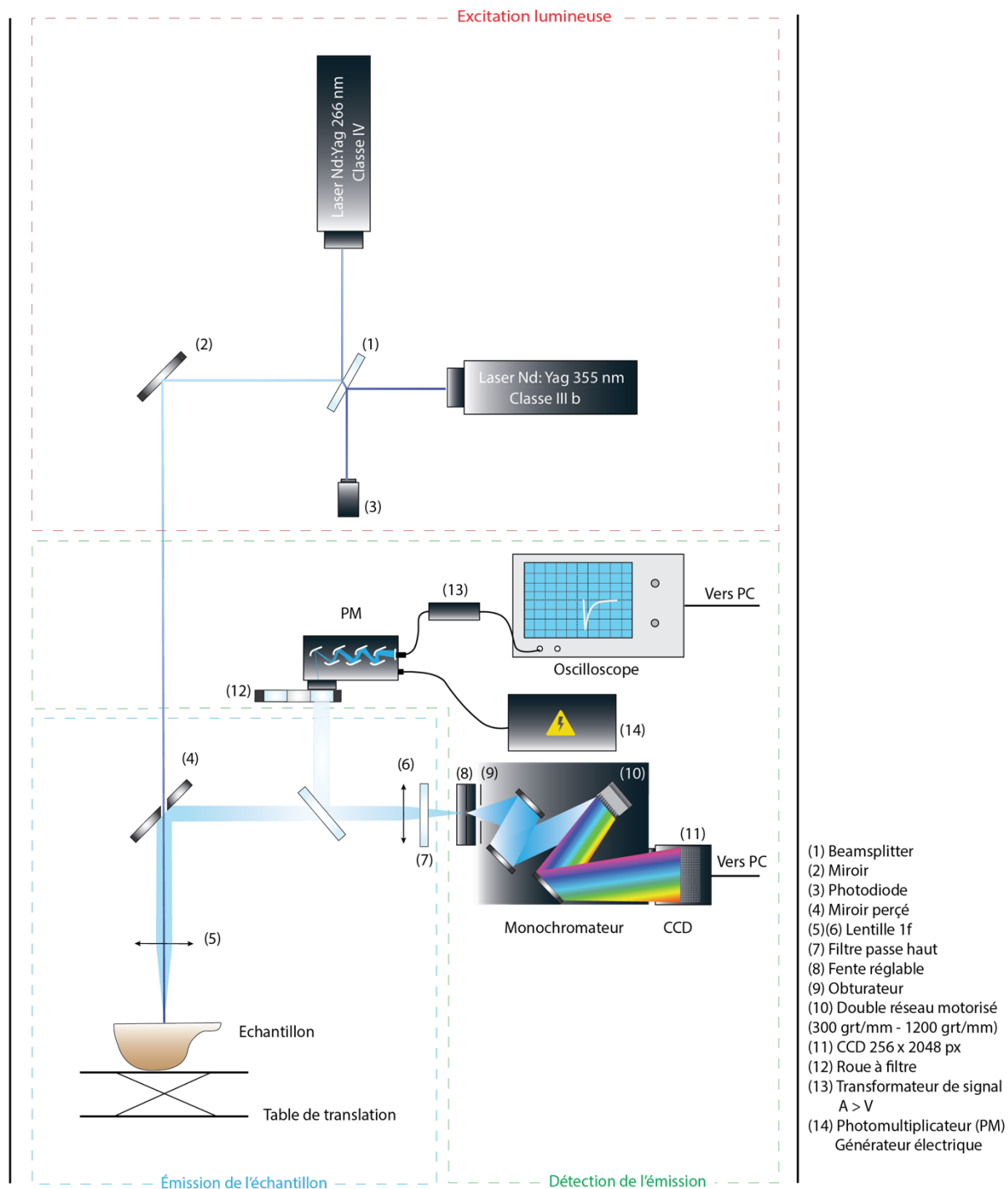


Figure 6-1. Principe de fonctionnement du spectrofluorimètre (adapté de Quiers, 2015).

1.1.2. Traitement des données

- Les données LIF en mode stationnaire

A l'issue de la mesure, les données obtenues regroupent :

- Les données d'intensité de fluorescence, avec pour chaque point de mesure un spectre d'émission (2048 points) et les longueurs d'ondes mesurées.
- Les métadonnées : longueur d'onde d'excitation, nombre de lignes de mesure, nombre de points de mesure par ligne, pas de mesure, position de départ.

Les spectres de fluorescence ont été traités avec des scripts générés sur le logiciel Matlab ver. R2022a (The MathWorks, Inc, 2022). Le signal de fluorescence de la matière organique naturelle est généralement constitué de la combinaison linéaire de plusieurs fluorophores. Le spectre de fluorescence mesuré en un point de l'échantillon résulte alors de la combinaison linéaire des émissions de chaque fluorophore. Chaque fluorophore est simulé par une fonction log-normale. La somme de toutes les fonctions est ajustée pour que le spectre simulé soit le plus proche possible du spectre mesuré. La simulation basée sur une méthode des moindres carrés se fait par une approche supervisée (Moya et al., 2023). Le nombre de fonctions ainsi que leurs paramètres ont préalablement été ajustés à partir du spectre moyen de l'échantillon. Chaque fonction log-normale a été contrainte par des plages pour les paramètres de position (nm) et de taille (largeurs et surface) ajustées de manière supervisée en connaissance de la fluorescence des matières organiques naturelles. Le nombre de fonctions utilisées a été défini selon le principe de parcimonie. Après ajustement du spectre simulé moyen (Figure 6-2), la simulation est appliquée à chacun des spectres mesurés (Figure 6-3).

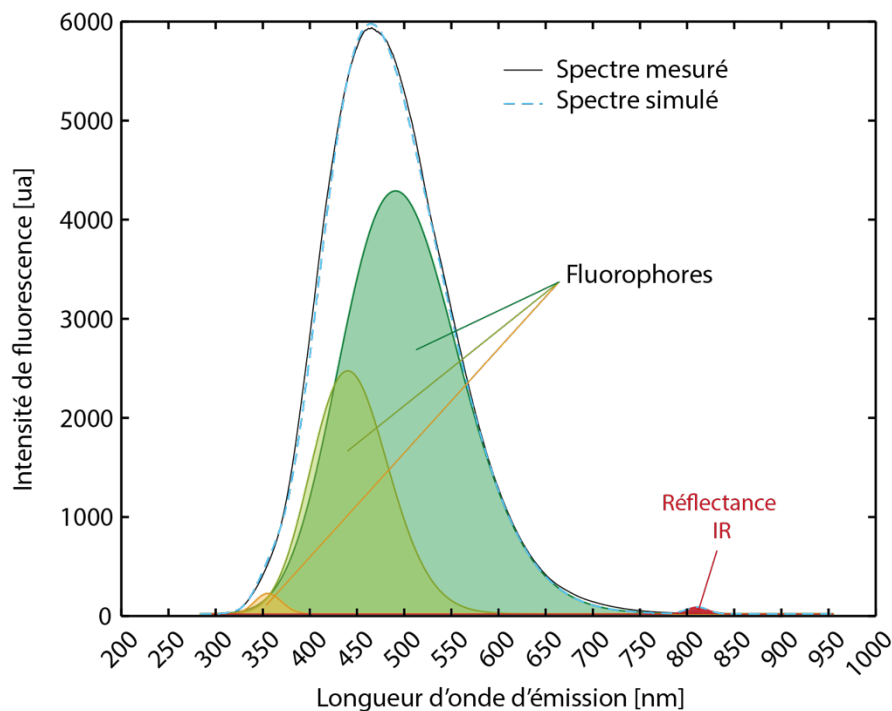


Figure 6-2. Ajustement de la simulation du spectre moyen (noir) de BEL2 obtenu sous excitation à 266 nm. Le spectre simulé (pointillés bleus) résulte de la somme des fonctions log-normales (fluorophores et réflectance IR).

Après simulation, la surface et la position de chacun des fluorophores de chaque spectre est enregistrée. Au total, 2 à 4 fonctions log-normales ont été utilisées pour simuler

l'émission de fluorescence de la matière organique incluant notamment les substances de types protéiques (λ_{em} 340 ± 20 nm) (Baker et al., 2008b; Coble, 1996; Parlanti et al., 2000) et les composés de types humiques (HL) (420 ± 20 nm; 500 ± 20 nm) (Birdwell and Engel, 2010; Coble, 1996; Hudson et al., 2007). Par simplicité, l'émission de réflectance proche infra-rouge NIRR (812 ± 5 nm) a été simulée par une fonction log-normale supplémentaire, bien qu'une fonction pseudo-voigt aurait été plus adaptée. A l'issue de la simulation, il est possible d'obtenir des cartographies de l'intensité de fluorescence pour chaque fluorophore.

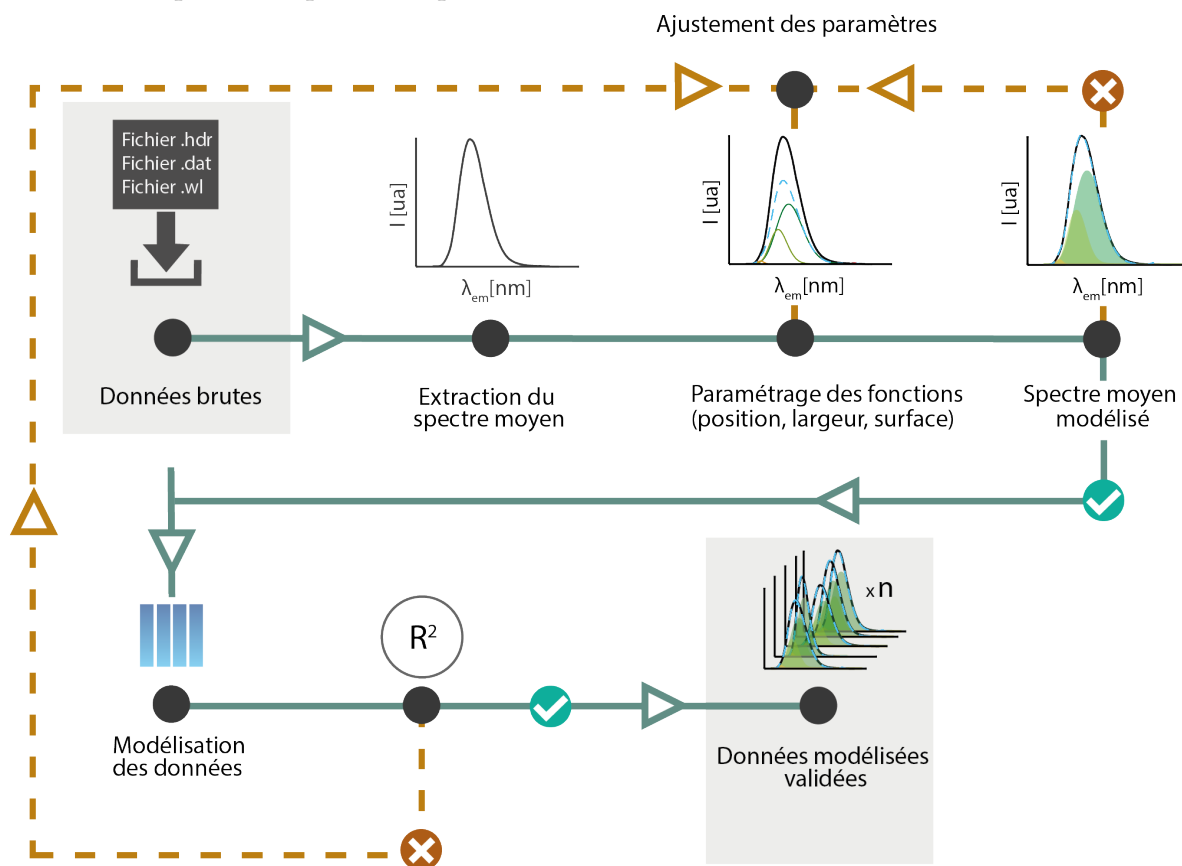


Figure 6-3. Synthèse schématique des différentes étapes du traitement des données de fluorescence en phase solide (adapté de Quiers, 2015).

- Les données TRES

A l'issue de la mesure, une matrice 2D contenant les données d'intensité de fluorescence en fonction du temps est obtenue ainsi que les métadonnées (longueur d'onde d'excitation, nombre de lignes de mesure, nombre de points de mesure par ligne, pas de mesure, résolution de la mesure, longueurs d'onde d'émission (filtres sélectionnés), position de départ).

Le traitement des données a été réalisé sous Matlab. Pour obtenir le temps de décroissance moyen à chaque point de mesure il est nécessaire de réaliser une simulation du signal.

Le signal des déclin de fluorescence est généralement décrit par un modèle exponentiel ou multi-exponentiel (i.e. une somme de fonctions exponentielles caractérisées par des durées de vie (τ_i) et des facteurs pré-exponentiels tel que l'amplitude (A_i)), tel que :

$$I(t) = \sum_i^M A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

où le temps de déclin moyen correspond à : $\langle \tau_e \rangle = \sum A_i \tau_i$.

Ce type de modèle est particulièrement adapté pour un mélange de molécules isolées et sans interaction (Włodarczyk and Kierdaszuk, 2003). Or, les eaux naturelles ou les spéléothèmes contiennent une grande diversité de molécules organiques qui peuvent interagir entre elles et avec leur environnement. Dans un tel cas, une fonction de type puissance permet d'analyser le déclin moyen et la variété des déclin. Ainsi, la fonction puissance est définie comme :

$$I(t) = b \times \left[\frac{2-q}{\tau_0} \right] \times \left[1 - \left(1 - q \times \frac{t}{\tau_0} \right)^{\left(\frac{1}{1-q} \right)} \right]$$

Avec τ_0 la valeur moyenne de la distribution de la durée de vie, q un paramètre d'hétérogénéité et b un paramètre d'échelle (Włodarczyk and Kierdaszuk, 2003).

Après ajustement de la fonction (Figure 6-4) au signal moyen de chacune des longueurs d'onde d'émission, la simulation est appliquée à tous les points de mesure.

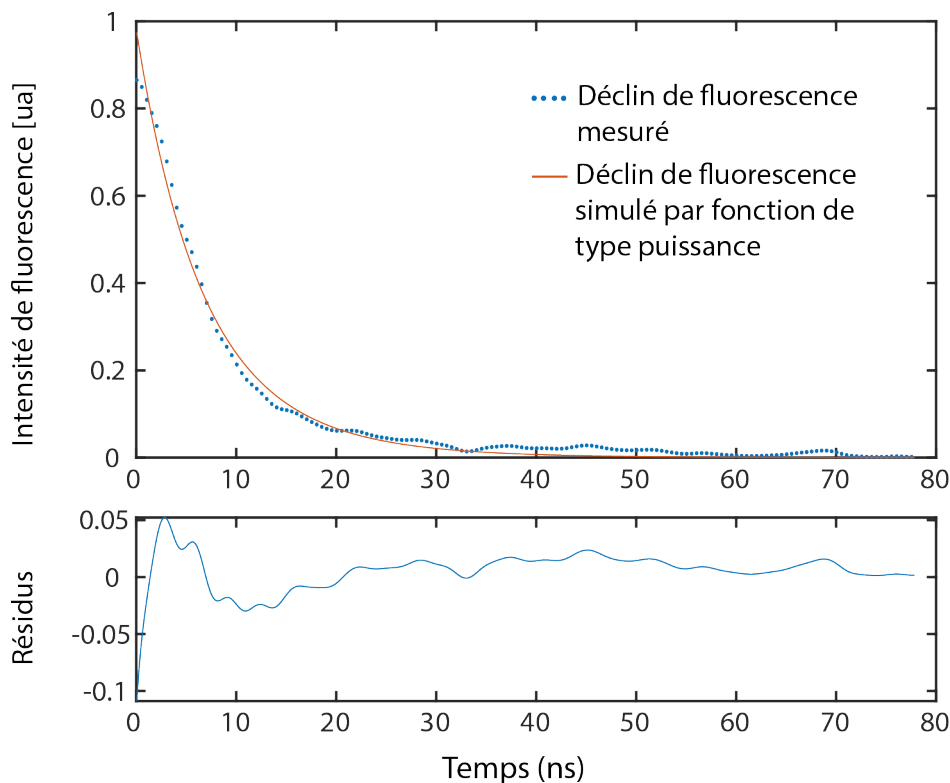


Figure 6-4. Déclin de l'intensité de fluorescence ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 266 nm/450 nm) de BEL2 (points bleus) en fonction du temps (en ns). Les valeurs simulées présentant le meilleur ajustement de la fonction de type puissance sont représentées par la courbe orange. Les différences résiduelles entre les valeurs théoriques et expérimentales sont représentées en dessous.

Le temps de déclin moyen est alors estimé par intégration de la fonction puissance tel que :

$$\langle t_p \rangle = \frac{\tau_0}{3 - 2q}$$

A l'issue du traitement, un graphique du temps de déclin moyen le long de l'axe de croissance pour chaque longueur d'onde d'émission est obtenu. Il est également possible d'afficher des cartographies du temps de déclin pour chaque longueur d'onde d'émission.

1.1.3. Récapitulatif des mesures effectuées en phase solide

Trois USCD, provenant de Belleville, Montrouge et la Brasserie ont fait l'objet d'analyse en spectroscopie de fluorescence en phase solide. Seul l'échantillon de Belleville a été analysé en déclin de fluorescence (Tableau 6-1).

Mesure de fluorescence à l'état stationnaire

Échantillon	λ_{Ex} [nm]	Résolution [$\mu\text{m} \times \mu\text{m}$]	Longueur [mm]	Largeur [mm]	Temps d'ac- quisition
BRA-C-05	266	100x100	38	22	2h20
	355	100x100	38	22	2h20
MON-C-07	266	50x100	40	19	4h15
	355	50x100	40	19	4h15
BEL2	266	50x50	54	8	4h50
	355	50x50	54	8	4h50

Mesure de fluorescence résolue en temps

Échantillon	λ_{Ex} [nm]	λ_{Em} [nm]	Résolution [$\mu\text{m} \times \mu\text{m}$]	Long. [mm]	Larg. [mm]	Échantillonnage	Pas de temps [ps]
BEL2	266	350	100x100	50	2	2000	50
	266	400	100x100	50	2	2000	50
	266	450	100x100	50	2	2000	50

Tableau 6-1. Tableaux récapitulatifs des mesures effectuées en phase solide à l'état stationnaire et résolue en temps.

1.2. Mesure de la fluorescence en phase liquide (LPF)

1.2.1. Échantillonnage et préparation des échantillons

Pour prévenir la contamination en carbone organique liée au prélèvement de l'USCD ou à son stockage, la surface de l'échantillon a été lavée à l'éthanol puis rincée 3 fois à l'eau UHQ. Après séchage, chaque USCD a été échantillonné à l'aide d'un dispositif de micro-échantillonnage (type Micromill) en suivant le pas d'échantillonnage des HAP (Figure 6-5). Environ 90 mg de poudre de calcite ont été prélevés par échantillon (10 mm de long et 3 mm de profondeur) à l'aide d'un foret de 1 mm de diamètre et stockés dans des tubes en verre calcinés à 525 °C pendant 2 h. Sur les 90 mg de poudre, 10 mg ont été utilisés pour l'analyse LPF, le restant ayant été utilisé pour l'analyse en carbone organique.

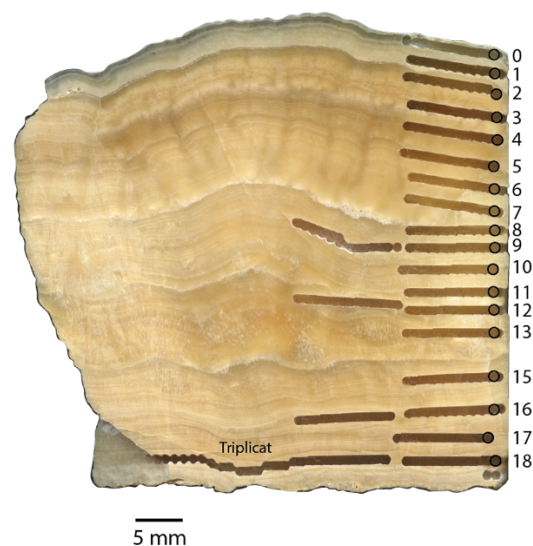


Figure 6-5. Illustration du micro-échantillonnage des poudres de CaCO_3 sur BEL2 pour les analyses de fluorescence en phase liquide et du carbone organique.

Environ 10 mg de poudre de calcite ont été dilués avec une petite quantité d'eau dans un tube de 8 mL puis dissous avec du HCl 12 N (Carlo Elba, 34-37 % RS Superpure). Le volume d'eau et d'HCl a été calculé pour chaque échantillon afin d'obtenir une solution de 1 mL à pH neutre. Quelques gouttes d'HCL ont été ajoutées pour accélérer la dissolution. Après dissolution complète de l'échantillon, la solution a été diluée 3 fois avec de l'eau UHQ. La solution a ensuite été soumise à une injection de N_2 pendant 5 minutes pour éliminer le CO_2 résiduel.

1.2.2. Principe de mesure

Chaque échantillon a été préparé et analysé directement le même jour afin d'éviter les changements de matière organique. L'analyse a été réalisée avec un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse dans une cuvette en quartz de 10 mm de hauteur (Quiers et al., 2015). Deux spectres d'émission de 270 à 600 nm avec un pas de 10 nm ont été acquis pour une excitation de 266 nm et 355 nm (correspondant aux longueurs d'onde des deux lasers utilisés pour le SPF). Une largeur de fente de 5 nm a été utilisée pour les longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Le photomultiplicateur était alimenté par une tension moyenne de 600 V.

La cuvette a été rincée 3 à 5 fois avec de l'eau UHQ entre chaque échantillon. Un contrôle avec de l'eau UHQ a été effectué tous les 2 ou 3 échantillons. Des blancs expérimentaux ont également été analysés pour déterminer le bruit de fond de fluorescence.

1.2.3. Traitement des données

Les spectres de fluorescence mesurés en phase liquide ont tous été exportés et traités sous Matlab. Comme pour les données de fluorescence stationnaire en phase solide, une simulation spectrale basée sur une méthode des moindres carrés a été effectuée par une approche supervisée. Chaque fluorophore est simulé par une fonction log-normale (Figure 6-6). La fluorescence de la MO a été simulée avec une à deux fonctions log-normales (340 ± 10 nm, 440 ± 10 nm). De plus, quatre fonctions supplémentaires ont été nécessaires pour simuler les émissions de Raman et Rayleigh (premier et second ordre)(Quiers et al., 2015; Tissier et al., 2013).

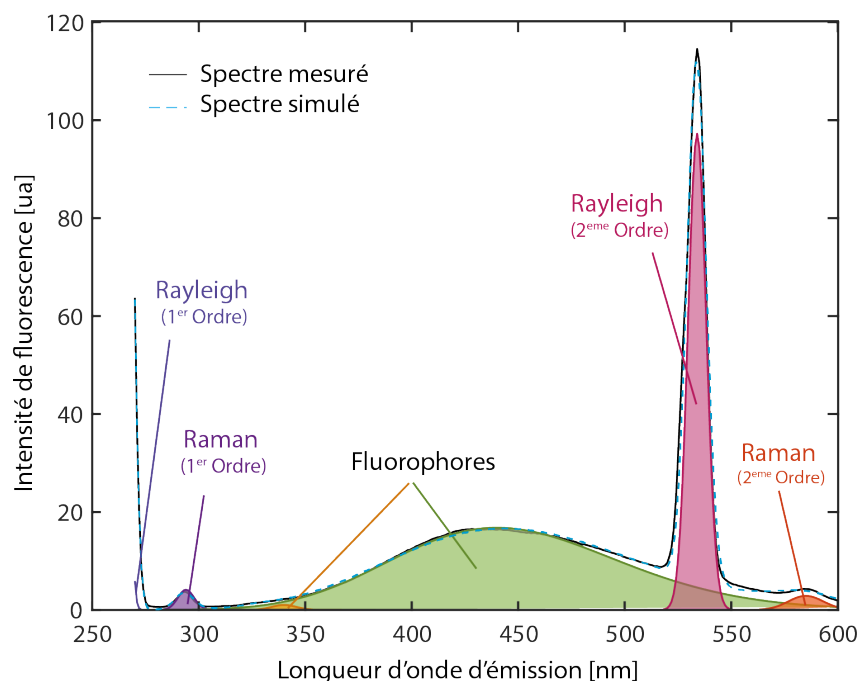


Figure 6-6. Ajustement de la simulation d'un spectre de fluorescence liquide mesuré (noir) de BEL2 obtenu sous excitation à 266 nm. Le spectre simulé (pointillés bleus) résulte de la somme des fonctions log-normales (fluorophores, émissions de Rayleigh et Raman).

1.3. Quantification du carbone organique

La verrerie utilisée a préalablement été lavée dans un bain de détergent chaud pendant 2 h, rincée à l'eau osmosée, séchée puis calcinée à 525 °C pendant 2 h de manière à éliminer tout résidu organique.

Pour chaque échantillon, les 80 mg de poudre de calcite restant ont été dissous avec de l'HCl 12N (Carlo Elba, 34-37 % RS Superpure) de la même manière que pour la LPF (Garagnon et al., 2023). Après dissolution complète, la solution a été diluée avec de l'eau UHQ pour obtenir un volume de 30 mL dans lequel un barbotage de N₂ pendant 5 minutes a permis de « stripper » le CO₂. Des blancs de procédure ainsi que des triplicats ont été réalisés à partir de 200 mg de poudre prélevée à la base de BEL2,

homogénéisée, puis divisée en 3 masses égales. Tous les échantillons ont été stockés à -18 °C puis décongelés 24 heures avant l'analyse.

La concentration de COD a été mesurée sur un analyseur Shimadzu TOC-V_{CSN} au laboratoire IsTerre à Grenoble. La calibration en carbone total a été réalisée à partir d'une solution standard Chemlab 100 ppm entre 0 et 20 mg.L⁻¹. L'exactitude (de 99,5 %) et la précision (écart-type relatif de 3 %) ont été calculées en analysant plusieurs standards à 5 mg.L⁻¹ au cours de la séquence analytique : des standards certifiées (Chemlab 100 ppm et Sigma 1000 mg.L⁻¹) et un standard préparé à partir de phtalate d'hydrogène de potassium. Des blancs d'eau UHQ ont également été analysés et la concentration moyenne a été soustraite à la concentration en CO de chaque échantillon.

2. Mesure de la MO dans les autres matrices étudiées

2.1. Mesure de la MO dans les sols

La matière organique des sols (SOM) a été estimée de manière indirecte par la méthode de perte au feu. Environ 10 mg de sol sec ont été calcinés dans des nacelles en céramique pendant 4 h à 550 °C. La différence de masse avant et après calcination permet d'obtenir la quantité de matière organique. Le carbone organique des sols (SOC) est estimé à l'aide d'un facteur de conversion empirique tel que : $SOC = SOM/1,72$ (Van Bemmelen, 1890; Waksman and Stevens, 1930).

2.2. Mesure de la fraction organique des sols par lixiviation

Un lixiviat de sol a été obtenu par agitation de 150 g de sol dans 1,5 L d'eau durant 24 h puis séparation par centrifugation (1600 rpm, 10 min) et filtration à 0,45 µm (protocole issu de la norme ISO 17993:2002). Le contenu en MO de la solution aqueuse obtenue a alors été quantifié par mesure de COD.

2.2.1. Analyse du COD

Comme pour les carbonates, les analyses ont également été réalisées avec l'analyseur Shimadzu TOC-V_{CSN} à IsTerre Grenoble. La calibration en NPOC a été réalisée à partir d'une solution standard Chemlab 100 ppm entre [0-20] mg.L⁻¹. Plusieurs standards à 5 mg.L⁻¹ (Chemlab 100 ppm, Sigma 1000 mg.L⁻¹ et un standard préparé à partir de phtalate d'hydrogène de potassium) et blancs (eau UHQ) ont été analysés avant et au cours de la séquence d'analyse des échantillons.

2.2.2. Analyse LPF

Après dilution par 10 ou par 5 en fonction de l'absorbance corrigée à 280 nm avec une ligne de base rectiligne entre les valeurs d'absorbance à 225 nm et 310 nm, la fluorescence du lixiviat a été mesurée à l'aide d'un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse dans une cuve en quartz de 10 mm de trajet optique. La cuve a été rincée 3 fois à l'eau UHQ entre chaque échantillon et un blanc de contrôle (eau UHQ) a été effectué avant l'analyse des échantillons. Afin de déterminer les différents fluorophores présents, une matrice d'excitation- émission (EEM) a été acquise ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$: 230-350/250-600 nm). Puis, deux spectres d'émission ont été enregistrés de 270 à 600 nm par pas de 10 nm avec une excitation soit de 266 nm, soit de 355 nm (longueur d'onde des deux lasers utilisés pour la SPF).

Les données ont ensuite été traitées tel que décrit en 1.2.3..

Synthèse de l'approche méthodologique

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques (hydrophobicité, K_{OC} fort) les HAP ont tendance à s'adsorber à la MO (Jones et al., 1989; Santschi et al., 1997). Leur étude combinée parait donc indispensable pour mieux comprendre l'origine et le transport des polluants organiques. Par conséquent, l'un des objectifs de ce travail était de développer une approche méthodologique combinée inédite permettant l'analyse quantitative de la MO et des HAP à haute résolution dans les dépôts de carbonates secondaires. Pour cela, il est nécessaire de coupler des analyses qualitatives de SPF à haute résolution (50-100 μm) avec des analyses chimiques quantitatives (HAP, CO) (Figure 6-7).

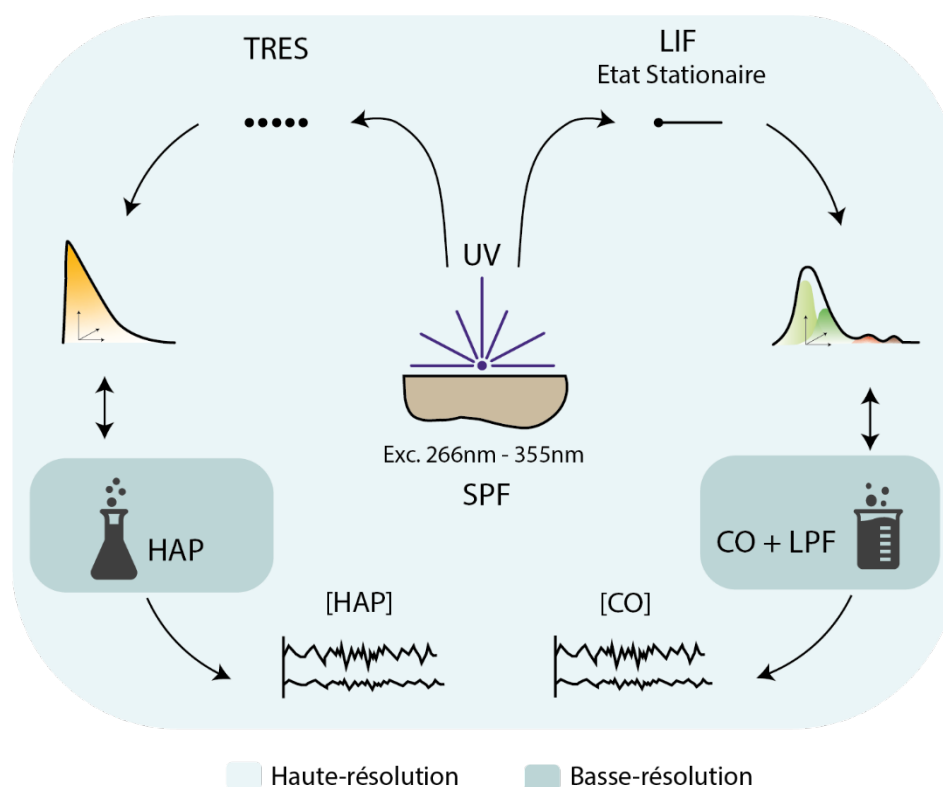


Figure 6-7. Schéma de synthèse de l'approche méthodologique.

Les principaux avantages de la technique de fluorescence en phase solide sont qu'elle est relativement rapide mais surtout non destructive (i.e. qui ne nécessite pas de dissoudre la matrice cristalline) et hautement résolutive (la limite de résolution correspondant à la taille du spot, soit $\sim 20 \mu\text{m}$). Elle permet également de ne pas modifier les matières organiques piégées dans le solide (Albrecht et al., 2015; Ammari et al., 2014). Toutefois, un des principaux biais lors de la mesure en phase solide est lié à la densité optique de l'échantillon. Cette dernière est notamment due à la cristallinité de l'échantillon. Lorsque la densité optique varie, elle peut entraîner une modification de la réflectance et de la diffusion au sein de l'échantillon induisant alors une variation de

l'intensité de fluorescence sans qu'il y ait nécessairement une variation de quantité de MO (Genty et al., 1997; Siobhán F. McGarry and Baker, 2000; Perrette et al., 2000; Quiers et al., 2015). Le signal de fluorescence doit donc être interprété avec prudence. Excepté en présence d'une matrice cristalline homogène, ce signal ne peut pas être utilisé de manière quantitative mais apporte une information sur la qualité de la matière organique chromophorique présente. Lorsqu'elle est possible, la mesure de la réflectance permet de mesurer la densité optique.

La modélisation du signal de SPF au moyen des concentrations en CO mesurées sur certaines zones de l'échantillon devrait permettre d'obtenir des variations quantitatives en CO au cours du temps à haute résolution. Couplée au signal de LPF, cela permettrait de s'affranchir de cet effet de matrice.

Parallèlement, croiser des analyses chimiques en HAP intégrant de grandes périodes temporelles (10-20 ans) avec la mesure des déclinés de fluorescence en phase solide à haute résolution spatiale devrait permettre d'affiner la lecture des variations en HAP en augmentant la résolution.

L'approche exploratoire développée dans ce chapitre a nécessité de lever certains verrous. Parmi eux, le développement des différents protocoles chimiques, ces analyses sur les dépôts de carbonates secondaires n'étant pas réalisées en routine. Le développement d'un protocole robuste pour l'analyse chimique qualitative et quantitative des HAP a notamment été une étape clé. En raison de la faible disponibilité en matériel et des concentrations en HAP généralement faibles dans les dépôts de carbonates secondaires, l'un des objectifs de cette méthode destructive a été de limiter la quantité de matériel utilisé mais également d'obtenir des limites de quantification basses et des concentrations en HAP dans les blancs faibles.

Les analyses chimiques en HAP et MO effectuées sur les dépôts carbonatés secondaires urbains ont également été appliquées à d'autres matrices tels que des sols ou de l'eau de manière à évaluer les effets de transfert entre les différents compartiments environnementaux.

Ces analyses organiques seront par la suite croisées avec des analyses géochimiques des éléments traces inorganiques et notamment les métaux pouvant également tracer l'activité anthropique (e.g. Pons-Branchu et al., 2015) ou discriminer la fraction détritique particulière. Ces analyses ont été acquises au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement sur un ICP-QMS avec Éric Douville et Louise Bordier en se basant sur le protocole décrit dans Bourdin et al. (2011).

PARTIE 3 – RESULTATS

Chapitre 7 - Variations du
contenu en hydrocarbures aromatiques
polycycliques au cours des derniers siècles

A - Polycyclic Aromatic Hydrocarbon record in an urban secondary carbonate deposit over the last three centuries (Paris, France)

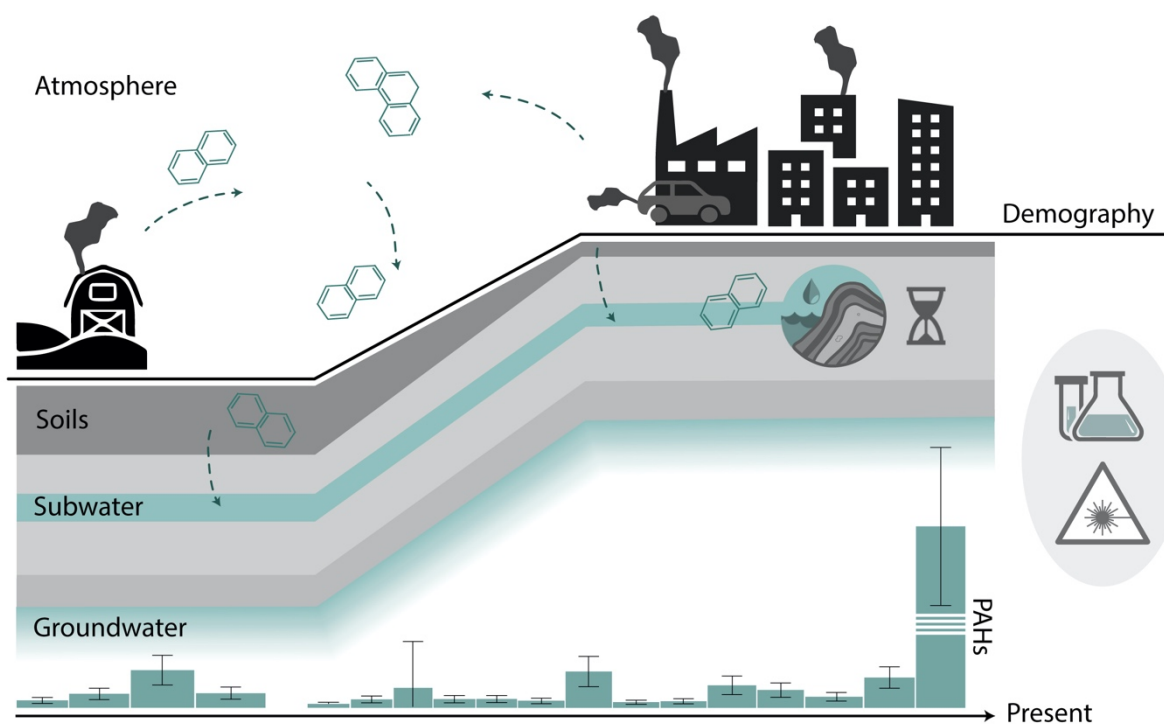
Article 1 | Publié dans Science of the Total Environment

Julia Garagnon ^{a,b,*}, Yves Perrette ^b, Emmanuel Naffrechoux ^b, Edwige Pons-Branchu ^a

^a LSCE/IPSL, UMR 8212CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, Orme des Merisiers F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^b EDYTEM (CNRS/USMB/MCC), Bâtiment Pole Montagne, Campus Scientifique, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

GRAPHICAL ABSTRACT



A B S T R A C T

Preserving water resources and limiting pollution are central environmental issues in the current context of intense anthropization. Among organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are commonly analysed as part of water quality assessments. After being emitted into the atmosphere, these persistent organic pollutants are deposited on the continental surface, where they are transported to the aquatic environment by run-off and infiltration waters. Mainly due to anthropogenic emissions, PAHs can therefore be considered as a proxy for human activities. Urban secondary carbonate deposits (USCDs), similar to cave speleothems, have recently been studied for their potential as natural archives of water quality. However, USCDs have never been used to trace water organic pollution and only a few studies on PAHs in speleothems are available. This study focuses on a well-dated USCD covering the last 300 years from the Great Aqueduct of Belleville (north-east of Paris, France). The aim is to determine the nature and variation of trapped organic compounds over time and to discuss their origin, transport, and link with changes in soil occupation due to human activities. To do so, high-resolution solid-phase UV fluorescence imaging analyses were combined with chemical analyses of PAHs and organic carbon carried out on low-weight samples. The results show that PAHs have been present in urban surface water for 300 years. Over the last few decades, a 7-fold increase is observed, accompanied by a change in the pollution source, enriched in high-molecular-weight PAHs, probably linked to urban dust. This study also reveals modes of transport directly influenced by changes in the soil occupation that are very different from those usually encountered in natural environments. This work thus paves the way for a better long-term understanding of the impact of human activity on the transfer of pollutants to sub-surface waters.

1. Introduction

Over the last hundred years, the use of freshwater in the world has increased by six and is expected to be 20% to 30% higher than the current level in 2050 (Burek et al., 2016) at a time when 3.9 billion human beings will suffer from difficult access to water due to global warming (Ligtvoet et al., 2014). Preserving water resources is therefore a key environmental issue in the current context of intense human activity. Both the IPCC and the United Nations have underlined the urgent need to increase the means devoted to managing and protecting this resource (Bates et al., 2008; Jiménez Cisneros et al., 2014; United Nations and Department of Economic and Social Affairs, 2022). The use of non-conventional water sources such as rainwater, spring water or sub-surface groundwater could be one of the solutions to the water shortage in densely populated areas. However, one of the main issues concerning this resource is the qualitative dynamics of this water, linked to the impact of human activities on the surface. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are commonly quantified in water quality analysis because of their carcinogenic properties for humans (Baek et al., 1991). These semi-volatile organic compounds (SVOC) are mainly due to anthropogenic emissions (Du and Jing, 2018). Fossil fuel combustion (transport, residential heating...), waste incineration, coal gasification, petroleum cracking and the production of coke, tar pitch and asphalt have been identified as important anthropogenic sources of PAHs (Hangebrauck et al., 1967; McVeety and Hites, 1988). More generally, there are two main sources of PAHs in the urban environment: (i) pyrolytic PAHs formed by the incomplete combustion of organic matter (wood, fossil fuels), and (ii) petroleum PAHs from spilled oils and petroleum products (Brown and Peake, 2006; Ngabe, 2000; Takada et al., 1991). The former are emitted into the atmosphere while the latter are more generally introduced directly into the soil. Deposition processes represent important mechanisms of PAH removal from the atmosphere to the Earth's surface. Once deposited on the continental surface, runoff is an important pathway of PAHs to the aquatic environment (Müller et al., 2020). Their study in natural archives such as marine or lake sediments has enabled their origin and/or their evolution through time to be discussed in certain cases for well dated sequences (Arias et al., 2010; Z. Guo et al., 2007; Pereira et al., 1999) but few studies have been carried out on PAHs in speleothems (Argiriadis et al., 2019; Perrette et al., 2008) due to their low concentrations and the analytical difficulties involved in extracting them. Considered as sensitive recorders of past changes, speleothems offer an underinvestigated natural archive for the reconstruction of water quality. In artificial urban structures such as aqueducts or tunnels, urban secondary carbonate deposits (USCDs) similar to speleothems from caves were recently studied for their potential as natural archives for past sub-surface water quality evolution through time (Pons-Branchu et al., 2014). However, USCDs have never been used to reconstruct water pollution by organics over time.

This study focuses on a well-dated USCD covering the last 300 years, fed by urban groundwater in the Belleville Great Aqueduct beneath the city of Paris city (France). Previous studies of USCDs from this aqueduct have shown that time variations of heavy metals, rare Earth elements (REE) and sulphur, due to different sources and causes of variation, are linked with urbanisation, and more generally soil occupation changes (Pons-Branchu et al., 2017, 2015, 2014). The present work traces the quantitative evolution of organic content trapped in a USCD over the last few centuries, focusing on PAH pollution and the link with organic matter (OM) to which PAHs are generally bound (Santschi et al., 1997). Their transport by water, as solutes or adsorbed on particles, remains a key point in order to be able to reconstruct water quality in urban areas. Indeed, during their transport, PAHs can undergo fractionation between water and soil linked to their physico-chemical properties (aqueous solubility (S^*) and octanol-water partition coefficient (K_{ow})). PAHs considered to have a low molecular weight (LMW) are generally more soluble in water and bind less to OM (low K_{ow}), whereas PAHs with a heavy molecular weight are less soluble in water and complex more with OM (high K_{ow}). The first aim of this study was to determine the nature and variation in PAHs and organic matter (OM) trapped in a well-dated USCD, through the development of a robust analytical protocol for the determination of small quantities of PAHs in relatively small quantities of USCD and the use of UV fluorescent measurements. The second aim of this study was to understand their origin and transport in relation to changes in land use due to human activities, by cross-referencing the PAH data with the content of OM and inorganic trace elements.

2. Material and methods

2.1. Site and samples

The Great Aqueduct of Belleville (BEL) is a 1050m long underground gallery in the north-eastern part of Paris (France). It is part of a larger historical network, known as “Northern Springs”, that drains waters from two independent groundwater levels, one within the well-sorted Fontainebleau sands and the other one within Brie limestone (Figure 7-1). This network was used to supply drinking water to public fountains between the 12th and 19th century (Clément and Thomas, 2016). Still supplied with water from several drains, these waters are no longer used and end within the rainwater harvesting system. The calcareous water has favoured the deposition of USCDs in some parts of the aqueduct.

BEL2 sample is a 45 mm thick and finely laminated USCD that was sampled in the middle part of the Great Aqueduct. The gallery, oriented N/S, lies about 5-10 m below Levert street level near its intersection with Pyrénées street. BEL2 developed on the wall of the gallery and receives groundwater and surface water seeping directly from the roof of the gallery. The water infiltration time in the catchment area has been

estimated at 3-4 months (P. Branchu (Cerema), pers. com, n.d.). Today, the water infiltrating from the roof of the gallery certainly passes through a layer of fill enriched in gypsum between 1 and 5 m thick which overlies the Brie limestone (Fernandez, 2018; Pons-Branchu et al., 2017). A robust chronology of BEL2, based on the cross-referencing of absolute and relative dating techniques (U/Th and lamina counting) carried out by Pons-Branchu et al. (2014), determined that 300 years of records 15 years (between 1711 and 2011 CE) are contained in these deposits exhibiting a constant growth rate.

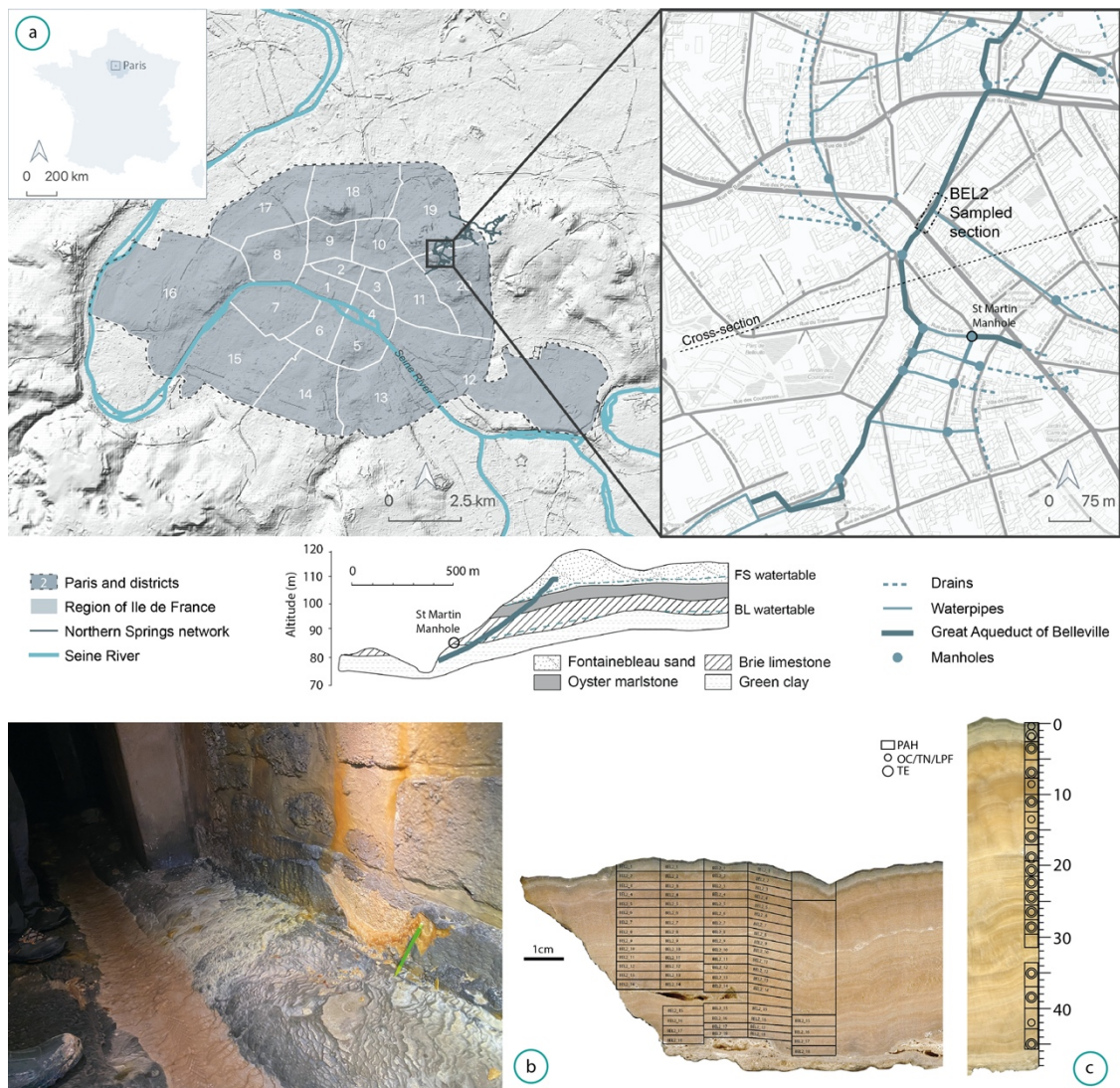


Figure 7-1. Site presentation a) Location of the Aqueduct of Belleville, sampled site and schematic geological cross-section (modified from Pons-Branchu et al., 2015); b) Sampled section view; c) On the left, PAH sampling plan on a section of BEL2 USCD and, on the right, reference axis with the location of all the samplings (Organic carbon (OC), total nitrogen (TN), liquid phase fluorescence (LPF), trace elements (TE)).

In BEL2, 18 levels were sampled within the growth axis for PAH and Organic Carbon (OC) analysis. Sampling was performed using a wire saw equipped with a 0.6 mm diamond wire to minimize the waste calcite (BEAPV saw/ Escil Wire). The USCD was first sliced and then cut to obtain blocks of about 1 g, incorporating around 15

years of recordings. Three blocks following the lamination were used (3 g) for each sample. The samples were wrapped in aluminium foil and kept in sealed bags. Based on [Hartland et al. \(2014\)](#), about 90 mg of calcite powder were estimated as necessary for liquid fluorescence and OC analysis. Sampling was done using a micromill equipped with a 1 mm diameter drill bit. The sample was drilled to a depth of 3.5 mm and then horizontally to a width of 10 mm with a 1 mm pitch following the lamination. The resulting powder was collected and wrapped in aluminium foil. According to the sampling depth, an age was estimated for each sample using the chronology previously developed on this USCD ([Pons-Branchu et al., 2014](#)) (S2).

2.2. Analytical

2.2.1. PAH extraction and quantification

The procedure for PAH extraction and quantification was established on the basis of the work of [Argiriadis et al. \(2019\)](#) and [Perrette et al. \(2008\)](#). Briefly, calcite is acid-dissolved and PAHs are extracted with dichloromethane, then analysed by HPLC-fluorometry.

To prevent contamination, the tools and glassware were washed in two stages: a 2-hour hot detergent bath, then after rinsing with tap water, a 2-hour nitric acid bath, and finally a rinse in an osmosed water bath.

Each calcite fragment was first weighed using a microanalytical balance and then sonicated three times with dichloromethane to decontaminate the outer surface from PAHs adsorbed ([Wynn and Brocks, 2014](#)).

2.2.1.1. PAH extraction

The calcite fragment was transferred to sealed, clean 60 mL vial with a pierceable cap and spiked with 15 ng of acenaphthene D10, anthracene D10, and benzo[a]anthracene D12 (AccuStandard Certified Reference Materials), as internal standards before addition of 15 mL of dichloromethane (Honeywell, Chromasolv for HPLC) and 5 mL of UHQ water. Acid digestion was carried out with 10 mL of HCl (Carlo Elba, 34-37% RS Superpure for trace analysis), added via a glass syringe through the septum. Each vial was shaken by hand until the calcite was completely dissolved.

The obtain acid water/dichloromethane emulsion was then extracted three times with 5 mL of dichloromethane. After organic phase separation, Na₂SO₄ powder was added to the 30 mL of dichloromethane in order to eliminate the residual water. The organic extract was evaporated at 40°C under nitrogen stream in a Turbovap (TurboVap II, Caliper Life Sciences), and then filtered to 0.22 µm and transferred to an 8 mL vial. After addition of 100 µL of dimethylsulfoxide (Thermo Scientific, LC-MS Grade), evaporation under reduced pressure of nitrogen was gently continued to a final volume of

100 μL . The solution was then taken up with 100 μL of methanol (Honeywell, Chromasolv for HPLC) to obtain a final volume of 200 μL .

2.2.1.2. PAH quantification

PAH analyses were carried out according to the method published by (Perrette et al., 2013) with a Perkin Elmer HPLC device (serie 200) coupled with a fluorometric detector (PE serie 200a). The separation was performed using a Macherey Nagel C18 column (EC 4/3 nucleosil 100-5 C18 PAHs) and pre-column (EC 250/4.6 nucleosil 100-5 C18 PAHs) placed in an oven set at 40°C. PAH elution was performed with a gradient from 80:20 methanol/water mixture to 100% methanol over a 22 min period at a flow rate of 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The 100% methanol level was maintained for a further 19 min at 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and 15 min at 1.6 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ending with 3 min at 80:20 methanol/water at 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ flow rate. Fluorescence detection was programmed with 9 excitation (from 225 to 300 nm) and emission (between 320 and 500 nm) wavelength pairs adapted to the sensitivity of each of the 15 PAH (naphthalene (N), acenaphthene (ACE), fluorene (FLU), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FLA), pyrene (PYR), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), benzo[ghi]perylene (BghiP), dibenzo[a,h]anthracene (DbahA), and indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP)). Fluorescence data were processed using the HPLC Manager D-6000 v.5 software. The quantification was calibrated by an external method using 6 standard mixtures of 16 PAH reference materials (EPA 610). Detection limits (LOD) and quantification limits (LOQ) were calculated using the calibration lines method with three and six times the standard deviation respectively. LOD were in the range 0.02 – 0.44 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, and LOQ between 0.03 and 0.76 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ depending on the PAH congener. Procedural blanks were analysed with the samples to check for possible contamination. Concentrations measured below blank (LOB) or LOD were assumed to be zero. Uncertainties were determined from spiked deuterated PAHs measured for each sample. A 95% confidence interval (IC(95)) was calculated and applied according to the log K_{OC} and log K_{OW} of each PAH measured; IC(95) was 42% if log K_{OC} or $K_{\text{OW}} < 5$ otherwise IC(95) was 27%.

2.2.1.3. Procedure control

To evaluate the accuracy of the procedure, each sample and blank were spiked with a mixture of three deuterated PAHs (acenaphthene D10, anthracene D10, benzo[a]anthracene D12). The yield of spiked deuterated PAH measurements was estimated to be 70% on average so concentrations were not corrected from the yield. Procedural blanks were analyzed, and all measured values were found to be below LOD except for naphthalene (0.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) and phenanthrene (0.05 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$). As replicating from the same sample was not possible, control points were carried out on samples cut from another

slice of BEL2 but following the same sampling areas. One of the control points, BEL2_7R, was identified as an outlier and was therefore not considered. Control point measurements show a difference of 32% on average with the initial PAH concentrations measured. This variability is certainly due to the lateral variation in the stratigraphy of BEL2 sample. The trend between the two series of points is similar ($r_s = 0.82$).

2.2.1.4. Data analysis

The concentration of each compound is given in [Tableau 7-1](#) and has been represented ([Figure 7-2](#)) as PAH profiles with the relative proportion of each PAH to the total of the 15 PAH to facilitate comparisons between the different periods. The percentage of low molecular weight (LMW) PAHs corresponding to PAHs with two or three rings (from ACE to ANT) and high molecular weight (HMW) PAHs with 4 to 6 rings (from FLA to IP) was also calculated.

2.2.2. Organic carbon and nitrogen analysis

For each sample, approximately 80 mg of powdered calcite was diluted with a small amount of water in a 40 mL vial and then dissolved with 12 N HCl. Water and HCl volume were calculated for each sample to obtain 1 mL solution at neutral pH. After complete dissolution, the solution was diluted with UHQ water to a final volume of 30 mL. The solution was then sparged with N₂ for 5 minutes to strip CO₂ and reduce analysis time. Triplicates were realised from 200 mg of powder taken from the base of BEL2, homogenized, then split into 3 equal masses. After preparation, all samples were stored in a freezer and then thawed 24 hours before analysis. UHQ water and hydrochloric acid (Carlo Elba, 34-37% RS Superpure for trace analysis) were used for organic carbon (OC) and organic nitrogen (N) analyses. Tools and glassware underwent the same decontamination protocol as for PAHs. In addition, the glassware was muffled at 525°C for 2h.

OC and N analyses were carried out on a Shimadzu TOC-V_{CSN}. The analyzer was calibrated in Total Carbon (TC) mode from the Chemlab 100ppm standard and Total Nitrogen (TN) mode from Shimadzu KNO₃ powder. Series of standards (Chemlab, Sigma and homemade standards from potassium hydrogen phthalate C₈H₅KO₄ for TC and standard from Shimadzu KNO₃ powder for TN) and UHQ water blanks were run to check the calibration at the beginning, middle and end of the analysis.

The syringe was rinsed twice with the sample before analysis. The OC and TN analyses were performed simultaneously with a calibration range of [0-20] mg.L⁻¹ and [0-5] mg.L⁻¹ respectively.

The number of injections was set at two, and the maximum number of injections at three with an injection volume of 80 µL. Uncertainties were determined from triplicate

results. A 95% confidence interval was calculated for TN and OC and applied to all samples.

2.2.3. UV Fluorescence measurements

2.2.3.1. Solid Phase Fluorescence (SPF)

SPF measurements were conducted using a fully modular spectrofluorometer as used in Moya et al. (2023). It consists of two Nd:YAG lasers emitting at 266 nm and 355 nm respectively. The spot size after focusing the laser on the sample was around 15 μm . Because the work was conducted on solid samples, the reflectance of the NIR diode used in the Nd:YAG laser was detected.

Laser Induced Fluorescence (LIF) in a steady state and NIR reflectance (NIRR) emissions were measured using a back-illuminated and thermoelectric-cooled CCD detector (Jobin-Yvon Sincerity) via a monochromator (Jobin Yvon MicroHr) equipped with an adjustable slit and a 300 g/mm diffraction grating centred at 600 nm giving approximately a 1 nm/px spectral resolution.

SPF measurements were performed along BEL2 sample in two dimensions to obtain continuous lines along the X axis and images with a 50 μm x 50 μm resolution. The images were obtained by stacking lines along the Y axis.

2.2.3.2. Data processing

All the fluorescence data were processed in Matlab using a supervised approach based on a least-squares method constrained by ranges for the position and size parameters. Each fluorescence spectrum was simulated by a linear combination of lognormal functions (Moya et al., 2023) with defined centers, widths, and surface (fluorescence intensity).

The fluorescence of chromophoric organic matter (COM) SPF spectra were simulated with 3 lognormal functions (λ_{em} . 340 nm \pm 20 nm; 420 nm \pm 20 nm; 500 nm \pm 20 nm) at λ_{ex} . 266 nm and only two at λ_{ex} . 355 nm with an additional lognormal function for NIRR (812 nm \pm 5 nm). To avoid the effects of crystallinity, a fluorescence intensity ratio was calculated from SPF data at λ_{ex} . 266 nm between the fluorescence emission at 420 nm ($I_{\lambda_{\text{em}}.420 \text{ nm}}$) and 500 nm ($I_{\lambda_{\text{em}}.500 \text{ nm}}$) such that:

$$I_{\lambda_{\text{em}}.500 \text{ nm}} - I_{\lambda_{\text{em}}.420 \text{ nm}} / I_{\lambda_{\text{em}}.500 \text{ nm}} + I_{\lambda_{\text{em}}.420 \text{ nm}}$$

2.2.4. Statistical method

A Spearman correlation (expressed as r_s) was calculated in the previous section (2.2.1.3.) on the PAH procedure control to check that the variations between the samples and the control points were ordinal relationship. Bravais Pearson linear correlations were used for other data processing when linear relationship was assumed. Each R^2 and effective (n) are given. Robust statistical method was used to avoid outliers bias, as for BEL2_1. Supervised approaches were also used by selecting the data according with their scattering. This method enabled the isolation of groups with different behaviours.

3. Results

3.1. PAHs in BEL2

Total PAH concentrations (sum of the 15 PAHs) measured for the 18 samples ranged from 0.1 ng.g^{-1} to 76.7 ng.g^{-1} (see [Tableau 7-1](#) and [Figure 7-2](#)). Except for the sample corresponding to the growth period after 1995 CE, the measured concentrations do not exceed 10.7 ng.g^{-1} which seems relatively low compared to the concentrations measured by [Perrette et al., 2008](#) but in line with the results from [Argiriadis et al., 2019](#). Five increases in total PAH concentrations can be distinguished in [Figure 7-2](#). A first increase in concentration is observed for the sample between 1747 and 1767 CE with a total PAH concentration of 10.7 ng.g^{-1} , a second one between 1830 and 1843 CE twice as low (5.7 ng.g^{-1}), a third one between 1884 and 1899 CE with concentrations similar to the first one (10.3 ng.g^{-1}), another one between 1929 and 1945 CE (6.4 ng.g^{-1}) and finally a last one, beginning in 1968 but increasing sharply between 1995 and 2011 CE, totaling 76.7 ng.g^{-1} of PAHs, i.e. 7 times higher than the previous ones.

From the 1930s, the proportion of HMW PAHs has increased from about 13% or 0.9 ng.g^{-1} to almost 97% or 74.1 ng.g^{-1} . Although the total concentrations are very low, the PAH profiles seem to change from 1803 CE with a clear increase in the proportion of benzo[b]fluoranthene and benzo[ghi]perylene, as well as the emergence of dibenzo[ah]anthracene, PAHs with very low solubility ($S^* \ll 1 \text{ mg.l}^{-1}$). However, the 1960s marked a transition with the emergence of benzo[a]pyrene, followed by benzo[k]fluoranthene and indeno-pyrene.

In contrast, the increase between 1884 and 1899 CE is linked to an increase in proportion/concentration of naphthalene (50% / 5.2 ng.g^{-1}). From the 1730s, naphthalene and acenaphthene, the most soluble PAHs in water (respectively $S^* = 32$ and 3.42 mg.l^{-1}), are found in significant proportions. The 1750s show an increase in these two PAHs. The PAH content of the USCD is characterized by the omnipresence of phenanthrene over time.

Chapitre 7 - Variations du contenu en hydrocarbures aromatiques polycycliques au cours des derniers siècles

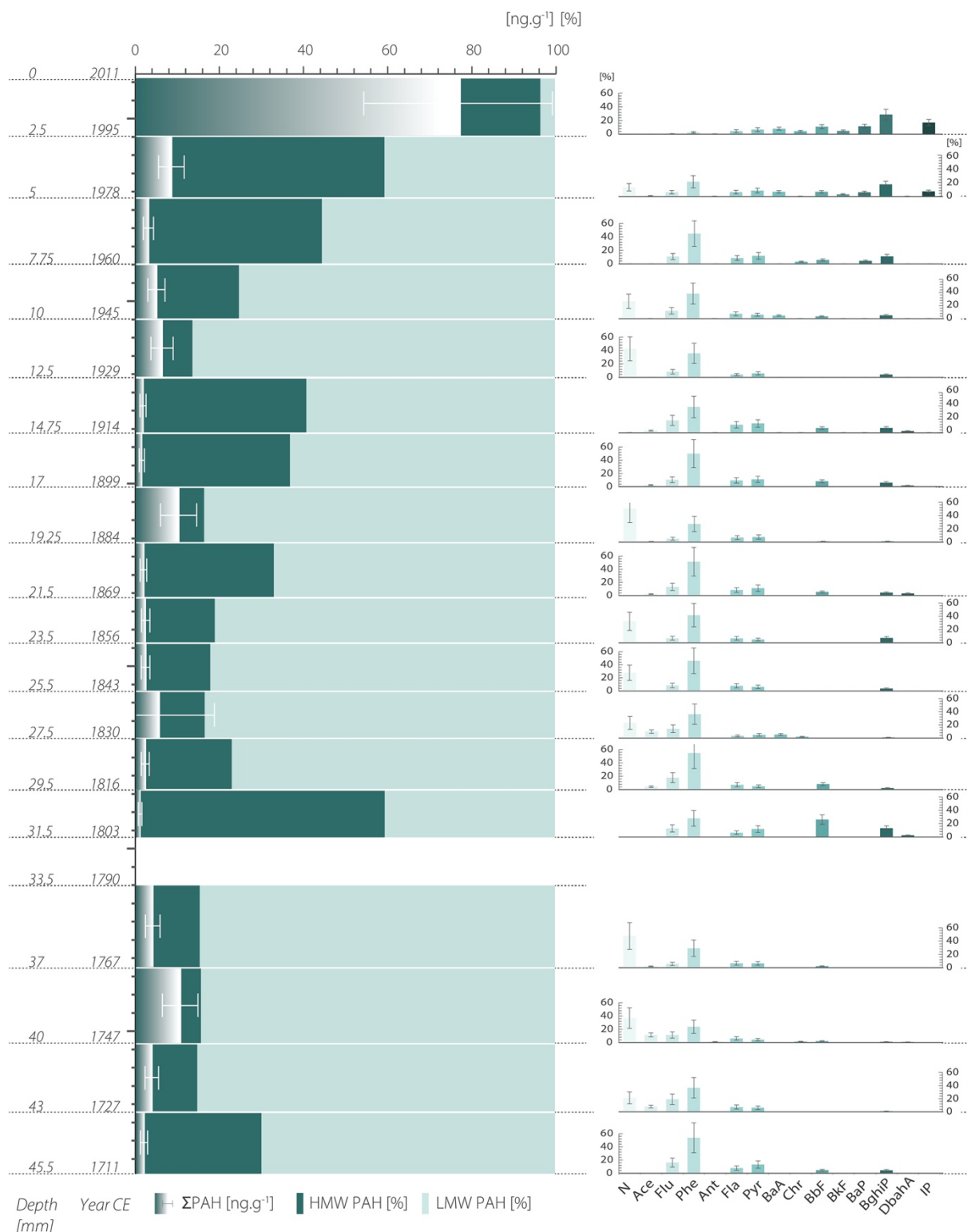


Figure 7-2. PAH distributions in BEL2. On the left part, in white the sum of PAHs in ng.g⁻¹ with the relative error together with a stacked histogram (in %) of LMW PAHs (light blue) and HMW PAHs (dark blue). On the right part, PAH distributions (normalized concentrations in %) of each sample with N: Naphthalene, Ace: Acenaphthene, Flu: Fluorene, Phe: Phenanthrene, Ant: Anthracene, Fla: Fluoranthene, Pyr: Pyrene, BaA: Benzo[a]Anthracene, Chr: Chrysene, BbF: Benzo[b]Fluorene, BkF: Benzo[k]Fluoranthene, BaP: Benzo[a]Pyrene, BghiP: Benzo[ghi]Perylene, DbahA: Dibenzo[ah]Anthracene, IP: Indeno[1,2,3-cd]Pyrene.

Top Age	Bottom Age	Relative top depth	Relative bottom depth	Sample	N	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BghiP	DhahA	IP	ΣPAHs	ΣLMW PAHs	ΣHMW PAHs
2011	1995	0	2.5	BEL2-1	LOB	LOD	0.4	2.0	0.2	3.5	5.1	6.2	3.3	8.4	3.6	8.8	22.0	NA	13.1	76.8	2.7	74.1
1995	1978	2.5	5	BEL2-2	1.1	0.06	0.5	1.8	LOD	0.5	0.7	0.5	LOD	0.5	0.2	0.5	1.5	NA	0.6	8.6	3.5	5.1
1978	1960	5	7.75	BEL2-3	LOB	LOD	0.3	1.4	LOD	0.3	0.4	LOD	0.1	0.2	LOD	0.1	0.4	LOD	LOD	3.2	1.8	1.4
1960	1945	7.75	10	BEL2-4	1.3	LOD	0.6	1.9	LOD	0.4	0.3	0.2	LOD	0.2	LOD	LOD	0.2	LOD	LOD	5.0	3.8	1.2
1945	1929	10	12.5	BEL2-5	2.7	LOD	0.5	2.3	LOD	0.3	0.4	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	0.3	NA	LOD	6.4	5.5	0.9
1929	1914	12.5	14.75	BEL2-6	LOB	0.05	0.3	0.7	LOD	0.2	0.3	LOD	LOD	0.1	LOD	LOD	0.1	0.04	LOD	1.8	1.1	0.8
1914	1899	14.75	17	BEL2-7	LOB	0.04	0.2	0.8	LOD	0.2	0.2	LOD	LOD	0.1	LOD	LOD	0.1	0.03	LOD	1.6	1.0	0.6
1899	1884	17	19.25	BEL2-8	5.2	0.07	0.5	2.8	LOD	0.7	0.8	LOD	LOD	0.09	LOD	LOD	0.1	LOD	LOD	10.3	8.6	1.7
1884	1869	19.25	21.5	BEL2-9	LOB	0.04	0.3	1.0	LOD	0.2	0.2	LOD	LOD	0.1	LOD	LOD	0.1	0.06	LOD	2.0	1.3	0.7
1869	1856	21.5	23.5	BEL2-10	0.8	LOD	0.2	1.0	LOD	0.2	0.1	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	0.2	LOD	LOD	2.5	2.0	0.5
1856	1843	23.5	25.5	BEL2-11	0.7	LOD	0.2	1.1	LOD	0.2	0.2	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	0.09	LOD	LOD	2.5	2.0	0.4
1843	1830	25.5	27.5	BEL2-12	1.3	0.6	0.8	2.1	LOD	0.2	0.3	0.3	0.1	LOD	LOD	LOD	0.05	LOD	LOD	5.7	4.7	0.9
1830	1816	27.5	29.5	BEL2-13	LOB	0.1	0.4	1.3	LOD	0.2	0.1	LOD	LOD	0.2	LOD	LOD	0.05	LOD	LOD	2.4	1.8	0.5
1816	1803	29.5	31.5	BEL2-14	LOB	LOD	0.2	0.3	LOD	0.1	0.1	LOD	LOD	0.3	LOD	LOD	0.2	0.03	LOD	1.2	0.5	0.7
1790	1767	33.5	37	BEL2-15	2.0	0.09	0.2	1.2	LOD	0.3	0.3	LOD	LOD	0.09	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	4.2	3.5	0.6
1767	1747	37	40	BEL2-16	3.9	1.2	1.2	2.5	0.1	0.7	0.5	LOD	0.2	0.2	LOD	LOD	0.1	0.08	LOD	10.7	9.0	1.7
1747	1727	40	43	BEL2-17	0.8	0.3	0.8	1.4	LOD	0.3	0.3	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	0.04	LOD	LOD	3.9	3.4	0.6
1727	1711	43	45.5	BEL2-18	LOB	LOD	0.3	1.1	LOD	0.2	0.3	LOD	LOD	0.1	LOD	LOD	0.09	NA	LOD	2.1	1.5	0.6
1914	1899	14.75	17	BEL2_7R	0.7	0.5	21.4	1.8	0.10	0.4	0.4	1.3	0.2	0.3	LOD	LOD	0.05	LOD	LOB	27.1	24.5	2.6
1899	1884	17	19.25	BEL2_8R	2.9	0.08	0.7	1.8	LOD	0.5	0.3	LOD	0.1	LOD	LOD	LOD	0.04	LOD	LOB	6.5	5.5	1.0
1884	1869	19.25	21.5	BEL2_9R	LOB	LOD	LOB	LOB	LOD	LOB	LOB	LOB	LOD	0.09	LOB	LOB	LOB	0.03	LOB	0.1	0.0	0.1
1869	1856	21.5	23.5	BEL2_10R	LOB	LOB	LOB	LOB	LOD	0.2	LOB	LOB	LOB	LOB	LOB	LOB	0.07	LOD	LOB	0.3	0.0	0.3
1856	1843	23.5	25.5	BEL2_11R	LOB	0.06	LOB	LOB	LOD	0.2	0.6	LOB	LOD	LOD	LOD	LOB	LOB	LOD	LOB	0.9	0.06	0.8
1843	1830	25.5	27.5	BEL2_12R	3.0	0.08	1.0	2.6	0.09	0.8	0.8	LOD	LOB	LOD	LOD	LOB	LOB	LOD	LOB	8.4	6.8	1.6
1830	1816	27.5	29.5	BEL2_13R	0.8	LOB	LOB	LOB	LOD	0.2	0.2	LOB	LOD	LOD	LOB	LOB	LOB	0.03	LOD	1.2	0.8	0.4
1790	1767	33.5	37	BEL2_15R	1.8	0.2	LOB	2.6	LOD	1.1	0.4	LOD	0.2	0.09	LOD	LOD	LOB	LOD	LOB	6.3	4.6	1.7
1767	1747	37	40	BEL2_16R	3.1	0.8	LOB	0.8	LOD	0.2	0.2	LOD	LOB	1.3	LOB	NA	0.08	0.03	LOB	6.3	4.6	1.7
1747	1727	40	43	BEL2_17R	0.5	0.3	LOB	1.5	LOD	0.3	0.3	0.2	0.2	LOB	LOD	LOD	0.04	LOD	LOB	3.4	2.3	1.1

Tableau 7-1. PAH concentrations in BEL2 [ng.g⁻¹]. Naphthalene (N), Acenaphthene (Ace), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benzol[a]Anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzol[b]Fluorene (BbF), Benzol[k]Fluoranthene (BkF), Benzol[g]Pyrene (BaP), Benzol[ghi]Perylene (BghiP), Dibenzol[ah]Anthracene (DhahA), Indeno[1,2,3-cd]Pyrene (IP). Concentrations in Italic Bold are below LOQ. Concentrations measured below blank (LOB) or LOD were assumed to be zero. The age is expressed in Year CE. The uncertainties are shown in Figure 7-2.

3.2. Organic content

3.2.1. Organic carbon and nitrogen content

The OC values measured are in the range of 1.6 to 3.2 mg.g⁻¹ (Tableau 7-2) which seems coherent with the values of OC already measured in speleothems from natural caves (Hartland et al., 2014; Quiers et al., 2015). TN values are very low, between 0.042 and 0.106 mg.g⁻¹. If point BEL2_9, corresponding to an organic carbon peak with a high value, is excluded, the coefficient of determination between TN and OC values, R² is 0.61.

Age	Relative Depth	Sampling Depth	Name	OC (mg.g ⁻¹)	± ΔOC (mg.g ⁻¹)	TN (mg.g ⁻¹)	± ΔTN (mg.g ⁻¹)
2008	0.5	0.5	BEL2_0	2.733	0.428	0.106	0.023
1999	1.75	2.5	BEL2_1	2.304	0.361	0.088	0.019
1988	3.5	4.5	BEL2_2	2.557	0.400	0.082	0.018
1965	7	7.5	BEL2_3	2.735	0.428	0.072	0.015
1955	8.5	9.75	BEL2_4	2.329	0.365	0.076	0.016
1938	11	12.75	BEL2_5	2.324	0.364	0.065	0.014
1922	13.5	15.25	BEL2_6	1.982	0.310	0.063	0.014
1906	16	17.5	BEL2_7	1.611	0.252	0.048	0.010
1886	19	19.5	BEL2_8	1.750	0.274	0.045	0.010
1876	20.5	21.5	BEL2_9	3.205	0.502	0.056	0.012
1863	22.5	24	BEL2_10	1.755	0.275	0.046	0.010
1849	24.5	26.25	BEL2_11	1.672	0.262	0.042	0.009
1836	26.5	28	BEL2_12	1.643	0.257	0.064	0.014
1823	28.5	30.75	BEL2_13	2.124	0.333	0.056	0.012
1780	35	35.5	BEL2_15	1.761	0.276	0.061	0.013
1757	38.5	39	BEL2_16	2.058	0.469	0.075	0.017
1734	42	42	BEL2_17	2.417	0.378	0.064	0.014
1714	45	44.5	BEL2_18	2.312	0.362	0.078	0.017

Tableau 7-2. Organic carbon (OC), total nitrogen (TN) concentrations, expressed in mg.g⁻¹ with the associated error. Age is expressed in Year CE and depth in mm.

3.2.2. UV fluorescence results

The SPF results focus on measurements carried out under λ_{ex} . 266 nm. Although sometimes significantly present, the fluorescence emission at 350 nm (function 1 in Figure 7-3) remains clearly negligible compared to the λ_{em} . 420 nm and λ_{em} . 500 nm (functions 2 and 3 in Figure 7-3). The intensity ratio between fluorescence emissions at λ_{em} . 420 nm and λ_{em} . 500 nm is represented as a map on which the samples used

for organic carbon and LPF analyses can also be identified in black (Figure 7-3). Here, the blue-shift corresponds to an increase in fluorescence emission around 420 nm, while the red-shift corresponds to an increase in fluorescence emission around 500 nm. The intensity ratio shows variations ranging between 0 and 1. The fluorescence intensity emitted around 500 nm dominated that emitted around 420 nm over all the spectra measured. The 1760s were characterized by a blue-shift, i.e. the transition from a period dominated by a marked fluorescence intensity at λ_{em} 500 nm to a higher fluorescence intensity at λ_{em} 420 nm. Then, from the 1850s onwards, a red-shift was observed until the end of the 19th century, when a rapid change to a blue-shift took place. A red-shift was also observed between the 1940s and 1980s.

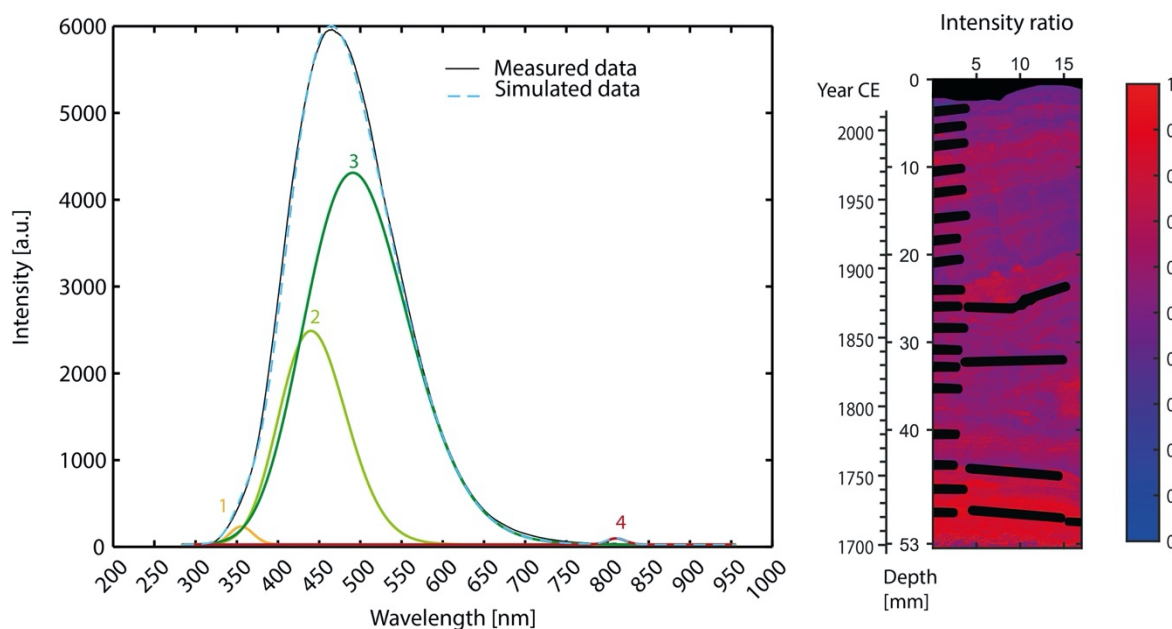


Figure 7-3. Representation of the four lognormal functions fitted to a SPF measured mean spectrum (black curve). Function 1 is centered at $350 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$, function 2 at $420 \pm 20 \text{ nm}$, function 3 at $500 \pm 20 \text{ nm}$. Function 4 corresponds to NIR diode reflection. The resulting simulated spectrum is represented in dashed blue. On the right, the intensity ratio map between functions 2 and 3; the dark areas correspond to organic carbon and LPF samples.

4. Discussion

4.1. PAH sources

The concentrations measured in the sample are probably the result of a mixture of different sources as already shown by several studies in urban environments (e.g. Brown and Peake, 2006; Liu et al., 2010). In addition, PAHs can undergo alteration processes (e.g. biodegradation, photo-oxidation) and selective adsorption due to their different physico-chemical properties (Kow and aqueous solubility) from their source to the USCD. Once deposited on the continental surfaces, HMW PAHs are preferentially stored in the soils by adsorption on particulate OM, as the more soluble LMW PAHs can be easily transported in aqueous dissolved phase (Perrette et al., 2013).

For all these reasons, PAH molecular diagnostic ratio (MDR) values can vary from one environmental compartment to another and should be used with caution (Katsoyiannis et al., 2011; Katsoyiannis and Breivik, 2014; Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Zhang et al., 2005). However, changes in some ratios over time, combined with historical information or source profiles, can provide important insights.

4.1.1. The ubiquity of phenanthrene since the 18th century

The PAH profiles in BEL2 are clearly dominated by phenanthrene (Figure 7-2), whose concentrations are relatively stable over time at around 1.5 ng.g⁻¹ on average. Relative concentrations range between 21 and 54 % of the total amount of PAHs, except for BEL2-1, which corresponds to the most recent period, where the relative concentration falls to 2%. This ubiquity of phenanthrene has already been reported in previous studies on PAHs. Desaulles et al. (2008), in a large-scale study, showed that phenanthrene dominates all PAH profiles in the different types of Swiss soils. This observation was also highlighted by Grimalt et al. (2004) when they studied soils and lake sediments in the Tatras mountains of Poland. Phenanthrene is present in many PAH sources (Ravindra et al., 2008) which could explain its presence in many environmental compartments and different environmental media. A significant content of phenanthrene has been observed in agricultural fire emissions (Kakareka and Kukharchyk, 2003), in urban runoff (Gonzalez et al., 2000; Hoffman et al., 1984) and sewer particles (Rocher et al., 2004). In addition, compared to its structural isomer, anthracene, phenanthrene is more thermodynamically stable (Soclo et al., 2000) and shows a high sorption onto humic acids (Staninska et al., 2015).

4.1.2. Recording of intensive urbanisation

Fluoranthene (FLA) and pyrene (PYR) are two isomers and are often associated in analyses of natural matrices (Soclo et al., 2000; Suman et al., 2016; Yu et al., 2014; Zhang et al., 2008). They are considered as typical pyrogenic products derived from the high-temperature condensation of lower molecular weight aromatic compounds (Soclo et al., 2000). In BEL2, as for phenanthrene, fluoranthene and pyrene have been present since 1711 CE. Relative concentrations of fluoranthene and pyrene ranged from 3 to 12 % and 4 to 13 % respectively. The FLA/(FLA+PYR) ratio is often used in MDR to discriminate between pyrogenic (> 0.4) and petrogenic (< 0.4) products as well as fuel type (De La Torre-Roche et al., 2009). Ideally, a corrective factor taking transport and time effects into account should be applied when calculating the ratio; however, none of the corrective factors present in the literature apply to speleothems in an urban environment (Zhang et al., 2005). A Monte Carlo method was used to compute the uncertainties in the FLA/(FLA+PYR) ratio. Random sampling of the

analytical uncertainties of each parameter was performed using a Box-Muller transformation (Box and Muller, 1958) for each of the 10 000 iterations of the Monte Carlo procedure. Here, the ratio shows a sudden change in behaviour (Figure 7-4), shifting around the 1850s from a phase with values mostly above 0.5, except for a few samples with a very low ratio, to a stable phase with values between 0.4 and 0.5 except for one sample between 1945 and 1960 CE.

This shift occurred during the urbanisation phase and has continued to the present day (Figure 7-4). The urbanisation phase was triggered by a major increase in population in 1825 and resulted in significant modification of the overlying soil (Huard, 2019). Essentially agricultural land was then replaced on a massive scale by residential buildings until the end of the 19th century (Figure 7-4). In addition, this period also corresponds to the Industrial Revolution, in which an agricultural society evolved into an urban and industrial society. The change in human activities probably led to a change in sources. The decrease in the FLA/(FLA +PYR) ratio therefore highlights a change that seems to have been caused by the massive urbanisation of Belleville and its surroundings. This change may be linked to a modification in source, in PAH transport, or both. If we consider the cut-off values for the FLA/(FLA+PYR) ratio to be valid, they appear to indicate a shift from a period dominated by pyrolytic emissions, mainly produced by the combustion of wood, coal or plants (> 0.5), to a period dominated by emissions that are still pyrolytic but essentially from fossil fuels ($0.5 > > 0.4$). However, even if these hypotheses seem consistent with history, they should be treated with caution, as surface modifications, such as soil sealing by buildings and the creation of fills, may have played an important role in modifying the conditions under which PAHs are subsequently mobilised and transported, thus changing the limits of this ratio. Moreover, changes to the soil surface associated with urbanisation also appear to have impacted the OM content transported by infiltration water, as the solid-phase UV fluorescence ratio (Figure 7-3) used to observe variations in the quality of COM shows a change during the period of urbanisation between 1850 and 1900. This period is marked by a red-shift which corresponds to an input of higher-weight or more aromatic organic molecules.

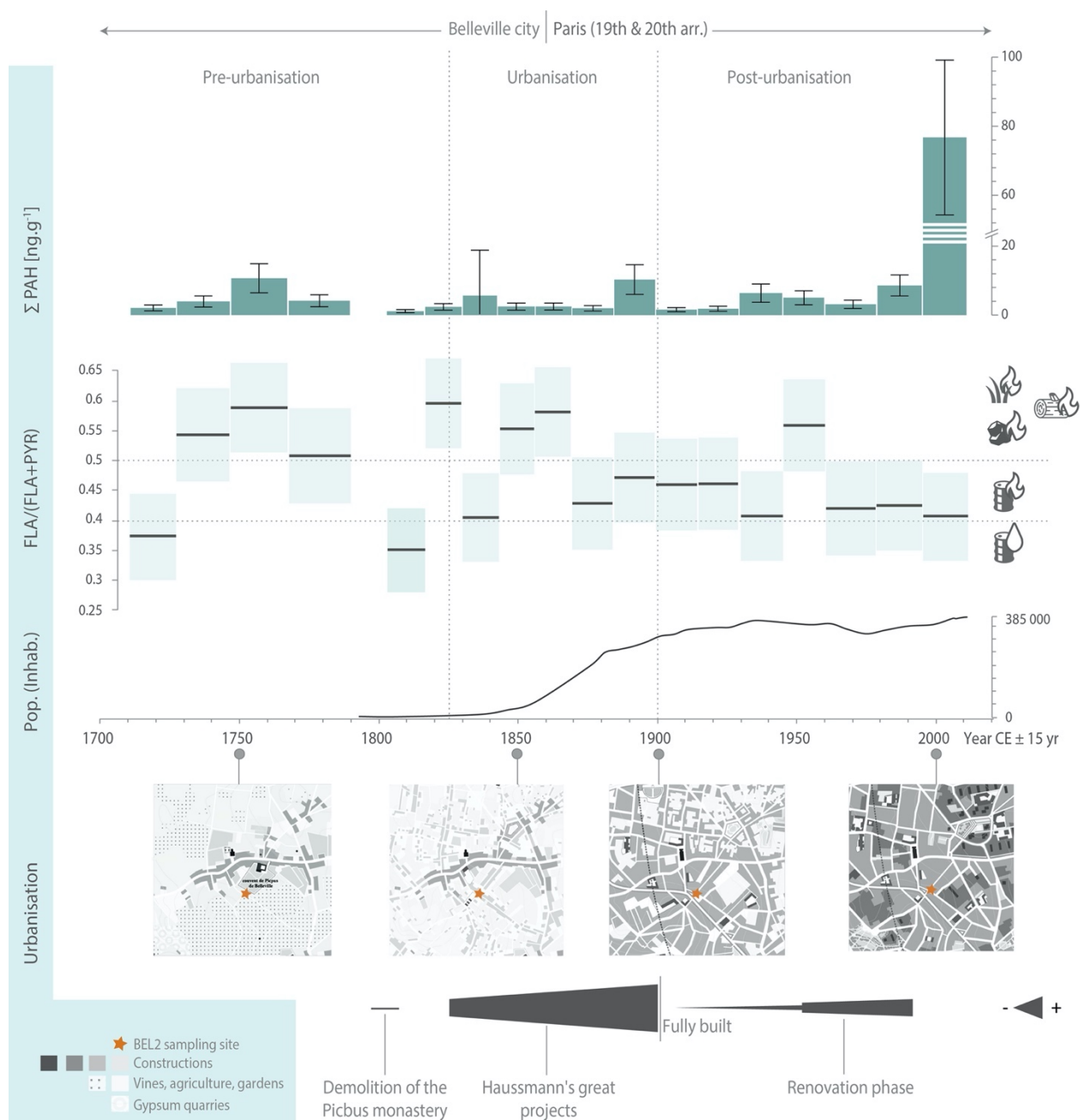


Figure 7-4. PAHs and chronological context. The four Belleville urbanisation maps are extracted and modified from Huard (2019). The demography (Pop.) is expressed in inhabitants and results in a combination of the demography in Belleville before 1860 from EHESS (<http://cassini.ehess.fr/fr/html/>), and the demography of the 19th and 20th districts of Paris recorded by Insee after 1860 (<https://www.insee.fr/fr/statistiques/3698339>). The sources identified by the FLA/(FLA+PYR) ratio are represented by icons on the left: values < 0.4 correspond to petrogenic sources, the values > 0.5 to grass, wood, or coal combustion, and values between 0.4 and 0.5 to fossil fuel combustion.

4.1.3. Change of source in the 1950s

LWM PAHs in BEL2 correlate strongly with total PAHs from 1711 to 1960 CE (Figure 7-5.a, $R^2=0.996$, $n=14$). Between 1960 and 2011 CE (samples 3 to 1), an enrichment in HMW PAHs is observed (Figure 7-5.a). This change is also identified in the evolution

of the proportions of LMW and HMW PAHs (Figure 7-2), where a significant increase in the proportion of HMW PAHs is recorded. In addition, during this period, an emergence of the carcinogenic benzo[a]pyrene, benzo[k]fluoranthene and indeno-pyrene is observed in the PAH profiles (Figure 7-2). All these observations, combined with the absence of any major urban transformations at the surface at that time (Figure 7-4), suggest a change in the source of PAHs since 1960 CE. Previous studies on gross bed solids from Parisian combined sewer deposits (Rocher et al., 2004), urban sediments impacted by stormwater runoff in the USA (Stout et al., 2004) or road debris and the suspended sediment component of urban runoff in New Zealand (Brown and Peake, 2006) also show a very high proportion of HMW PAHs, implying very low LMW/HMW ratios, which the authors link to a pyrogenic origin, indicating a predominance of pyrogenic sources in the final mixture. Benzo[ghi]perylene and indeno-pyrene are present in significant proportions (Figure 7-2 and 7-5.b). They present a ratio between 0.2 and 0.5 implying a fossil fuel combustion source (Tobiszewski and Namieśnik, 2012), which is also confirmed by the FLA/(FLA+PYR) ratio (Figure 7-4).

As motor vehicle emissions are the major sources of emissions in urban areas (Freeman and Cattell, 1990; Shen et al., 2011; Tuominen et al., 1988), the rapid expansion of car production in France during this period (Méot, 2009) is thus certainly responsible for one of the main sources of pyrogenic emissions from fossil fuel combustion. The increase in road traffic contributes to the formation of street dust and urban dust, which deposit on soils. Asphalt also contains significant amounts of PAHs and a mixture of petrogenic and pyrogenic compounds (Brandt and De Groot, 2001; Brown and Peake, 2006). The asphaltting of streets in Paris and the Belleville district gradually replaced cobblestones from the 1980s. This sealing of surfaces facilitates the mobilisation and transport of PAHs by road wash water and urban run-off (Brown and Peake, 2006). Urban dust, from a certified sample (SRM 1649a), presents a profile enriched in HMW PAHs similar to that measured in BEL2-1 (Figure 7-5.b). Urban dust seems to explain the presence of high relative concentrations in HMW PAHs in BEL2_1, particularly in benzo[a]an-thracene, chrysene, benzo[a]pyrene, benzo[k]fluoranthene, benzo[ghi]perylene and in-deno-pyrene (Figure 7-5.b, $R^2=0.99$, $n=6$). Other contaminants may also be present in street dust, such as metallic elements (Brown and Peake, 2006). This seems to be confirmed by an increase in Pb and REE signals in the same period (Pons-Branchu, 2015). The differences between the two profiles can be explained by mixing with other sources, but also by loss or partitioning effects during transport of the PAHs from the surface to the USCD.

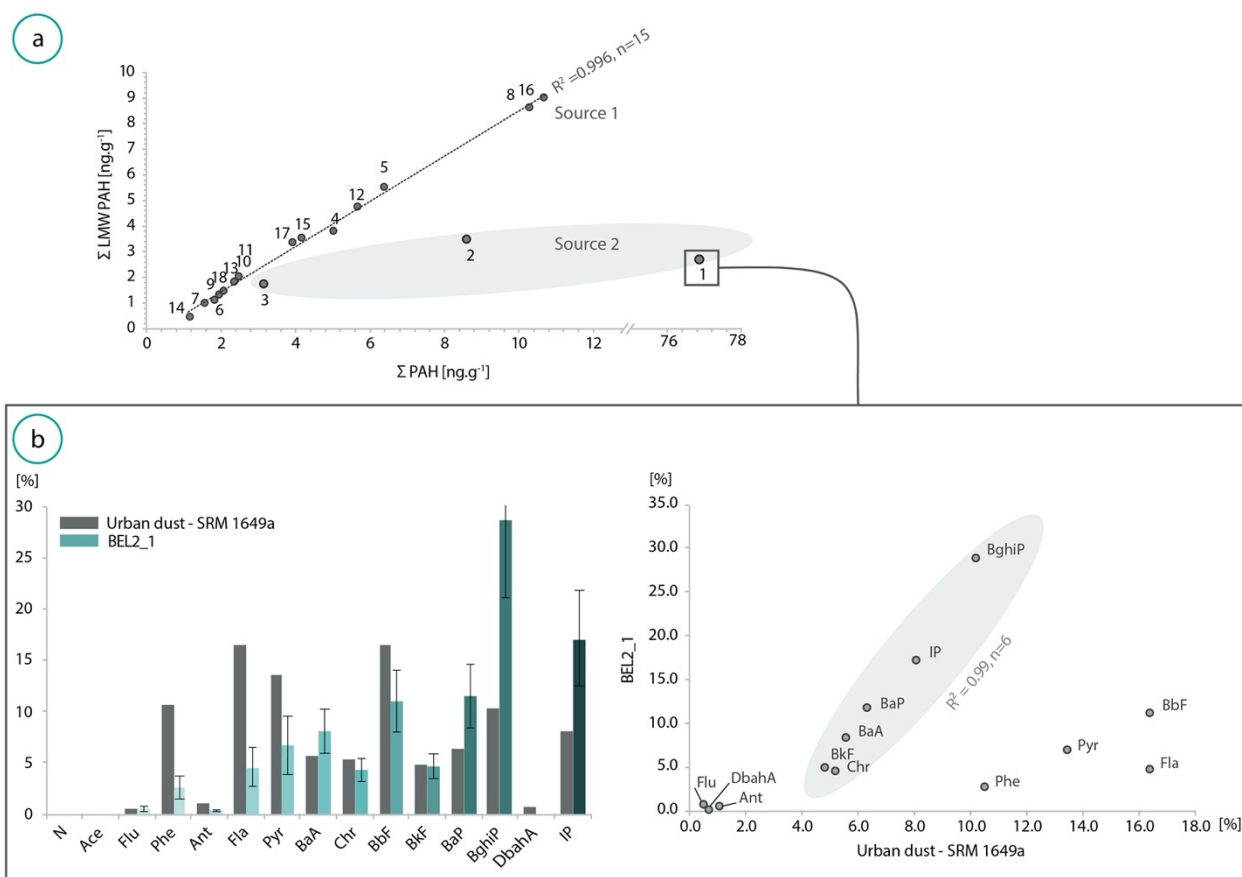


Figure 7-5. a. Relationship between LMW PAHs in ng.g⁻¹ and the sum of PAHs. b. On the left, profiles of the relative concentrations in urban dust from SRM 1649a (certificate values) and in BEL2_1 (1995-2011 CE) measured sample. On the right, plot of BEL2_1 measured concentrations (% of the total PAHs) vs Urban dust concentrations (% of the total PAHs).

4.2. PAH transport processes

4.2.1. The role of OM in PAH transport

PAHs are generally poorly soluble compounds which tend to be linked to OM content of natural waters and soils (Santschi et al., 1997). Humic-like (HL) molecules are the major components of the soil OM and of the dissolved OM (DOM) in natural waters. Their high molecular weight and aromaticity lead to the sorption of hydrophobic molecules such as PAHs (e.g. Jones et al., 1989).

A strong correlation was thus expected between PAH and OC concentrations in USCD. However, as observed in Desaulles et al. (2008), no linear correlation was found between PAHs and OC (Figure 7-6.a, R² 0.04, n=16). Depending on the historical period considered, this could be explained either by an excess of OM quantity relative to PAH concentration, or by a higher rate of PAH sorption on OM. The context of urbanisation and soil sealing (Figure 7-4) supports the idea of a low availability of OM and therefore an increase in PAH sorption on small quantities of OM during periods of higher PAH emissions. In addition, as most of the high PAH concentration samples contain mainly

LMW PAHs, with elevated aqueous solubility and low K_{ow} value, transport of PAHs from soil surface to USCD could have been in the dissolved phase.

Furthermore, variations in COM quality occurred over time (Figure 7-3). The blue-shift observed in the 1760s is associated with lower molecular weight or less aromatic organic molecules. This change could be linked to a change in agricultural practices at this period. At the beginning of the 18th century, waste from Paris was used as fertilizer in the surrounding area (Pons-Branchu et al., 2015), and it is possible that these practices ended in the vicinity of the site after the second half of the 18th century. However, no change in nitrogen was observed during this period. In contrast, a greater contribution of more aromatic molecules (red-shift) was observed during the urbanisation phase. Moreover, contrary to Quiers et al. (2015), it was not possible to model all SPF data with LPF (S1) and OC measurements to obtain quantitative variations of OC at high resolution. This supports the hypothesis of strong quality changes in organic molecules over time, probably linked to changes in surface soils. For example, the addition of gypsum when land was levelled on the surface for the construction of buildings may have led to a change in ionic strength, which may have modified the adsorption conditions. In addition, these elements raise many questions about the origin and nature of OM, because the notion of soil in an urban context is very different from that of soil in a natural environment, as urban soils can have similar characteristics to natural soils or differ fundamentally from them (Lehmann and Stahr, 2007).

4.2.2. Transport by the particulate detrital phase.

Thorium tends to adsorb strongly to clay and oxyhydroxide phases (Langmuir and Herman, 1980) and can bound with detrital particles (Ayalon et al., 1999, Meyer et al., 2012). It also tends to complex and precipitate in the presence of carbonates (LaFamme and Murray, 1987). Thorium can then be considered as a tracer of the particulate detrital phase in BEL2. The correlation ($R^2=0.6$, $n=14$) between OC and thorium content of the USCD (Figure 7-6.b) indicates a covariation between OM and detrital particles fluxes. The relationship between the sum of PAHs and thorium (Figure 7-6.c) seems to correlate with part of the samples including three of the increases in PAHs ($R^2=0.82$, $n=9$). In addition, the samples with a correlation between thorium and PAH concentrations include those corresponding to the urbanisation period (points 10, 11, 12, 13). This suggests that during this period PAH were mainly transported by detrital particles from top soils to the USCD. The sample 9, belonging to the end of urbanisation, corresponds to a clayey lamina, which explains the enrichment in thorium.

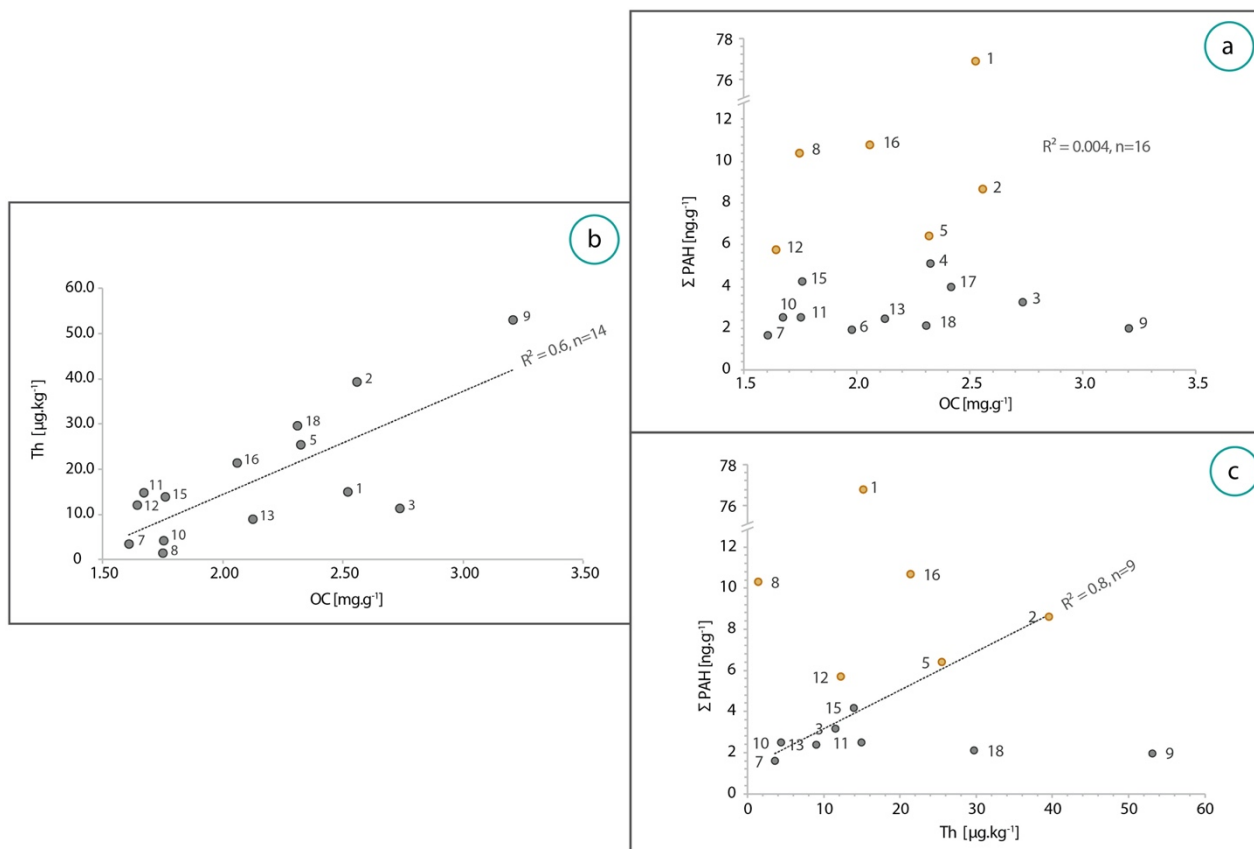


Figure 7-6. a. The relationship between the sum of PAHs in ng.g^{-1} and OC in mg.g^{-1} . Orange dots correspond to PAH increases. b. The relationship between OC in mg.g^{-1} and Th in $\mu\text{g.g}^{-1}$ (from Pons-Branchu et al. (2015)), points 4, 6, and 17 have no associated value in Th and do not appear on the graph. c. The relationship between the sum of PAHs in ng.g^{-1} and Th in $\mu\text{g.g}^{-1}$.

5. Conclusions

The experimental development of a protocol for PAH extraction from USCDs has highlighted the presence of PAHs in sub-surface water in urban environments for 300 years. The evolution of PAHs shows two major events caused by intensive urbanisation. First, the decline in the FLA/PYR ratio in the 1850s seems to highlight the massive urbanisation phase that Belleville underwent between 1825 and 1900 CE, and second, the increase in HMW PAHs over the last 50 years seems to be linked to a change in source explained mainly by urban street dust. These observations bear direct witness to the negative impact of urbanisation on the quality of the seepage water from the Belleville aqueduct, which was used massively for human consumption until the 19th century. The study also highlighted changes in the quality of the OM over time, linked to changes in the surface soils. This work therefore extends our knowledge of the long-term impact of human activity in urban areas on the transfer of pollutants into sub-surface waters. In addition, USCDs once again appear to have good potential as recorders of water quality and human practices. However, the conditions in which they

are formed, and the processes involved in transporting contaminants such as PAHs are important factors that should not be overlooked for interpretation purposes.

Acknowledgements

The “Association des Sources du Nord” (Gérard Duserre, Jean-Luc Largier, Jacques Paulic) and the Mairie de Paris (Bureau des Edifices Culturels et Historiques — Direction des Affaires Culturelles) are thanked for giving access to the Belleville aqueduct and historical information. TC_TN analyses were performed using the geochemistry-mineralogy platform of ISTerre (OSUG-France), and D. Tisserand is acknowledged for her help in acquiring the data. N. Cottin (EDYTEM/USMB) is also thanked for her advice on the PAH analysis. This work was supported by the “HUNIWERS” project from the ANR (grant number 18-CE22-0009).

B - Supplementary material

1. S1. UV Liquid Phase Fluorescence (LPF) measurements

- Procedure

The LPF samples were prepared following the same dissolution procedure as for the OC. However, for each sample, only 10 mg of calcite powder was dissolved with 12 N HCl in an 8 mL vial. After complete dissolution of the sample, the solution was diluted with UHQ water to a final volume of 3 mL. The solutions were sparged with N₂ for 5 minutes as for OC analyses. Each sample was prepared and analysed directly on the same day to avoid organic matter changes. A Varian Cary Eclipse spectrofluorometer with a 10 mm high quartz cuvette was used (Quiers et al., 2015). Two emission spectra from 270 to 600 nm stepping at 10 nm increments were acquired for a 266 nm and 355 nm excitation (wavelength of the two lasers used for SPF). A 5 nm slit width was used for excitation and emission wavelengths. The photomultiplier was powered by a medium voltage of 600 V.

The cuvette was rinsed 3 to 5 times with UHQ water between each sample. A UHQ water blank check was performed every 2-3 samples. Experimental blanks were also performed to determine the fluorescence background from hydrochloric acid.

As the fluorescence intensity in the liquid phase can vary with the pH of the solution, and as the pH is not fixed between samples, data showing the variation in fluorescence intensity as a function of pH was produced.

- Data processing

OM fluorescence in LPF spectra at Ex. 266 nm were simulated with two lognormal functions, one centered at 340 nm \pm 10 nm, also called peak T (Coble, 1996) corresponding to protein-like substances, and another at 440 nm \pm 10 nm, called peak A (Coble, 1996) corresponding to humic-like (HL) substances, instead of a single function centered at 440 nm \pm 20 nm at λ Ex. 355 nm. In addition, four functions were necessary to simulate Raman and Rayleigh emissions (first and second order) (Quiers et al., 2015; Tissier et al., 2013) (Figure 7-7).

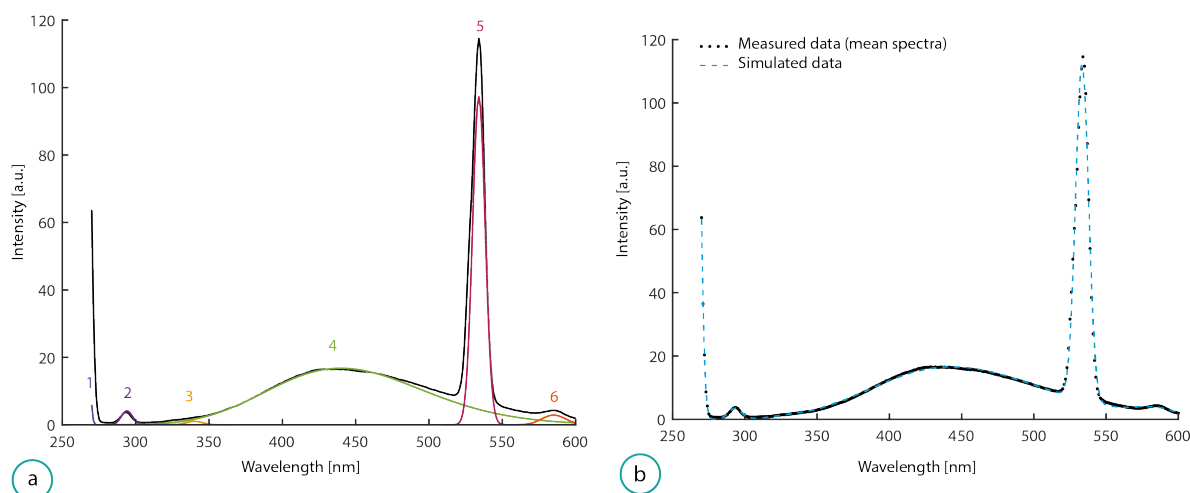


Figure 7-7. S1 - Representation of the six lognormal functions fitted to the LPF measured mean spectrum (Ex.266 nm) (centers, widths, and area). Functions 1 and 5 correspond to Rayleigh emissions respectively first and second order, functions 2 and 6 are Raman emissions.

Based on the calibration of fluorescence intensity variation with pH, a relative standard deviation of 5% was calculated for measurements carried out under λ_{ex} . 355nm and 10% under λ_{ex} . 266nm in acidic conditions i.e., pH [2-6.5].

- Results

Age	Relative Depth	Sampling Depth	Name	λ_{Ex} . 266 nm				λ_{Ex} . 355 nm			
				λ_{Em} . 340 nm		λ_{Em} . 440 nm		Total Fluorescence Intensity	λ_{Em} . 440 nm		
				Center position	Intensity	Center position	Intensity		Center position	Intensity	
2008	0.5	0.5	BEL2-0	344	0.0	442	269797.0	269797.0	448	152050.3	
1999	1.75	2.5	BEL2-1	334	0.0	442	247136.0	247136.0	448	139607.0	
1988	3.5	4.5	BEL2-2	330	117.2	445	356258.3	356375.5	451	207308.4	
1965	7	7.5	BEL2-3	330	0.0	444	286235.1	286235.1	451	162273.6	
1955	8.5	9.75	BEL2-4	331	0.0	444	281760.1	281760.1	451	159826.5	
1938	11	12.75	BEL2-5	350	0.0	444	266192.8	266192.8	450	148097.0	
1922	13.5	15.25	BEL2-6	330	601.8	443	238639.0	239240.8	451	127860.9	
1906	16	17.5	BEL2-7	330	2168.3	440	185270.1	187438.4	449	96210.6	
1886	19	19.5	BEL2-8	330	1219.4	442	256700.0	257919.3	448	14145.7	
1876	20.5	21.5	BEL2_9	330	2364.1	442	233784.0	236148.1	449	117587.2	
1863	22.5	24	BEL2_10	330	887.8	442	248334.7	249222.5	450	127978.0	
1849	24.5	26.25	BEL2_11	332	5.8	441	198194.0	198199.8	448	104313.5	
1836	26.5	28	BEL2_12	330	1572.1	442	273794.6	275366.6	449	137227.1	
1823	28.5	30.75	BEL2_13	346	0.0	443	282990.1	282990.1	450	157351.1	
1780	35	35.5	BEL2_15	330	1482.7	444	317587.5	319070.2	452	170661.5	
1757	38.5	39	BEL2_16	330	11.4	444	234013.8	234025.2	449	120095.6	
1734	42	42	BEL2_17	330	2.2	446	264031.0	264033.2	452	149133.9	
1714	45	44.5	BEL2_18	333	63.2	448	325814.3	325877.5	458	163559.1	

Tableau 7-3. S1 - LPF results after simulation in BEL2. Center variations are expressed in nm and fluorescence intensity [a.u.] is normalized by the mass of each sample. Age is expressed in Year CE and depth in mm.

2. S2 Dating realised on BEL2 by Pons-Branchu with U/Th and laminae counting published in Pons-Branchu et al., 2014.

REF axis = 45.5 mm/300 laminae = 0.152 mm/yr

ERR = ± 15 yr

TC/TN/LPF samples	Depth	Depth Ref	Age	TE samples	Depth	Depth Ref	Age published	Age reset from ref axis	PAHs samples	Top depth ref	Bottom depth ref	Top age	Bottom age	Mean Depth	Mean Age
BEL2-0	0.5	0.5	2008												
BEL2-1	2.5	1.75	1999	BEL2-1	1	1.5	2004	2001	BEL2-1	0	2.5	2011	1995	1.2	2003
BEL2-2	4.5	3.5	1988	BEL2-2	4.5	3.5	1981	1988	BEL2-2	2.5	5	1995	1978	3.7	1986
BEL2-3	7.5	7	1965	BEL2-3	8.5	7	1954	1965	BEL2-3	5	7.75	1978	1960	6.4	1969
BEL2-4	9.75	8.5	1955						BEL2-4	7.75	10	1960	1945	8.9	1952
BEL2-5	12.75	11	1938	BEL2-4	12.75	11	1925	1938	BEL2-5	10	12.5	1945	1929	11.2	1937
BEL2-6	15.25	13.5	1922						BEL2-6	12.5	14.75	1929	1914	13.6	1921
BEL2-7	17.5	16	1906	BEL2-5	14.75	16	1911	1906	BEL2-7	14.75	17	1914	1899	15.9	1906
BEL2-8	19.5	19	1886	BEL2-15	15	19	1910	1886	BEL2-8	17	19.25	1899	1884	18.1	1891
BEL2-9	21.5	20.5	1876	BEL2-6	18.25	20.5	1888	1876	BEL2-9	19.25	21.5	1884	1869	20.4	1877
BEL2-10	24	22.5	1863	BEL2-7	20.5	22.5	1872	1863	BEL2-10	21.5	23.5	1869	1856	22.5	1863
BEL2-11	26.25	24.5	1849	BEL2-8	24.5	24.5	1845	1849	BEL2-11	23.5	25.5	1856	1843	24.5	1849
BEL2-12	28	26.5	1836	BEL2-9	26.5	26.5	1832	1836	BEL2-12	25.5	27.5	1843	1830	26.5	1836
BEL2-13	30.75	28.5	1823	BEL2-10	30	28.5	1808	1823	BEL2-13	27.5	29.5	1830	1816	28.5	1823
									BEL2-14	29.5	31.5	1816	1803	30.5	1810
BEL2-15	35.5	35	1780	BEL2-12	37.5	35	1757	1780	BEL2-15	33.5	37	1790	1767	35.2	1779
BEL2-16	39	38.5	1757												
BEL2-16b	39	38.5	1757	BEL2-13	40.5	38.5	1737	1757	BEL2-16	37	40	1767	1747	38.5	1757
BEL2-17	42	42	1734						BEL2-17	40	43	1747	1727	41.5	1737
BEL2-18	44.5	45	1714	BEL2-14	44.5	45	1710	1714	BEL2-18	43	45.5	1727	1711	44.2	1719

C. Comparaison avec un environnement rural à la fin du XIX^{ème} siècle.

Le sommet de l'USCD RUN-C-04, correspondant à une période estimée par comptage de lamine entre 1850 et 1860 CE (i.e. date de l'arrêt de l'alimentation en eau de la concrétion par la mise en place d'une conduite forcée), a également été échantillonné dans l'aqueduc de Rungis et la composition en HAP et en CO ont été analysées. La concentration en carbone organique est de $1,4 \pm 0,1 \text{ mg.g}^{-1}$, soit très légèrement inférieure à celle de Belleville à la même époque ($BEL2-11 = 1,7 \pm 0,3 \text{ mg.g}^{-1}$).

En revanche, les résultats en HAP sont très différents de ceux de Belleville à la même période. Les concentrations en HAP totaux sont de $14,8 \pm 1,9 \text{ ng.g}^{-1}$, soit près de 6 fois plus que dans BEL2-11 ($2,5 \pm 1,0 \text{ ng.g}^{-1}$), avec une proportion en HAP lourds supérieure à celle en HAP légers (respectivement 65 % et 35 %) (Figure 7-8). La distribution en HAP est dominée par les HAP plus aromatiques tels que le BaA, BbF, BkF, BaP et l'IP que l'on ne retrouve pas dans le profil de distribution en HAP de BEL2-11.

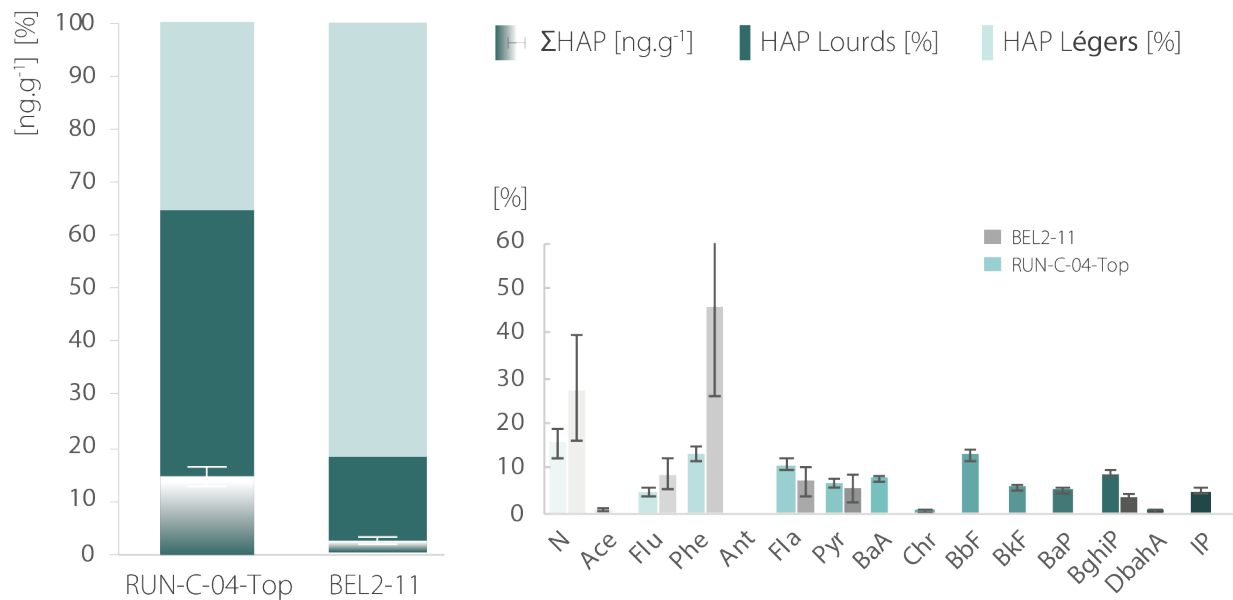


Figure 7-8. Distribution des HAP dans les échantillons RUN-C-04 (Rungis) et BEL2 (Belleville). A gauche, en blanc, la somme des HAP en ng.g^{-1} avec l'erreur relative ainsi qu'un histogramme empilé (en %) des HAP légers (bleu clair) et des HAP HMW (bleu foncé). Dans la partie droite, les distributions des HAP (concentrations normalisées par la somme des HAP en %) pour Rungis en nuances de bleu et Belleville en nuances de gris.

La croissance de RUN-C-04, y compris la partie sommitale de l'échantillon, a eu lieu pendant une période où la zone environnante était encore non-urbanisée et dominée par l'agriculture. Par conséquent, des concentrations en HAP plus faibles que dans BEL2 à la même période étaient attendues. Or, ce n'est pas ce qui est constaté.

Les concentrations élevées en HAP dans RUN-C-04 peuvent s'expliquer par des différences d'alimentation en eau entre les deux échantillons. En effet, l'USCD de Belleville est alimenté par des infiltrations d'eaux provenant du toit de l'aqueduc et, bien qu'à cette période l'urbanisation en surface soit avancée, les sols ne sont pas encore imperméabilisés ce qui signifie que les eaux qui s'infiltrent sont très probablement locales. En revanche, RUN-C-04 a été alimenté par des eaux circulant dans l'aqueduc qui proviennent de multiples sources, drainant ainsi une zone nettement plus large. Par ailleurs, il est possible qu'une partie non-négligeable des HAP proviennent de sources atmosphériques. En effet, le regard 13 de l'aqueduc de Rungis, où a été prélevé l'échantillon RUN-C-04, se trouve en surface et des échanges avec l'air extérieur y sont donc possibles. La composition en HAP de RUN-C-04 résulte donc très probablement d'un mélange entre des apports atmosphériques et des apports par les eaux de l'aqueduc. En outre, les profils en HAP entre les deux sites à la même période sont très différents. Deux hypothèses sont alors possibles pour expliquer ces différences : (i) une source locale a influencé la composition des eaux de Rungis ou de l'atmosphère à proximité du regard 13, (ii) les processus de transport des HAP sont différents entre les deux sites.

Les eaux de Rungis sont un mélange d'eaux provenant de nombreuses sources, alimentées des infiltrations d'eau de pluie et d'eaux de ruissellement, drainant une surface s'étalant sur plusieurs communes. Il est ainsi difficile d'identifier les sources en HAP à l'origine de la composition de ce mélange. L'activité principale à proximité du site est l'agriculture. L'incinération des déchets agricoles à l'air libre, bien que fortement réglementée aujourd'hui en France, était une pratique très émissive en HAP et répandue par le passé (Kakareka and Kukharchyk, 2003). Toutefois, les retombées atmosphériques liées à ce type d'incinération sont principalement riches en composés de faible poids moléculaire ce qui n'explique pas la distribution en HAP de RUN-C-04. La forte prédominance en HAP lourds pourrait néanmoins s'expliquer par un transport des HAP essentiellement par la phase particulaire (i.e. colloïdes ou matières en suspension). En effet, les HAP de haut poids moléculaire sont faiblement solubles et possèdent des valeurs de K_{OC} élevées ce qui favorise leur sorption et leur déplacement en phase particulaire dans l'eau (Ollivon et al., 2006).

Chapitre 8 - Variations à haute-résolution du contenu
organique (matière organique et HAP) dans un
USCD : essais de modélisation.

A - Modélisation des données de fluorescence UV en phase solide par l'utilisation du carbone organique et de la fluorescence UV liquide pour obtenir des variations quantitatives à haute résolution de la MO.

La technique de fluorescence en phase solide est une méthode efficace non destructive et hautement résolutive (ici 15 μm) qui permet d'analyser la matière organique d'un échantillon solide sans la modifier (Albrecht et al., 2015; Ammari et al., 2014). Toutefois, le signal de fluorescence apporte une information sur la qualité de la matière organique chromophorique présente mais ne peut pas être utilisé de manière quantitative. Des mesures ponctuelles de concentration en carbone organique pourraient permettre de calibrer le signal de fluorescence en phase solide de manière à obtenir des variations quantitatives de carbone organique à haute résolution, à la fois sous forme de transect temporel le long de l'échantillon ou, de manière élargie, sous forme d'une cartographie spatiale dans l'échantillon (Quiers et al., 2015). Néanmoins, les effets de cristallinité au sein des spéléothèmes peuvent entraîner des variations de densité optique induisant alors une variation de l'intensité de fluorescence sans qu'il n'y ait nécessairement une variation de quantité de matière (Genty et al., 1997; Siobhán F. McGarry and Baker, 2000; Perrette et al., 2000; Quiers et al., 2015). La modélisation du signal de fluorescence solide au moyen du signal de fluorescence liquide mesuré sur certaines zones de l'échantillon pourrait permettre de s'affranchir de cet effet de matrice.

1. Étape préliminaire : mise en forme des données

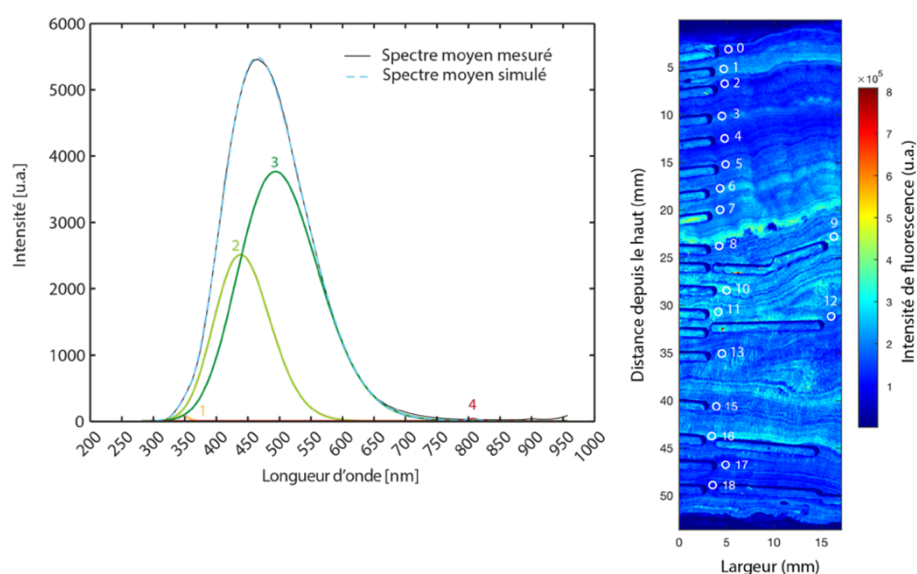


Figure 8-1- A droite, les 18 zones de rééchantillonnage des données SPF à partir de la cartographie de fluorescence sur laquelle sont visibles les micro-prélèvements pour les mesures LPF et COT. A gauche, le résultat de simulation du spectre moyen extrait correspondant à (1) des composés de type acides aminés, (2) et (3) des composés poly-aromatiques (type humique), (4) la réflectance infra-rouge (NIRR).

Après échantillonnage des poudres pour analyses en CO et LPF (cf. Chapitre 6), l'USCD a été mesuré en SPF (λ_{Ex} . 266 nm, 50 μm x 50 μm). Une extraction des spectres situés à proximité de chaque zone d'échantillonnage (dans un rayon de 1 mm, soit 1252 spectres en moyenne par zone) a été réalisée à partir de l'image hyperspectrale (IHS) brute (Figure 8-1).

Le nombre de fonctions, correspondant au nombre de fluorophores, ainsi que leurs paramètres sont préalablement ajustés à partir du spectre moyen des extractions (cf. méthode Chapitre 6). La simulation spectrale a ensuite été appliquée au spectre moyen de chacune des zones d'extraction ($n=18$). Les concentrations en CO et les mesures de fluorescences liquides ont préalablement été traités et les résultats sont détaillés ci-avant (cf. Chapitre 7).

2. Résultats et discussion

2.1. Relations entre les différents fluorophores

Une matrice de corrélation des aires sous pics moyennes de chaque fonction a été réalisée pour tester d'éventuelles relations entre les fluorophores en phase solide mais également en phase liquide.

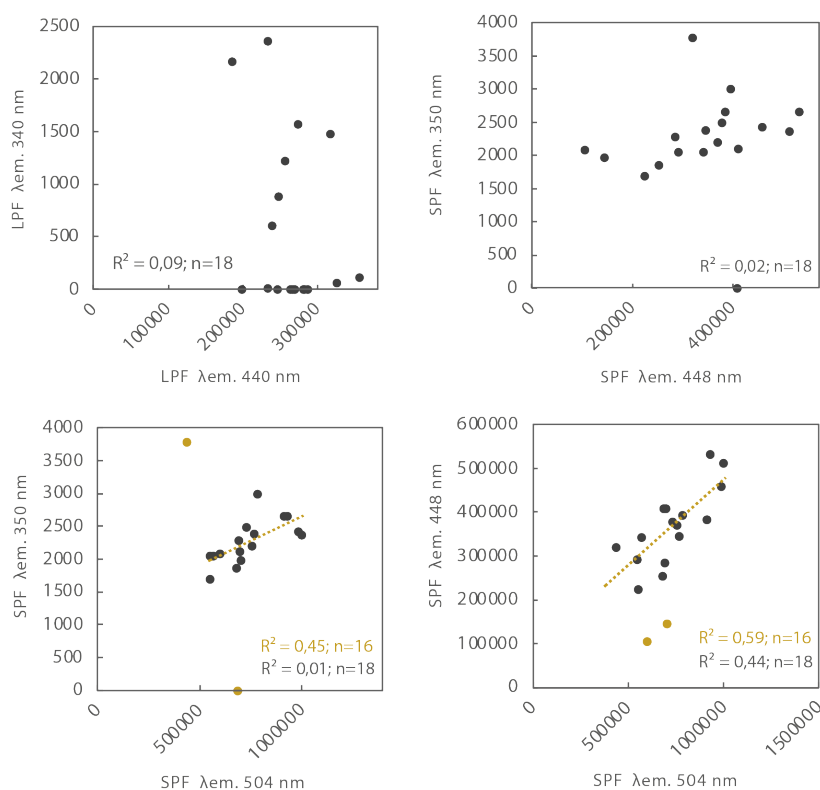


Figure 8-2. Matrice des corrélations entre les différents fluorophores, les faibles coefficients de détermination sont donnés à titre indicatif.

Les résultats de la matrice des corrélations (Figure 8-2) indiquent de manière surprenante qu'aucune relation n'est mise en évidence en LPF et en SPF entre les émissions de fluorescence associées aux composés organiques de type acides aminés (λ Em. 340 et 350 nm) et les émissions associées aux composés organiques aromatiques (λ Em. 440, 448 et 504 nm). Au vu de leurs faibles intensités, les émissions de fluorescence associées aux composés organiques de type acides aminés sont considérées comme négligeables. En revanche, une légère relation est présente en phase solide entre λ Em. 459 nm et λ Em. 532 ($R^2 = 0,44$; $n = 18$; $p = 0,05$).

2.2. Modélisation des données de fluorescence en phase solide par les concentrations en carbone organique

Au vu de la relation des émissions de fluorescence solide à 448 et 504 nm, un modèle linéaire simple a d'abord été testé entre les concentrations en CO (C_{CO}) et la somme des émissions de fluorescence en phase solide à 448 nm, $I(SPF_{448})$, et 504 nm, $I(SPF_{504})$, sur les 18 zones rééchantillonnées :

$$C_{CO} = a + b \times [I(SPF_{448}) + I(SPF_{504})]$$

Toutefois, aucune relation n'a pu être mise en évidence par ce modèle (R^2 ajusté = 0,047 ; $n = 18$; $p = 0,2$). D'autres modèles, multilinéaires et non-linéaires, ont également été testés sans succès (R^2 ajusté < 0,05 ; $n=18$). L'analyse des résidus a permis de montrer une anomalie au niveau du point 9. Ce point correspond à la concentration en CO la plus élevée du jeu de donnée. Il a été choisi de l'écarter, ce qui a permis d'améliorer significativement les résultats. La relation la plus forte a été obtenue à partir du modèle non-linéaire (R^2 ajusté = 0,49 ; $n = 17$; p -value < 0,05) mais celle du modèle linéaire simple est également significative (R^2 ajusté = 0,47 ; $n = 17$; p -value < 0,05). Toutefois, ces relations restent trop faibles (R^2 ajusté < 0,8) pour que l'un des modèles soit validé. L'absence de relation entre le CO et l'intensité de SPF signifie qu'un ou plusieurs facteurs interviennent. Plusieurs hypothèses sont alors possibles :

- (i) L'évolution des occupations de sols en surface à cause de l'urbanisation induit des variations qualitatives importantes dans les apports de MO au cours du temps.
- (ii) La présence d'éléments métalliques dans BEL2, notamment du plomb, mis en évidence par les résultats des analyses géochimiques des éléments traces inorganiques, peut conduire à des interactions et complexations avec la MO qui peut entraîner une extinction de la fluorescence (i.e. effet de quenching) (Masuhara et al., 1984; Merdy et al., 2009; Seritti et al., 1994).
- (iii) Bien que la croissance de BEL2 soit régulière et que l'échantillon ne semble pas particulièrement affecté par des variations importantes de cristallinité

(i.e. porosité), des variations de densité optique pourraient influencer le signal de fluorescence solide (Genty et al., 1997; Siobhán F. McGarry and Baker, 2000; Perrette et al., 2000; Quiers et al., 2015).

Pour tester la première hypothèse, un découpage du jeu de données a été réalisé selon trois périodes temporelles définies en fonction de l'évolution de l'urbanisation en surface (cf. Chapitre 7) : (i) la période de pré-urbanisation (1711-1825 CE) correspondant aux points 0 à 7, (ii) la période d'urbanisation (1825-1900 CE), points 8 à 12 sans compter le point 9, (iii) la période post-urbanisation (1900-2012 CE), points 13, 15, 16, 17 et 18. Les résultats des modèles sont très variables. En effet, avec le modèle linéaire multiple, pour les périodes de pré-urbanisation et de post-urbanisation, il n'a pas été possible de modéliser le signal, respectivement R^2 ajusté = 0,004 et 0,28. En revanche, pour la période d'urbanisation une corrélation est observée (R^2 ajusté = 0,73). Toutefois, ce découpage a conduit à appliquer le modèle sur des jeux de données restreints (e.g. $n = 4$ pour la période d'urbanisation).

Le découpage selon les périodes de changements d'occupation des sols en surface n'a donc pas permis d'améliorer les résultats de modélisation. Il est possible que les variations en MO soit beaucoup plus fines, ce qui nécessiterait de découper le jeu de données en sous-groupes au sein même des grandes périodes d'urbanisation. Toutefois, cette solution n'est pas envisageable car les modèles reposeraient sur un nombre de points trop restreints.

2.3. Correction des effets de densité optique des mesures en fluorescence en phase solide par la fluorescence en phase liquide.

L'influence de la densité optique sur le signal de fluorescence solide ne peut pas être écartée et pourrait expliquer l'absence de relation entre CO et SPF. Dans leur étude Quiers et al. (2015) ont utilisé un modèle non-linéaire prenant en compte le signal de réflectance proche infra-rouge (à 812 nm) émis par la diode générant la fluorescence YAG. À cette longueur d'onde, très peu d'interactions avec la matière sont connues, cette mesure peut donc être considérée comme liée, en premier ordre, à la densité optique de la calcite. Dans le cas de BEL2, le signal de réflectance infra-rouge est très faible (Figure 8-1), voire nul, et n'a donc pas pu être intégré au modèle, ce qui pourrait expliquer l'absence de relation dans les modèles. Afin de corriger les données de SPF des effets de matrice, des modèles entre SPF et LPF ont été testés. Selon le principe de parcimonie, un modèle linéaire simple a d'abord été testé entre l'émission de fluorescence en phase liquide à 440 nm et la somme des émissions de fluorescence en phase solide à 448 nm et 504 nm sur les 18 zones rééchantillonnées (Figure 8-3) :

$$I(LPF_{440}) = a + b \times [I(SPF_{448}) + I(SPF_{504})]$$

Une légère relation négative est mise en évidence (R^2 ajusté = 0,36 ; $n = 18$; p -value < 0,05) mais la dispersion autour du modèle demeure trop importante.

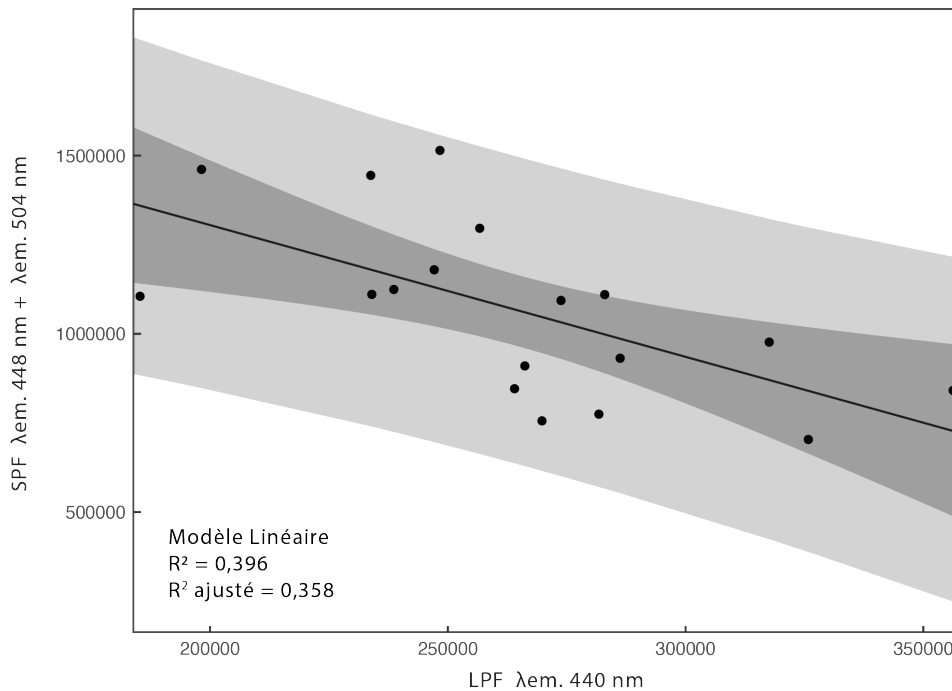


Figure 8-3. Résultat du modèle linéaire simple entre l'émission LPF à 440 nm, et la somme des émissions SPF à 448 et 504 nm.

Un modèle de régression linéaire multiple à partir des émissions de fluorescence en phase solide à 448 nm et 504 nm a alors été testé tel que :

$$I(LPF_{440}) = a + b \times I(SPF_{448}) + c \times I(SPF_{504})$$

Toutefois, ce dernier n'a pas permis d'améliorer la qualité du modèle (R^2 ajusté = 0,35 ; $n = 18$; p -value < 0,05). Finalement, le modèle non-linéaire simple du type :

$$I(LPF_{440}) = a + b_1[I(SPF_{448}) + I(SPF_{504})]^{b_2}$$

présente un R^2 ajusté supérieur aux modèles linéaires (R^2 ajusté = 0,41 ; $n = 18$; p -value < 0,05) mais insuffisant pour parler de corrélation.

Afin de tenter d'améliorer la modélisation, les résidus du modèle non-linéaire ont été examinés et quatre points ont été identifiés comme potentiellement aberrants (Figure 8-4). Ces points ne semblent pas liés à des dépôts particuliers au sein de BEL2, et sont donc probablement dus à des biais expérimentaux. Il a été choisi de les retirer du jeu de données et d'exécuter les modèles une nouvelle fois.

Le modèle multilinéaire présente alors les meilleurs résultats et semble statiquement corrélé, toutefois le R^2 ajusté est inférieur à 0,80 (R^2 ajusté = 0,66 ; $n = 14$; $p < 0,05$). Le modèle n'a donc pas été retenu.

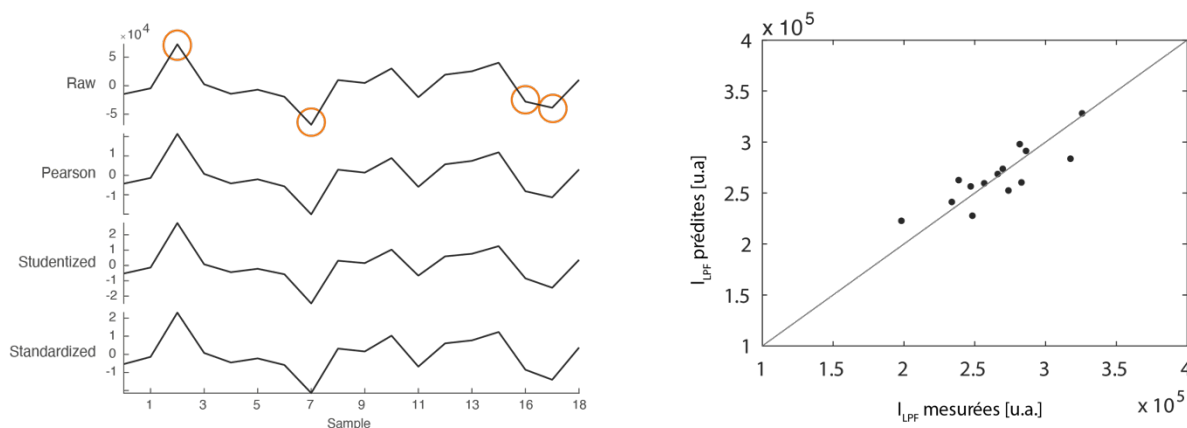


Figure 8-4. A gauche, graphique des résidus du modèle de régression linéaire multiple, les points entourés en oranges semblent correspondre à des « outliers ». A droite, graphique des valeurs d'intensité de fluorescence en phase liquide (LPF) prédites vs mesurées avec le modèle multilinéaire.

L'impossibilité de modéliser correctement les données de fluorescence solide avec les données de fluorescence liquide soulèvent plusieurs problèmes. Une partie de ces problèmes peuvent être d'ordre expérimental et peuvent provenir (i) d'une erreur de correspondance entre l'échantillonnage des poudres pour les mesures en LPF et le rééchantillonnage des spectres de fluorescence en phase solide, (ii) d'une influence du pH lors de l'analyse de la fluorescence en phase liquide (Hartland et al., 2010) ou (iii) d'un réarrangement des molécules organiques (agrégation/désagrégation) à cause des conditions acides de la solution (Ferreira et al., 2001; Sutton and Sposito, 2005). Cette dernière hypothèse est toutefois peu probable car ces changements se produisent lentement (quelques heures à jours, Ferreira et al., 2001) et la dissolution de la matrice cristalline a été réalisée rapidement (quelques minutes seulement) en utilisant de l'HCl 12N. De plus, l'analyse en LPF a été réalisée directement après. En revanche, bien que le volume d'HCl ait été calculé à partir de la masse de calcite pour respecter l'équilibre de la réaction de dissolution et obtenir un pH neutre, faute d'une mesure précise du pH des solutions analysées en fluorescence liquide, une influence de ce dernier sur le signal de fluorescence ne peut pas être écartée. En effet, la dissolution a été réalisée dans un petit volume d'eau (3 mL) avec de l'HCl 12N pour que la réaction soit rapide (i.e. éviter les réarrangements moléculaires). Or, à ces concentrations, une variation de quelques microlitres d'HCl peut entraîner une variation importante du pH qui peut avoir des conséquences non négligeables sur l'intensité de fluorescence (surtout en milieu acide) comme le témoigne le graphique Figure 8-5.

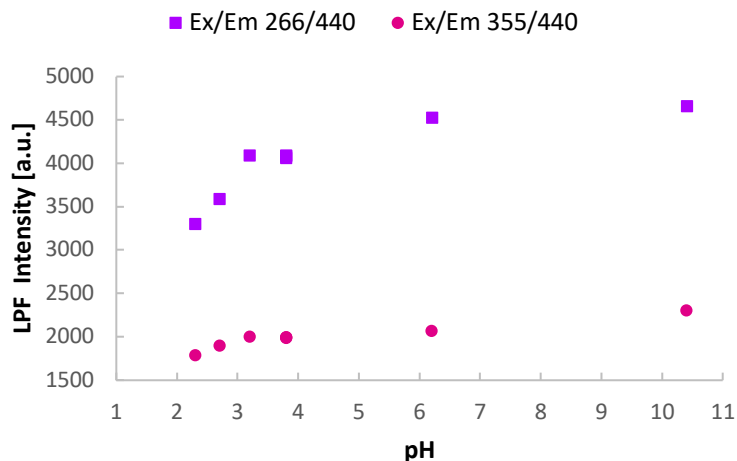


Figure 8-5. Influence du pH sur l'intensité de fluorescence en phase liquide.

Toutefois, une autre partie de ces problèmes, comme déjà évoqué avec le modèle CO/SPF, peut provenir des variations qualitatives importantes de la matière organique au cours du temps pouvant entraîner des interactions moléculaires différentes en phase solide ou en phase liquide. En effet, la rigidification des molécules organiques piégées dans la matrice cristalline peut influencer le comportement de relaxation des polymères, en entraînant une diminution des émissions non-radiatives et une exaltation de la fluorescence (Mizobe et al., 2006). Par ailleurs, contrairement à Quiers et al. (2015), aucune relation n'a été observée entre le CO et la LPF. Cela tend ainsi à renforcer les deux dernières hypothèses (i.e. influence du pH et variation de MO en qualité).

Pour conclure, contrairement à Quiers et al. (2015), il n'a pas été possible de modéliser les données de fluorescence en phase solide avec les mesures de carbone organique pour obtenir des variations quantitatives du carbone organique à haute résolution. Les variations importantes, au cours du temps, de la qualité des matières organiques et de la quantité en éléments métalliques, semblent être l'hypothèse la plus probable pouvant expliquer ces résultats. En effet ces variations peuvent notamment entraîner des effets de « quenching » ou d'exaltation de la fluorescence suivant leur nature, leur complexation ou leurs interactions avec la matrice cristalline. Par ailleurs, ces variations de qualité de matière organique s'expliquent très certainement par les changements importants de l'occupation du sol en surface et les activités humaines en lien avec l'urbanisation. Toutefois, un biais expérimental lié à l'influence du pH sur l'intensité de fluorescence en phase liquide ne peut pas être écarté et nécessiterait une optimisation du protocole.

B - Variations à haute-résolutions des HAP par la mesure des déclins de fluorescence.

Les HAP sont généralement analysés par des méthodes classiques de chimie analytique qui nécessitent des quantités de matière « importantes » (minimum 1 g), impliquant une faible résolution temporelle (entre 10 – 20 ans, en fonction de la croissance de l'échantillon) (Cf. Chapitre 7 ; Garagnon et al., 2023). Les propriétés de fluorescence des HAP permettent d'utiliser des techniques de spectrométrie. Le signal de fluorescence en phase solide mesuré à l'état stationnaire dans les différents USCD est dominé par l'émission de fluorescence de la MO. Il ne permet donc pas d'identifier les HAP. Tout comme la mesure de fluorescence à l'état stationnaire, l'analyse des déclins de fluorescence (ou fluorescence résolue en temps) est une technique non-destructive, rapide et hautement résolutive (ici 50 μm) qui permet de caractériser les composés organiques contenus dans la matrice par leur temps de décroissance de fluorescence. Son utilisation pourrait permettre de séparer l'émission des HAP de l'émission plus rapide des composés organiques mono-aromatiques et des matières humiques (Selli et al., 2004) pour obtenir des variations temporelles semi-quantitatives en HAP à haute résolution. Une calibration de ce signal par des mesures ponctuelles de concentration en HAP est également envisagée pour une détermination quantitative.

Des variations des temps de déclins sont observées à partir des cartographies de déclins de fluorescence le long de BEL2 à $\lambda_{\text{ex.}}$ 266 nm (Figure 8-6). Toutes longueurs d'onde d'émission confondues, les temps de déclin de fluorescence sont compris entre 4 ns (valeur minimum liée aux caractéristiques du dispositif) et 10 ns. Or, excepté pour l'anthracène et le fluorène, qui ont respectivement des temps de déclin de 3,8 et 5 ns, les temps de déclin de fluorescence des HAP en solution sont généralement compris entre 20 ns et plus de 100 ns (Pyrène) (Karlitschek et al., 1998; Selli et al., 2004). Le temps de déclin du phénanthrène, HAP mesuré dans tous les échantillons de BEL2 en proportions importantes (entre 20 et 60 %, sauf BEL2-1), est d'environ 37 ns dans l'eau (Karlitschek et al., 1998). Pourtant, il ne semble pas être identifié avec la mesure des déclins de fluorescence en phase solide. De plus, le paramètre d'hétérogénéité q ne présentent aucune variation significative le long de l'échantillon.

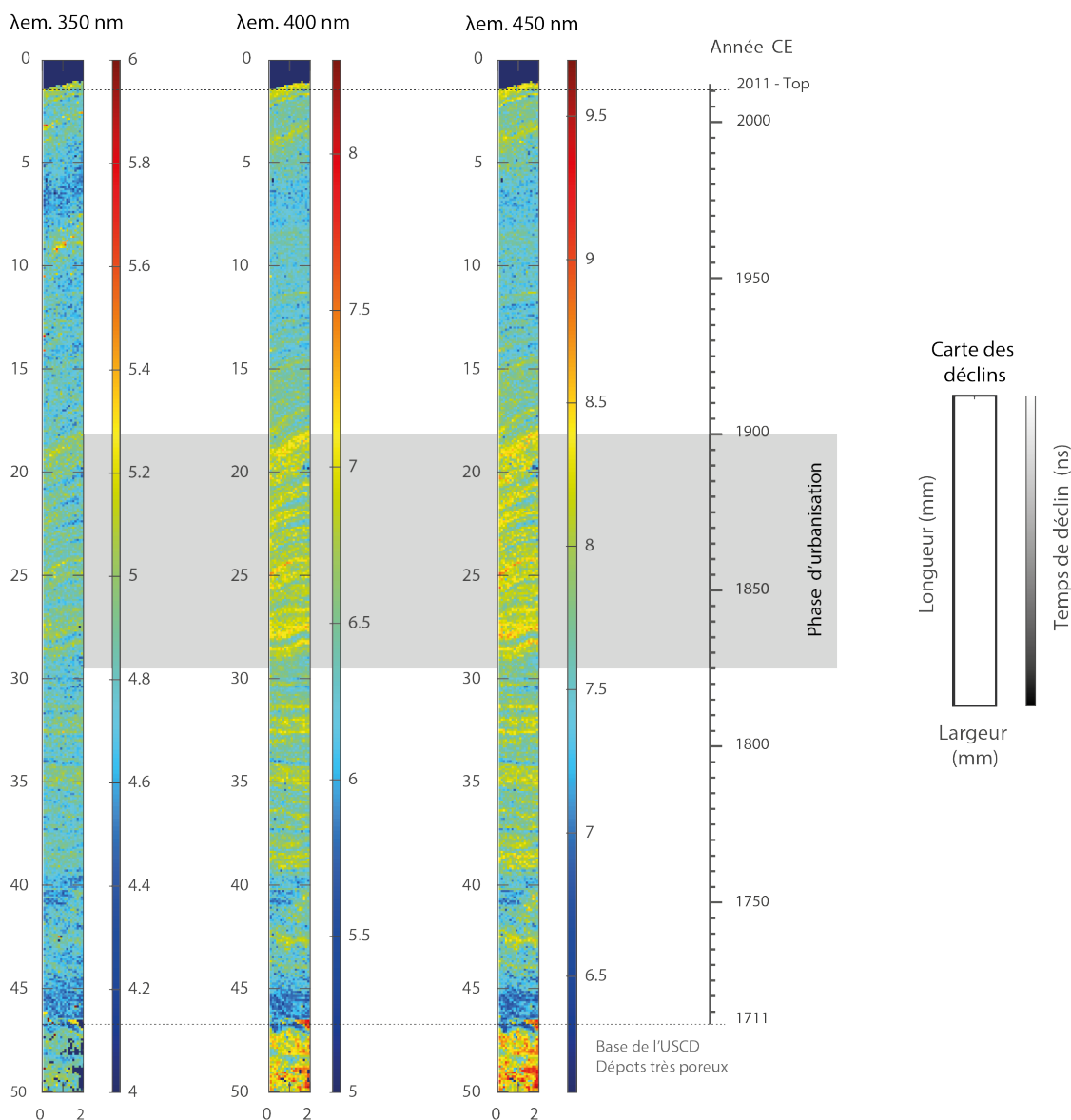


Figure 8-6. Cartographie des déclin de fluorescence à λ_{ex} . 266 nm et λ_{em} . 350 nm, 400 nm et 450 nm, et la légende associée (à droite).

La complexité de la décroissance de la fluorescence des MO peut être due à divers processus intra et intermoléculaires et aux caractéristiques structurales de la matrice. En effet, l'interaction du fluorophore avec l'environnement peut soit augmenter, soit diminuer l'efficacité du transfert d'énergie, ce qui peut affecter le temps de décroissance de la fluorescence. Par exemple, la complexation de la MO avec des métaux peut entraîner des temps de déclin de fluorescence moyen plus courts (Nicolodelli et al., 2017). Généralement, les études de fluorescence résolue en temps portent sur des composés cibles de concentrations connues dans des solvants ou des eaux naturelles (e.g. Kumke et al., 1998; Lewitzka and Niessner, 1995; Nouhi et al., 2018; Selli et al., 2004). Dans les dépôts de carbonates secondaires, il est possible que la rigidité cristalline permette

une désexcitation plus rapide des molécules organiques et notamment des HAP. Par ailleurs, les temps de déclin de fluorescence semblent varier en fonction de la lamination laissant supposer, soit l'existence de variations saisonnières d'apport en molécules organiques, soit des variations liées à la porosité, ce qui viendrait étayer l'hypothèse de l'influence de la rigidité cristalline sur les temps de déclin.

Néanmoins, une zone en particulier, située entre 18 et 28 mm et correspondant à la période d'urbanisation de Belleville, présente des temps de déclin de fluorescence plus importants qui pourraient témoigner d'un changement de qualité des molécules organiques ou d'un mode de transport différent pendant cette période-là (e.g. transport colloïdal plus important).

Pour conclure, il n'a pas été possible de détecter l'émission des HAP par la mesure des temps de déclin de fluorescence en phase solide. La rigidité cristalline pourrait exercer une influence sur le chemin de désexcitation des molécules et, par conséquent, sur les temps de déclin de fluorescence. Toutefois, il est également possible que le système ne soit pas assez optimisé (largeur de la bande passante et type de capteur) pour détecter ces composés. Par conséquent, un développement plus poussé serait nécessaire.

Chapitre 9 - Compréhension des facteurs de transfert
des HAP de la surface vers les eaux de proche surface
en milieu urbain par une approche spatiale

A – Impact of urbanization on PAH transfer in sub-surface water as recorded by CaCO₃ deposits in urban underground structures (Paris, France).

Article 2 | En révision dans Environmental Pollution

Julia Garagnon ^{a,b,*}, Emmanuel Naffrechoux ^b, Yves Perrette ^b, Emmanuel Dumont ^c, Phillipe Branchu ^c, Jules Querleux ^d, Gael Monvoisin ^e, Mathieu Pin ^b, Delphine Tisserand ^f, Edwige Pons-Branchu ^a

^a LSCE/IPSL, UMR 8212 (CEA-CNRS-UVSQ), Université Paris-Saclay, Orme des Merisiers F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^b EDYTEM (CNRS/USMB), Bâtiment Pole Montagne, Campus Scientifique, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

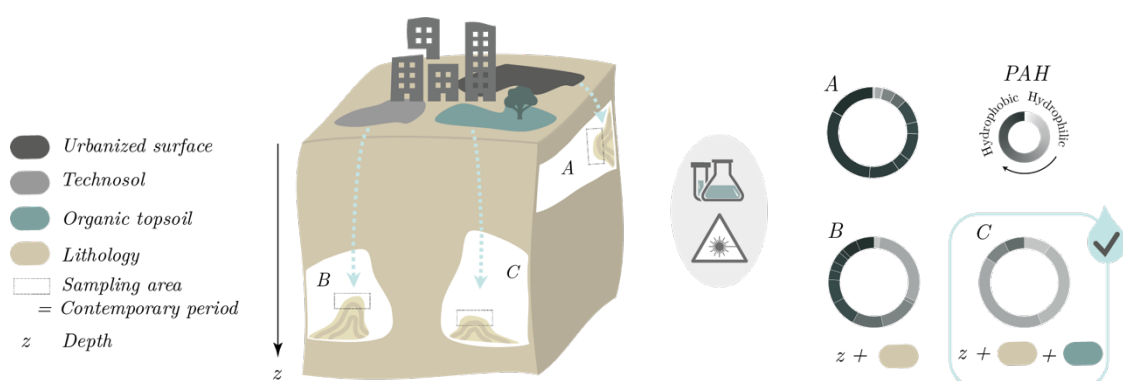
^c CEREMA : TEAM - 12 Rue Teisserenc de Bort, 78197 TRAPPES-en-Yvelines Cedex ; and 58 rue Roger Salengro - Boîte 121 Immeuble Dolomites - Bât. D / 94120 Fontenay-sous-Bois France

^d IGC, Inspection générale des Carrières – 86 rue Regnault, 75013, France

^e Laboratoire GEOPS, Université. Paris Saclay – UMR 8148 CNRS – Université Paris Saclay, 91405, Orsay Cedex, France

^f ISTerre, Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, F-38000, Grenoble, France

GRAPHICAL ABSTRACT



A B S T R A C T

In densely populated urban areas, the pressure on water resources is considerable and will tend to intensify over the next decades. Preserving water resources therefore seems fundamental, but many questions remain as to the transfer of contaminants to subsurface waters in these largely sealed areas. Because of their toxicity and persistence in the environment, this work focused on the study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), ubiquitous pollutants mainly produced by human activities. To better understand the main factors leading to the retention or transport of these pollutants in urban environments, vertical transects, from the surface to several meters down, were established on three study sites in or near Paris (France), selected according to an urbanization gradient. Soil samples collected at the surface and urban secondary carbonate deposits (USCD), similar to cave speleothems, sampled underground in quarries and aqueducts were analyzed. As the hydrophobic properties of PAHs favor their sorption onto organic matter, the latter was also studied using organic carbon analysis and UV fluorescence spectroscopy. The USCD located closest to the urbanized surface contained high concentrations of PAHs (76.8 ± 5.3 ng.g⁻¹), while the USCD located at greater depth with organic soil on the surface contained the lowest amount of PAHs (2.9 ± 0.4 ng.g⁻¹), and no PAHs with $\log K_{OC} > 5$. The results highlight the predominant role played by the presence of organic topsoil at the surface in retaining and storing large amounts of PAHs (1914 - 2595 ng.gsoil⁻¹), particularly the most hydrophobic ones (i.e. 60% of the 15 PAHs are characterized by a $\log K_{OC} > 5$), which are also the most toxic. The lithology and thickness of the bedrock (between the surface and the USCD) also play an important role in the retention of PAHs, particularly those adsorbed on the particulate phase.

1. Introduction

Today, around half of the world's population lives in urban areas, a proportion that is expected to exceed 68 % by 2050 (United Nations Population Division, 2019). In these densely populated areas, the pressure on water resources is significant and is likely to intensify in the coming years as a result of climate change (Flörke et al., 2018; Ligotvoet et al., 2014). Turning to alternative resources by using non-conventional water sources such as spring water or subsurface water for specific purposes (e.g. irrigating green spaces or cleaning streets) could help to reduce drinking water consumption and overcome water scarcity in these areas. However, groundwater is threatened by pollution carried from the surface by rainwater infiltration (e.g. agricultural chemicals, organic or chemical pollutant emissions from residential or industrial areas, atmospheric deposition), and groundwater in urban areas is even more threatened (Burri et al., 2019). The question of the water quality of these potential alternative resources thus remains central, especially as many questions remain about the behavior and prediction of groundwater contaminants. This issue is all the more relevant in urban environments, as it raises questions about the role of soil cover - organic soils vs. Technosols - in contaminant transfer.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are semi-volatile organic compounds. Sixteen of them are identified as priority pollutants by the US Environmental Protection Agency (US EPA) and the World Health Organization (WHO). PAHs originate both from oil and petroleum products and from the incomplete combustion of organic matter (wood, fossil fuels) (Brown and Peake, 2006; Takada et al., 1991). While the former are leaked or spilled directly onto the soil, the latter are emitted to the atmosphere before returning to the continental surface via dry and wet deposition. Once deposited or accumulated on sealed surfaces, runoff is one of the main pathways for the release of PAHs into the aquatic environment (Müller et al., 2020). Depending on their different physicochemical properties, these pollutants will undergo degradation (photochemical reaction, biodegradation) and/or partitioning (volatilization, sorption, leaching) during transport (Wild and Jones, 1995b). Due to their hydrophobic properties, PAHs are particularly prone to bind to organic matter (OM) (Jones et al., 1989; Santschi et al., 1997). The water-organic carbon partition coefficient (K_{OC}) provides information on their sorption potential onto OM. Today, these persistent organic pollutants are ubiquitous, especially in urban environments (Brown et al., 1996; Coleman et al., 1997; Nielsen et al., 1996; Pereira et al., 1999; Simcik et al., 1997) and their emissions are mainly attributed to anthropogenic activities (Du and Jing, 2018). Their origin and/or temporal evolution has led to numerous studies in natural archives such as marine, lake and river sediments (e.g. Arias et al., 2010; Ayrault et al., 2021; Z. Guo et al., 2007; Pereira et al., 1999). However, PAHs have been very poorly studied in secondary carbonate deposits (speleothems from caves) because of their very low content in these archives and the question of the role of soil and epikarst in their

fractionation (Perrette et al., 2008). Similar to cave speleothems, urban secondary carbonate deposits (USCDs) are calcareous deposits formed by dripping or circulating water in artificial urban structures such as aqueducts or quarries. Recent historical studies of these deposits, focusing in particular on the content of OM and PAHs (Garagnon et al., 2023) and Pb, S, REE (Pons-Branchu et al., 2017, 2015, 2014), have demonstrated their potential as recorders of past water quality influenced by human practices and land use. The main objective of this work was to determine PAH and OM variations in quantity and quality in the sub-actual part of USCDs from three contrasting locations in Paris (France) in terms of depths and/or land-use in order to assess the influence of surface urbanization on their transport and accumulation in the USCDs. This multi-site approach was also coupled with complementary analyses of PAHs and OM in soils, and calculations of theoretical predictions of PAHs in seepage water. The aim is to understand the main factors leading to the retention or transport of these pollutants from the surface to sub surface waters, and thus to question the preservation of this water resource.

2. Materials and methods

2.1. Sites and samples

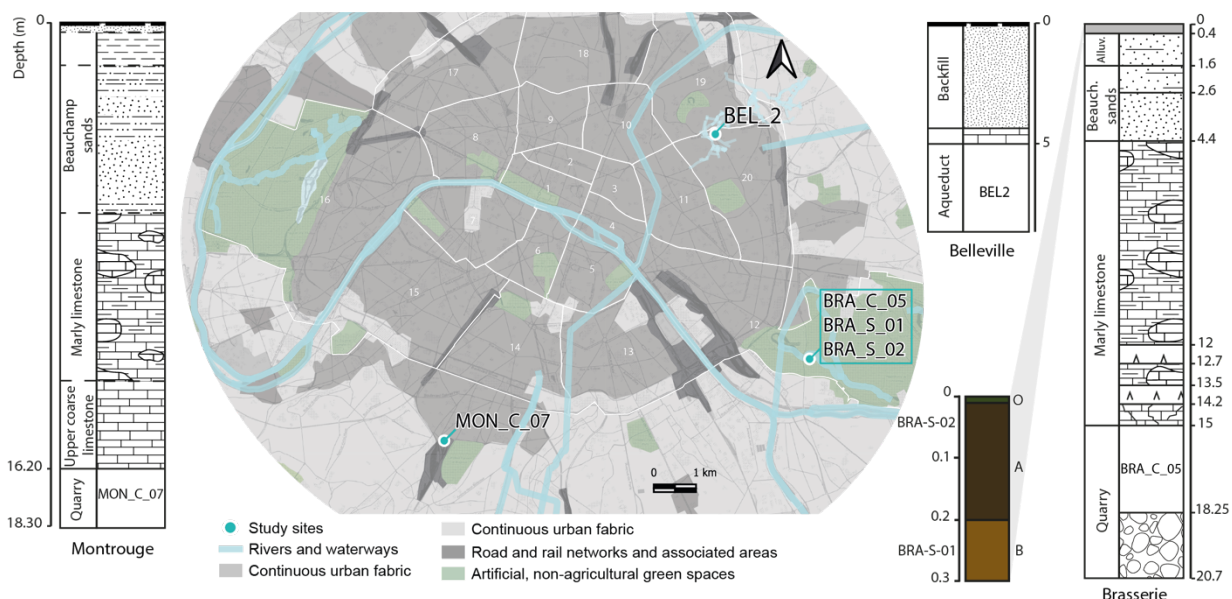


Figure 9-1. Simplified land cover map of the Paris region (source: Corine Land Cover Ile de France) and location of each sample. Samples are also located in depth using the log stratigraphy for each site and the cross section of the soil pit at the Brasserie site. Depth is given in meters, lithology is described in the left column of the log stratigraphy and shown schematically in the right column (adapted from USGS codes). For the soil pit, O (for organic), A and B correspond to the different horizons, and colors are taken from the Munsell code.

Three sites with different types of urbanization were selected for this study. They are all located in or near Paris (Figure 9-1).

- The Belleville site (BEL), located in the northeast of Paris, in the 20th arrondissement, is characterized by a continuous urban fabric. The site is home to the Great Aqueduct of Belleville. This 1050 m long gallery is part of a historic network known as the Northern Springs, which supplied some of the public fountains of Paris between the 12th and 19th centuries (Clément and Thomas, 2016). An urban secondary carbonate deposit, BEL2, was sampled in the central part of the aqueduct. The 45 mm thick sample shows a fine lamination which, coupled with U-Th analyses, made it possible to estimate that 300 ± 15 years of record are contained in these deposits (Pons-Branchu et al., 2014). The USCD was fed by seepage from the roof of the gallery. The gallery lies at a depth of about 5-10 m below Rue Levert and is covered by a thin layer of Brie limestone and a Technosol (WRB, 2022) corresponding to gypsiferous backfill (1-5 m) that is partially sealed (asphalt).
- The Brasserie site (BRA), located in the southeast of Paris, in the 12th arrondissement, is characterized by an artificial green space better known as the Bois de Vincennes. The site under study is a building stone quarry known as the "Brasserie" quarry. It is located at a depth of between 15 and 20 m and covers an area of approximately 4 ha. The Brasserie quarry was excavated between 1741 and 1860 CE in coarse limestone of the middle Lutetian age. It is covered by about ten meters of Upper Lutetian marls and limestones and a remnant of Beauchamp sands (BSS from BRGM; Inspection Générale des Carrières) (Figure 9-1). BRA-C-05 was collected from a collapse in an area of the quarry where water infiltration is particularly high. Since the upper part of the sample was supplied with water at the time of collection, it is dated to 2019 CE. Using a lamina counting method (Genty and Quinif, 1996) based on a thin section observed under a microscope, the age of the sample was estimated at 76 ± 5 years with an average growth rate of 0.19 mm.yr^{-1} . This age is consistent with the fact that BRA-C-05 grew on a collapse that occurred after the quarry ceased to be active in the year 1860 CE. On the surface, the area is forested. A layer of organic soil of varying thickness (about 0.5 m) overlies alluvial deposits of red /orange sand. Therefore, a soil pit was excavated above the BRA-C-05 sample area. Two soil samples rich in silica ($> 90\%$, Tableau 9-1 S1), a typical brown sandy Alocrisol (AFES, 2008; Hyperdystric Cambisols, FAO, 2006), were taken from this pit (Figure 9-1): BRA-S-02 between 0 and 10 cm depth (horizons O/A) and BRA-S-01 between 20 and 30 cm depth (horizon B/Sal). All soil samples were collected from bottom to top in glass jars that had been previously calcined (525°C , 2 h).
- The Montrouge (MON) site, southwest of Paris (Figure 9-1), is an industrial railroad site adjacent to residential areas. The Châtillon-Montrouge quarries consist of a vast network of galleries covering three municipalities: Montrouge, Châtillon

and Bagneux. Between the 18th and the end of the 19th century (latest date on the quarry face: 1877), they were mainly used to extract coarse-grained limestone for building stone. The galleries are on two, sometimes three, superimposed levels, depending on the benches sought for mining, and are low (between 1 and 2 m). MON-C-07 is a USCD taken in 2019 from a large flowstone still supplied with water, in a gallery on the middle level of the quarry, between 16 m and 18 m deep. As in the Brasserie quarry, the gallery was excavated in coarse Lutetian limestones and is overlain by Upper Lutetian marls and limestones and a layer of Beauchamp sands (BSS from BRGM; *Inspection Générale des Carrières*). The latter is covered by a thin layer of mainly backfill material, which may be similar to a Technosol (WRB, 2022) (Figure 9-1). From microscopic counting of lamina on a thin section (Genty and Quinif, 1996) it was estimated that $145 \text{ years} \pm 10 \text{ years}$ have been recorded in this deposit, i.e. the beginning of the growth in 1874 CE, to correspond to the end of the quarrying.

Only the sub-actual part of the USCDs, corresponding to the top of the samples, was considered in this study. This corresponds to a period of around 15-20 years, between 1995 and 2012 CE for BEL2, 2006 and 2019 CE for BRA-C-05 and 2004 and 2019 CE ± 5 years for MON-C-07.

In addition, the Brasserie site is the only one where organic soil samples could be collected, as the other two study sites are located in urbanized or industrialized areas.

2.2. Analytical

USCDs were sampled for PAH analysis using a wire saw (B.E.A PV cropper/ Escil wires) equipped with a 0.6 mm diamond wire and a micro-disk to obtain 1 g calcite cubes. Fresh soils were frozen, lyophilized (1 to 2 mbar, -58°C) to limit losses or contamination by ambient air, and then sieved to 2 mm. Only the fine fraction of the soil ($< 2 \text{ mm}$) was analyzed.

2.2.1. PAH extraction and quantification

2.2.1.1. PAH extraction in carbonates

Analyses were performed according to the procedure developed and described by Garagnon et al. (2023). After surface decontamination with dichloromethane (Honeywell, Chromasolv for HPLC) and an ultrasonic bath (3 min, 20°C , 50-60 kHz, 1000 W), calcite cubes were spiked with 15 ng acenaphthene-d10, anthracene-d10, and benzo[a]anthracene-d-12 (AccuStandard Certified Reference Materials) to calculate PAH uncertainties.

Calcite was then dissolved by manual agitation with the addition of 10 mL HCL (Carlo Elba, 34-37% RS Superpure for trace analysis) in 15 mL dichloromethane and 5 mL UHQ water (Maxima USF Elga, 18.2 M Ω). Five milliliters of solvent were extracted from the

emulsion in a separate tube. Two successive liquid/liquid extractions were then performed with 5 mL of dichloromethane each. Sodium sulfate powder was added to the 15 mL extract to remove residual water, then concentrated at 40°C under nitrogen flow in an automated evaporator (TurboVap II, Caliper Life Sciences) to a volume of 1 mL. After filtration at 0.22 µm (PTFE filters), 100 µL dimethyl sulfoxide (DMSO, Thermo Scientific, LC-MS grade) was added and evaporation was continued gently under reduced nitrogen pressure to a final volume of 100 µL. Samples were then taken up with 100 µL of methanol and kept cool prior to analysis. Blanks were also produced using the same protocol steps.

2.2.1.2. PAH extraction in soils

The protocol is based on that described by [Marchal et al. \(2023\)](#). Soil samples and blanks were spiked with 250 µL of a solution containing 100 ng.mL⁻¹ of acenaphthene-d10, anthracene-d10 and benzo[a]anthracene-d12. Three liquid/liquid extractions were performed on 5 g of soil using 15 mL of dichloromethane/acetone mixture (80:20), an ultrasonic bath (3 min, 50-60 kHz, 1000 W) and centrifugation for 10 min at 1600 rpm to separate the solid phase from the solvent. The 45 mL of solvent was then concentrated to 1 mL under nitrogen flow in a Turbovap by rinsing the tube walls with heptane after 20 min. Sodium sulfate powder was added to remove residual water and the samples were then filtered at 0.22 µm using PTFE filters. To prevent volatilization of PAHs, 100 µL DMSO was added and evaporation was continued gently under reduced nitrogen pressure to a final volume of 100 µL. The samples were then taken up with 1000 µL of methanol, filtered again at 0.22 µm and kept cool before analysis.

2.2.1.3. PAH quantification

A total of 15 PAHs among de 16 PAHs of the US-EPA list were analyzed: naphthalene (N), acenaphthene (ACE), fluorene (FLU), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FLA), pyrene (PYR), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), benzo[ghi]perylene (BghiP), dibenzo[a,h]anthracene (DbahA), and indeno[1,2,3-cd]pyrene (IP).

BEL2, BRA-C-05 and soil samples were analyzed on an HPLC-Fluo device (Perkin-Elmer 200 and 200a series) for 62 min according to the method described in [Garagnon et al. \(2023\)](#). MON-C-07 was analyzed on an UHPLC-Fluo (Perkin-Elmer, LC 300) with PAH elution performed on a C18 column equipped with a pre-column (EC 150/3 Nucleodur C18 PAH, Macherey-Nagel) maintained at 35 °C in an oven, for 20 min and according to the following program: 10 min at 1.2 mL.min⁻¹ with a 50:50 acetonitrile/water mixture, then increasing to 80:20 for 6 min and 100 % acetonitrile (Carlo Erba, for UHPLC-MS)

for 3 min, ending with 1 min at 50:50 still at 1.2 mL.min⁻¹. The quantification was calibrated by an external method using 6 standard mixtures of 16 PAH reference materials (EPA 610).

Fluorescence detection was programmed with 9 pairs of excitation (225 to 333 nm) and emission (320 to 500 nm) wavelengths adapted to the sensitivity of each PAH (Garagnon et al., 2023). For each series, calibration was performed using 6 standards (from 1 to 80 ng.mL⁻¹).

2.2.1.4. Quality control

The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of the HPLC-Fluo were calculated using the calibration line method with three and six times the standard deviation of the y-intercepts and ranged from 0.02 to 0.21 ng.g⁻¹ for the LOD and 0.03 to 0.38 ng.g⁻¹ for the LOQ, depending on the PAHs considered. As these limits are higher than those of UHPLC (LOD < 0.07 ng.g⁻¹ and LOQ < 0.13 ng.g⁻¹) they were applied to the sample measured with UHPLC for the sake of comparison. Procedural blanks following the same steps as the samples were analyzed. For USCDs, the limits of blanks (LOB) were lower than the concentrations measured in the samples, except for naphthalene and acenaphthene. For soils, the average blank values (between 0.01 and 5.35 ng.g⁻¹) were all significantly lower than the concentrations measured in the samples.

Values measured in samples below the LOD and LOB were considered to be zero. In addition, as the values in the USCDs were very low, it was decided to keep the values below the LOQ.

PAH uncertainties were calculated on the basis of deuterated PAH concentrations according to: $\frac{2\sigma}{\sqrt{n}} \times \frac{100}{\bar{x}}$ where σ , is the standard deviation, n, the number of measurements, and \bar{x} , the mean concentration. The calculation was applied on the basis of the physicochemical properties of each PAH (log K_{OC}; Tableau 9-3 S3) according to three categories: PAHs with log K_{OC} < 4 (N, Ace, Flu), PAHs with log K_{OC} between 4 and 5 (Phe, Ant, Fla, Pyr), and PAHs with log K_{OC} > 5 (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DbahA, BghiP, IP).

2.2.2. Carbon and Organic matter analysis

2.2.2.1. USCD organic carbon

Glassware was washed in a hot detergent bath for 2 h, rinsed with osmosis water, dried, and calcined at 525°C for 2 h to remove any organic residue.

For each USCD, approx. 80 mg of calcite powder were diluted with ultra-high quality (UHQ) water and then dissolved with HCl 12N (Carlo Elba, 34-37% RS Superpure for trace analysis) (Garagnon et al., 2023). Water and HCl volume were calculated for each sample to obtain 1 mL solution at neutral pH. After complete dissolution, the solution

was diluted with UHQ water to a volume of 30 mL. After preparation, all samples were stored in a freezer and thawed 24 h prior to analysis.

Organic carbon (OC) analyses were performed on a Shimadzu TOC-V_{CSN} analyzer. Total carbon (TC) calibration between [0-20] mg.L⁻¹ was performed using a Chemlab 100 ppm certified standard solution. Accuracy (99.5 %) and precision (relative standard deviation of 3%) were calculated by analyzing certified standard solutions (from Chemlab 100 ppm and Sigma standards 1000 mg.L⁻¹) and a home-made standard (from potassium hydrogen phthalate) at 5 mg.L⁻¹ several times during the analytical sequence.

2.2.2.2. Soil organic carbon

Soil organic carbon (SOC) was estimated indirectly using the loss on ignition method. Approximately 10 mg of dry soil was calcined in ceramic pods at 550°C for 4 hours. The difference in mass before and after calcination is used to obtain the amount of soil organic matter (SOM). SOC is estimated using an empirical conversion factor such as: $SOC = SOM / 1.72$ (Van Bemmelen, 1890; Waksman and Stevens, 1930).

2.2.2.3. Solid phase UV fluorescence (SPF)

UV fluorescence analysis was performed on solid phase USCDs. An experimental spectrofluorometer was used. It is equipped with a thermoelectrically cooled, back-illuminated CCD detector (Jobin-Yvon Sincerity) and a monochromator (Jobin-Yvon MicroHr) with an adjustable slit and a 300 g/mm diffraction grating blazed at 450 nm and centered at 600 nm, giving a spectral resolution of about 1 nm/px (Garagnon et al., 2023). The organic material trapped in the USCD was then excited by two Nd:YAG lasers emitting at 266 nm and 355 nm. The 2-axis linear stage on which the sample was placed was used to measure steady-state laser-induced fluorescence (LIF) and near-infrared reflectance (NIRR) emissions in two dimensions to obtain hyperspectral images with a resolution of 50 μm to 100 μm.

2.2.3. Data processing

PAH and organic carbon data were analyzed and processed in Excel. The table of measured concentrations is provided in the supplementary material (Tableau 9-2 S2). OC concentrations were corrected by the average UHQ water OC concentrations. The relative proportion of each PAH to the total of 15 PAHs was calculated to facilitate comparisons between sites as profiles. The percentage of PAHs with $\log K_{OC} < 5$ (from N to Pyr), hereafter named hydrophilic PAHs was distinguished from those with $\log K_{OC} > 5$ (from BaA to IP), hereafter named hydrophobic PAHs, the latter having a very high affinity for OM.

Fluorescence spectra were simulated in Matlab using a supervised least-squares approach with a linear combination of log-normal functions constrained by ranges for position (in nm) and size (width and area) parameters (Moya et al., 2023). A mask was used to integrate only spectra within the area sampled for PAH analysis. Finally, 2 to 4 log-normal functions were used to simulate the fluorescence emission of organic matter, specifically including amino-acids (protein-like substances) ($340 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$) (Baker et al., 2008b; Coble, 1996; Parlanti et al., 2000) and aromatic organic compounds formerly known as humic-like substances ($420 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$; $500 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$) (Birdwell and Engel, 2010; Coble, 1996; Hudson et al., 2007). NIRR reflectance emission linked to the crystallinity was simulated by an additional log-normal function ($812 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$).

2.3. Calculation

The concentration of PAHs in seepage water was not measured due to the large volumes of water required to exceed LOQ, so a theoretical calculation was used to attempt to predict the quantity of PAHs that could be dissolved in seepage water. The PAH concentrations in the seepage water were estimated using the following formula (Cousins et al., 1999): $\hat{C}_w = \frac{C_{soil}}{K_{oc} \times f_{oc}}$ where C_{soil} is the PAH concentration in soil ($\text{ng} \cdot \text{g}_{soil}^{-1}$); K_{oc} the partition constant between OM and water; and f_{oc} the fraction of organic carbon determined by the loss-on-ignition technique ($\text{g} \cdot \text{g}_{soil}^{-1}$). The calculation was performed for an average value of K_{oc} for each PAH based on a literature review (Tableau 9-3 S3). This calculation assumes that the water and solid phases are in equilibrium.

3. Results

3.1. PAHs in USCD

Sample BEL2, whose data have already been published in Garagnon et al. (2023), had the highest total PAH concentrations (sum of the 15 PAHs) ($76.8 \pm 5.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), and a very high proportion of hydrophobic PAHs ($\log K_{oc} > 5$) ($85.3 \pm 5.4 \%$) especially BghiP ($28.7 \pm 1.8 \%$), IP ($17.0 \pm 1.1 \%$) and BaP ($11.5 \pm 0.7 \%$) (Figure 9-2). Only $14.7 \pm 1.4 \%$ of hydrophilic PAHs ($\log K_{oc} < 5$) were present, mainly Pyr ($6.6 \pm 0.6 \%$), Fla ($4.5 \pm 0.4 \%$) and Phe ($2.6 \pm 0.3 \%$). In contrast, sample BRA-C-05 showed very low concentrations of total PAHs (Figure 9-2), only $2.9 \pm 0.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, with a proportion of hydrophilic PAHs of $100 \pm 14.9 \%$, essentially dominated by Phe ($40.5 \pm 5.6 \%$) and Flu ($34.0 \pm 5.5 \%$). Sample MON-C-07 had a concentration of total PAHs of $12.8 \pm 1.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and a balanced distribution between hydrophobic and hydrophilic PAHs, respectively ($42.3 \pm 4.8 \%$) and ($57.7 \pm 8.1 \%$), essentially dominated by Phe ($29.7 \pm 4.1 \%$) and Fla ($13.5 \pm 1.9 \%$) (Figure 9-2).



Figure 9-2. PAH results in the different USCDs. The circles indicate the proportion (%) of each PAH relative to the total PAH concentration. The top-left histogram indicates both the proportion (%) of hydrophilic PAHs (with $\log K_{oc} < 5$, in light blue) and hydrophobic PAHs (with $\log K_{oc} > 5$, in dark green), while the white limit corresponds to the total PAH concentration (ng.g^{-1}).

3.2. PAHs in soils

Compared to the USCDs, the soils had very high total PAH concentrations (Tableau 9-2 S2): $2595 \pm 355 \text{ ng.g}^{-1}$ for BRA-S-02 and $1914 \pm 264 \text{ ng.g}^{-1}$ for BRA-S-01. The proportion of hydrophobic PAHs (Figure 9-3) was $60.3 \pm 7.3 \%$ for BRA-S-02 and $56.8 \pm 7.1 \%$ for BRA-S-01, while hydrophilic PAHs accounted for $39.7 \pm 6.2 \%$ for BRA-S-02 and $43.2 \pm 6.7 \%$ for BRA-S-01. The profiles of the two samples are similar, with relatively high proportions of Fla, Pyr, BaA and BbF (Figure 9-3): $18.1 \pm 2.8 \%$, $16.0 \pm 2.5 \%$, $11.3 \pm 1.4 \%$, and $11.8 \pm 1.5 \%$, respectively, on average.

3.3. Predicted PAH concentrations in seepage water

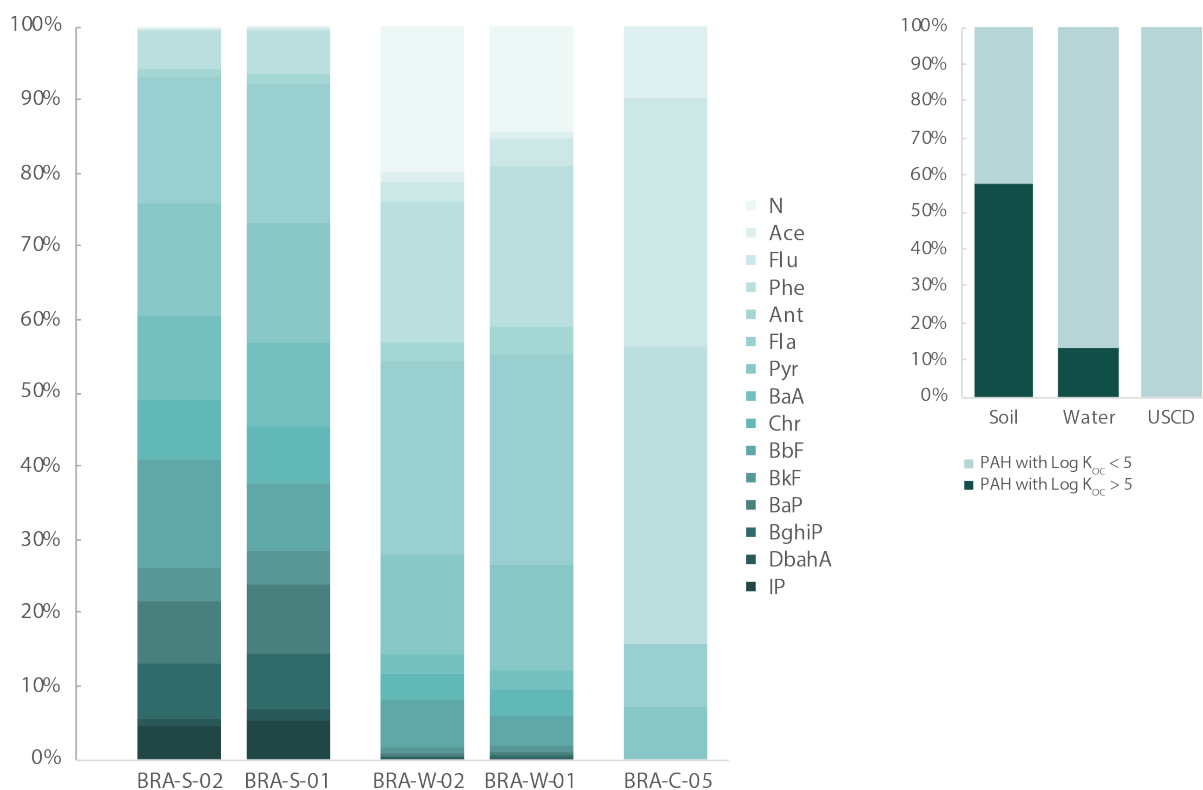


Figure 9-3. PAH proportions relative to total PAHs (%) for the different materials at the Brasserie site. On the left, the detailed profile of the relative proportion of each PAH from least water soluble in dark to most water soluble in light with BRA-W-01 the theoretical prediction in seepage water from BRA-S-01 soil and BRA-W-02 the theoretical prediction in seepage water from BRA-S-02 soil. The graph on the right displays the average relative proportion of hydrophilic PAHs (with $\log K_{oc} < 5$) and hydrophobic PAHs (with $\log K_{oc} > 5$) for soils, for the theoretical prediction in seepage water and in USCD BRA-C-05.

The distribution of hydrophilic PAHs was obviously much greater than that of hydrophobic PAHs, according to the theoretical prediction of PAHs dissolved in seepage water (BRA-W-01 and BRA-W-02) (Figure 9-3). For the sample BRA-S-02 (i.e. BRA-W-02), 85.7 % of the PAHs had $\log K_{oc} < 5$, while only 14.3 % had $\log K_{oc} > 5$. For the BRA-W-01, the percentages were 88.0 % and 12.0 %, respectively. The dominant PAHs in the seepage water were Phe and Fla, averaging 20.4 % and 27.4 % (Figure 9-3). Total PAH concentrations ranged from 2019 ng.L^{-1} for BRA-W-02 and 1482 ng.L^{-1} for BRA-W-01, as shown in Tableau 9-2 S2.

3.4. Organic carbon

In soil samples, the concentration of organic carbon (OC) appeared to decrease with depth. For instance, BRA-S-02 had an OC concentration of 55.3 $\text{mg.g}_{\text{soil}}^{-1}$ at a depth of 0-10 cm, while BRA-S-01 had an OC concentration of 18.1 $\text{mg.g}_{\text{soil}}^{-1}$ at a depth of 20-30 cm (Figure 9-4). The highest OC concentration in the USCD was found in sample BEL2 (2.7 \pm 0.2 $\text{mg.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$), while the lowest was found in BRA-C-05 (0.7 \pm 0.1 $\text{mg.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$).

MON-C-07 contained $0.9 \pm 0.1 \text{ mg.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$. According to the pie chart in Figure 9-4, BRA-C-05 has the lowest proportion of OC.

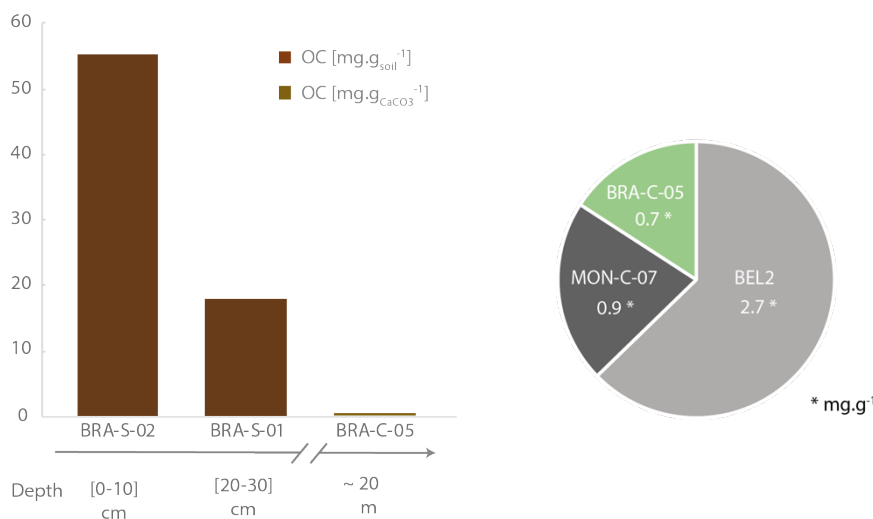


Figure 9-4. At the top, the histogram represents organic carbon concentrations at the Brasserie site, in soils ($\text{mg.g}_{\text{soil}}^{-1}$) and in USCD BRA-S-05 ($\text{mg.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$). At the bottom, the pie chart represents the proportion of organic carbon between the three USCDs, with values shown in mg.g^{-1} .

3.5. Organic matter content

Fluorescence simulation of the average spectrum at the top of each USCD highlighted the different types of chromophoric OM present in each (Figure 9-5). Under 266 nm excitation, the BRA-C-05 spectrum exhibited a shoulder around 350 nm corresponding to aromatic amino acid-type organic molecules. These molecules appeared to be less present in BEL2 and MON-C-07. However, these compounds were in a low proportion ($\leq 1\%$) compared to aromatic organic compounds. Two aromatic organic groups were identified, the first (with excitation/emission wavelengths ($\lambda_{\text{ex.}}/\lambda_{\text{em.}}$) of 266/430-440 nm and 355/420 nm) corresponding to aromatic substances with some aliphatic chains, and the second with larger aromatic compounds emitting around 475-500 nm. The first group was clearly dominant for MON-C-07 (59 %) and BRA-C-05 (70 %). BRA-C-05 also contained molecules emitting at higher wavelengths ($\lambda_{\text{em.}} \approx 560 \text{ nm}$) when excited at 266 nm, which could correspond to heavier molecular weight organic matter or manganese-substituted calcium (El Ali et al., 1993; Machel et al., 1991). Excitation at 355 nm also revealed a molecular group emitting around 530 nm, which may be associated with highly aromatic organic compounds.

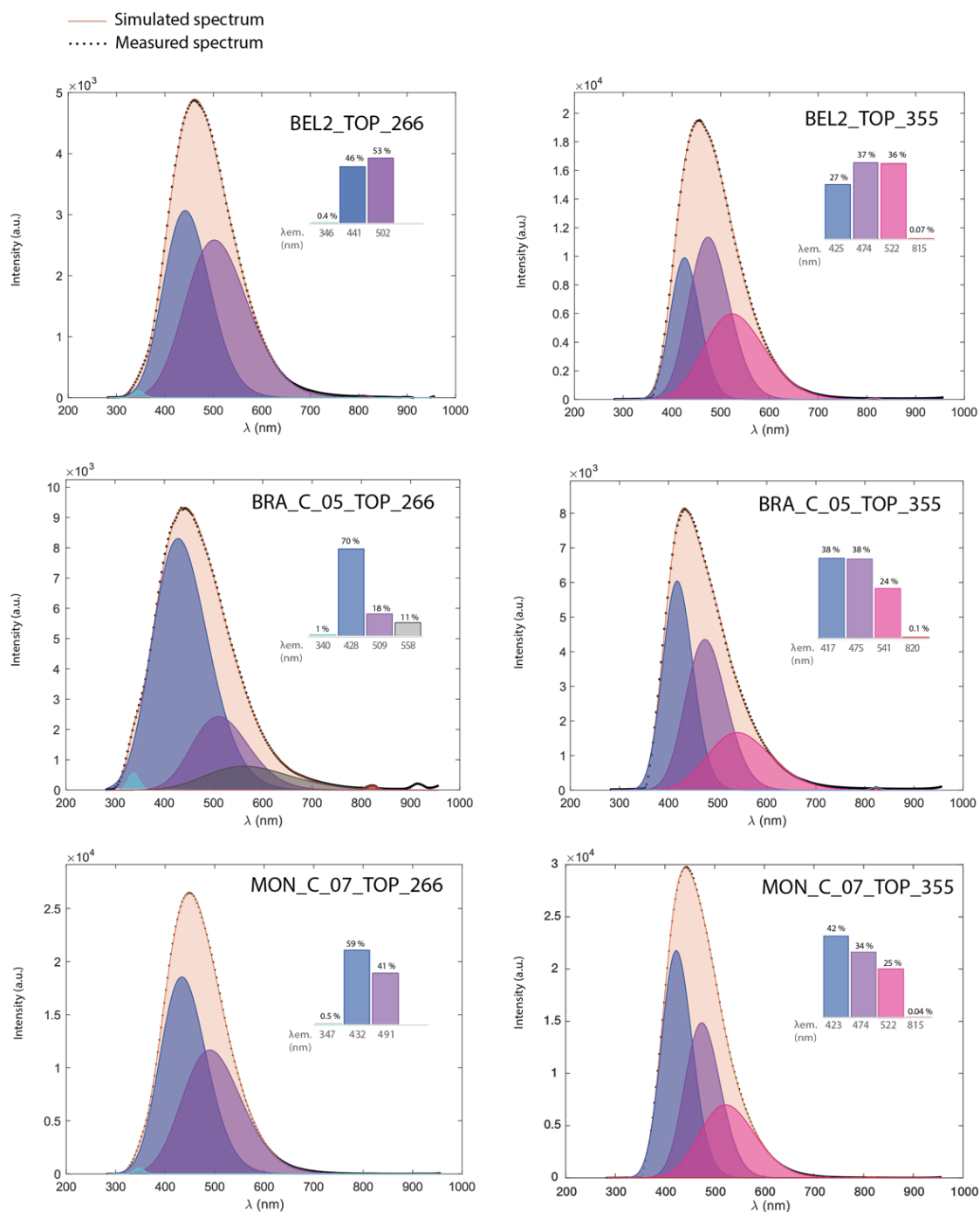


Figure 9-5. Result of the average spectral simulation for each sample at 266 nm and 355 nm excitation and the proportion (%) of each fluorophore present. The light blue emission centered at around 350 nm visible under 266 nm excitation corresponds to amino acids, the dark blue, violet and pink emissions correspond to aromatic organic compounds and the black area is probably associated to Mn^{2+} . The NIRR, in red, represents the crystallinity of the sample but is clearly negligible (<1% of total surface) or not measured.

4. Discussion

4.1. PAH retention by organic soil

The Brasserie site is the only site investigated where organic soil is present. The soil samples revealed very high concentrations of total PAHs with 2595 ng.g_{soil}⁻¹ in the surface horizon and 1914 ng.g_{soil}⁻¹ in the deeper horizon (Figure 9-6), comparable to the range of concentrations measured in other parks and gardens in Paris (512-8767 ng.g⁻¹) (unpublished data from Cerema) and to data reported in studies of urban soils in Europe, e.g., 2 538 ng.g⁻¹ on average in Bratislava (Bandowe et al., 2011), 1 544 ng.g⁻¹ in Lisbon (Cachada et al., 2012), or 1 990 ng.g⁻¹ in Turin (Morillo et al., 2007). In addition, soil OC concentrations in the surface horizon (55.25 mg.g_{soil}⁻¹) were 3 times higher than in the deep horizon (18.12 mg.g_{soil}⁻¹).

The average PAH profile obtained in the Brasserie soils is also very close to that of the average annual atmospheric deposition in Paris (data from Ollivon et al., 2002; Figure 9-6), with the same PAHs present and a correlation of 0.80 between the two profiles. Although a partitioning between atmospheric deposits and soils is observed: proportionally, the hydrophobic PAHs, which tend to adsorb strongly onto OM, are dominant in the soils. The low molecular weight PAHs (such as naphthalene) are volatilized to the atmosphere (Park et al., 1990), biodegraded by soil microbial communities, or transferred by seepage water in dissolved or particulate form (Wild and Jones, 1995b). Theoretical calculations of PAH concentrations in dissolved form in the seepage water (Figure 9-3 and 9-6) show a clear predominance of hydrophilic PAHs (86-88 %). In addition, USCD BRA-C-05, located about 15 m below the investigated soil, contains a low amount of total PAH (2.9 ng.g_{CaCO3}⁻¹) and does not contain hydrophobic PAHs. All these elements point to a retention of the hydrophobic PAHs (BkF to IP) in the soils, due to a high sorption onto SOM (Jones et al., 1989; Santschi et al., 1997). The presence of organic soil therefore appears to play a key role in the retention of PAHs. Numerous studies have already demonstrated the ability of SOM to retain contaminants in soils, thereby improving and protecting water quality (e.g., Lehmann and Kleber, 2015).

However, the theoretical PAH profile of the infiltration water is not identical to that of BRA-C-05. The difference between the two (“Missing PAHs” in Figure 9-6) could be explained by: (i) a retention effect by the bedrock, (ii) an unknown partitioning effect between water and calcite or, (iii) as in soils, a biodegradation process by microbial communities present in the water, forming methylated or hydroxylated metabolites.

4.2. Influence of depth and lithology on PAH transferred to the USCD

Sample BEL2 contains 76.8 ng.g⁻¹ of total PAH (Tableau 9-2 S2). In contrast, concentrations in the other two USCDs, MON-C-07 and BRA-C-05, are 6 to 26 times lower (12.8 and 2.9 ng.g⁻¹ respectively). Moreover, BEL2 also contains the highest OC concentration (2.7 mg.g_{CaCO3}⁻¹) and a higher proportion (53 %) of highly aromatic organic compounds than BRA-C-05 and MON-C-07 (Figure 9-5).

However, BEL2 is located at a shallower depth and is topped by a backfill whereas MON-C-07 and BRA-C-05 were both sampled at a depth of more than 15 m and are topped by a layer of sand and a layer of limestone rich in marl (Figure 9-1). In addition, the three sites are less than 10 km apart and are located at a comparable distance (≈ 1 km) from the main Paris ring road, a major source of PAHs, thus it is assumed that atmospheric depositions between the three sites are similar. Considering the annual dry and wet atmospheric deposition measured in Paris by Ollivon et al. (2002) as the main common source of PAHs for all sites, the thickness and quality of the rock column infiltrated by the seepage water probably play a major role in PAH retention.

The proximity of BEL2 to the urbanized soil surface could be responsible for its high PAH and OC concentrations. Most hydrophobic PAHs have migrated to the USCD as revealed by the PAH profiles of the atmospheric deposits in Paris and of the BEL2 sample (Figure 9-6). Some hydrophilic PAHs are not present in the USCD: they could have been biodegraded or, if not, they could be kept in aqueous phase (i.e. not trapped in the USCD) because of their low K_{OC} . Besides, the portion of the aqueduct where BEL2 was sampled is located almost below Levert street. Thus, in addition to atmospheric deposition, seepage water can also drain urban dust containing more heavy molecular weight PAHs deposited on the surface (Garagnon et al., 2023; Gasperi et al., 2014).

The relatively low permeability of the Beauchamp sands at the Montrouge and Brasserie sites (hydraulic conductivity (K) ranges from $1 \cdot 10^{-4}$ and $1 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹, Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de l'Est Parisiens, 2002), reinforced by the underlying marly limestones of the Upper Lutecian, can efficiently retain the aromatic moieties of DOM and the more hydrophobic PAHs. Indeed, the transfer of low-molecular-weight (or less aromatic) OMs seems to be favored at these sites (Figure 9-5). In addition, most of the PAHs less present in MON-C-07 compared to the atmospheric deposits (“Missing PAH” in Figure 9-6) are hydrophobic PAHs, generally in particulate form in the natural waters (Cao et al., 2024; Guo et al., 2007). As a comparison, column filtration experiments of urban runoff water have demonstrated their potential to remove over 90 % PAHs through different media such as sand or calcite (Prabhukumar et al., 2015; Reddy et al., 2014).

Although located at equivalent depths, the total PAH concentration in MON-C-07 is significantly higher than in BRA-C-05. Even if the influence of a possible difference in facies (more or less rich in sands or marl and of different thickness) between the two sites cannot be excluded, this fourfold decrease in PAH concentration in BRA-C-05 can be more easily explained by the presence of the organic soil at the Brasserie site. In the absence of organic soil at the Montrouge site, some hydrophobic PAHs are present in MON-C-07. Besides, BEL2 and MON-C-07 contain both a significant proportion (respectively 85 % and 42 %) of hydrophobic, bioaccumulable and often carcinogenic and mutagenic PAHs (IARC, 2023; US EPA, 1985).

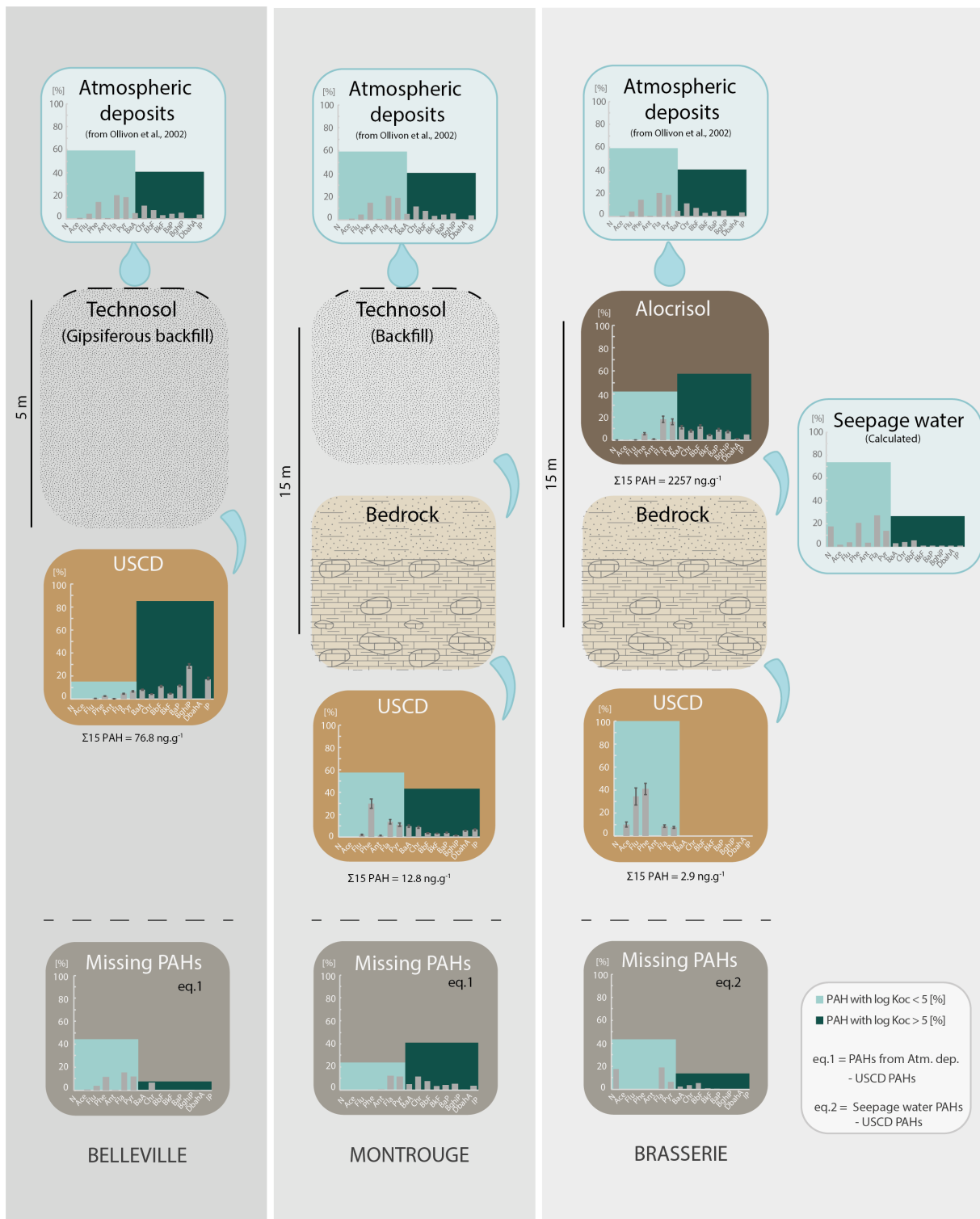


Figure 9-6. Schematic summary of PAH concentrations in each compartment (measurements in soil and USCD and theoretical calculations in seepage water) for each of the three sites. Missing PAHs correspond to the proportion of PAHs lost during transport (eq. 1 and 2). The source considered for Belleville and Montrouge corresponds to the average dry and wet atmospheric deposition in Paris (Ollivon et al., 2002).

These PAHs are absent in BRA-C-05 (Figure 9-2 and 9-6) because of their probable sorption onto the organic soil, which seems essential for the preservation of groundwater quality.

This study assumed that the three USCDs are fed by seepage water from the soil directly above the aqueduct and quarry. Yet detailed hydrogeological studies would be appreciated, as surface soil sealing raises questions about the origin of the water and how it infiltrates (e.g. green spaces, private gardens, leaks from stormwater networks).

5. Conclusion

During the infiltration of surface water through the soil and bedrock, dissolved and particulate PAHs undergo complex interactions with the solid phase, depending on their OC sorption capacity, as revealed by the comparison of their profile distribution in the assumed main source (atmospheric deposition) and in different USCDs sampled in Paris. The bedrock lithology and thickness (between surface and USCD) play an important role in the retention of PAHs, especially those adsorbed on the particulate phase. However, organic soils, as a natural OC-rich reservoir, can store high amounts of PAHs, especially the more hydrophobic ones, which are also the more lipophilic therefore bioaccumulable and toxic. Hence, USCDs have demonstrated their potential as water quality archives of the water composition. However, further research is needed to study the process of PAH trapping in calcite and identify possible fractionation. Extending this work to other contaminant families and other study sites, coupled with detailed hydrogeological studies, could improve our knowledge of near-surface water quality and contaminant transfer in urban environments. Indeed, land-use change is the first stage in the development of an urban area. In a world where water access will become increasingly complex, it seems extremely important to preserve groundwater quality by avoiding soil sealing and maintaining the OC richness of surface soils.

Acknowledgements

The ASNEP - Association Sources du Nord - Études et Préservation, the Mairie de Paris (Département des Édifices Culturels et Historiques — Direction des Affaires Culturelles) and the Inspection Générale des Carrières are thanked for giving access to the Belleville aqueduct and historical information. TC analyses were performed using the geochemistry-mineralogy platform of ISTERre (OSUG-France). N. Cottin and V. Naffrechoux (EDYTEM/ USMB) are also thanked for their advice on the analytical procedures. This work was supported by the “HUNIWERS” project from the ANR (grant number 18-CE22-0009).

B - Supplementary material

S1. Soils composition

The composition of major and trace inorganic elements was obtained by XRF Tiger analysis after pelletizing a mixture of 0.3 g of powdered wax and 3 g of soils calcined at 550°C for 2 h and ground with a planetary mill.

The results (Tableau 9-1 S1) mainly show that these soils are rich in silica, > 90%, which is consistent with the presence of underlying alluvial red sands.

	BRA_S_02	BRA_S_01
Na ₂ O, %	0.45	0.46
MgO, %	0.36	0.13
Al ₂ O ₃ , %	4.27	4.48
SiO ₂ , %	95.09	98.86
P ₂ O ₅ , %	0.18	0.13
SO ₃ , %	LOD	LOD
K ₂ O, %	0.88	0.88
CaO, %	3.17	1.47
TiO ₂ , %	0.25	0.26
MnO, %	0.046	0.042
Fe ₂ O ₃ , %	0.55	0.55
V, PPM	21	18
Ni, PPM	LOD	LOD
Cu, PPM	LOD	LOD
Zn, PPM	128	74
Rb, PPM	21	22
Sr, PPM	21	0
Zr, PPM	33	1
Ba, PPM	LOD	LOD
Pb, PPM	LOD	LOD
Sum, %	105.48	107.34

Tableau 9-1. S1 - Composition in major elements, % and inorganic trace elements, ppm of BRA-S-01 and BRA-S-02.

S2. PAH and OC data

	BEL2	BRA-C-05	MON-C-07	BRA-S-01	BRA-S-02	BRA-W-01	BRA-W-02
N	LOB	LOB	LOB	3.6 ± 0.4	6.8 ± 0.8	214	402
Ace	LOD	0.3 ± 0.1	LOB	0.9 ± 0.1	1.8 ± 0.2	14	26
Flu	0.4 ± 0.04	1.0 ± 0.2	0.3 ± 0.04	6.9 ± 0.8	6.7 ± 0.8	55	53
Phe	2.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2	3.8 ± 0.5	117.5 ± 18.3	140.6 ± 21.9	325	389
Ant	0.2 ± 0.02	LOD	0.2 ± 0.02	22.9 ± 3.6	22.2 ± 3.5	55	54
Fla	3.5 ± 0.3	0.3 ± 0.03	1.7 ± 0.2	361.6 ± 56.4	450.7 ± 70.3	427	532
Pyr	5.1 ± 0.5	0.2 ± 0.03	1.4 ± 0.2	315.0 ± 49.1	402.2 ± 62.7	214	273
BaA	6.2 ± 0.4	LOD	1.2 ± 0.1	215.5 ± 26.9	294.5 ± 36.8	38	51
Chr	3.3 ± 0.2	LOD	1.1 ± 0.1	152.5 ± 19.1	214.1 ± 26.7	53	75
BbF	8.4 ± 0.5	LOD	0.5 ± 0.05	177.8 ± 22.2	373.5 ± 46.6	62	130
BkF	3.6 ± 0.2	LOD	0.4 ± 0.05	85.4 ± 10.7	119.6 ± 14.9	12	17
BaP	8.8 ± 0.6	LOD	0.5 ± 0.05	183.6 ± 22.9	224.6 ± 28.1	8	9
BghiP	22.0 ± 1.4	LOD	0.2 ± 0.02	145.3 ± 18.2	192.2 ± 2	4	6
DbahA	LOD	LOD	0.7 ± 0.1	27.2 ± 3.4	27.4 ± 3.4	1	1
IP	13.1 ± 0.8	LOD	0.8 ± 0.1	101.5 ± 12.7	119.0 ± 14.9	1	1
Σ 15 PAH	76.8 ± 5.3	2.9 ± 0.4	12.8 ± 1.7	1917 ± 265	2596 ± 356	1482	2019
PAH with Log Koc < 5	2.7 ± 1.1	2.5 ± 0.4	7.4 ± 1.0	152 ± 23	178 ± 27	1303	1729
PAH with Log Koc > 5	74.1 ± 4.2	0.0	5.4 ± 0.6	1766 ± 242	2418 ± 328	392	563
OC	2.7 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.1	18.1	55.3		

Tableau 9-2. S2 - PAH (ng.g⁻¹) and OC (mg.g⁻¹) concentration data table

S3. PAHs physico-chemical properties

Name	M ^[1] [g.mol ⁻¹]	Log V _p ^[2] [Pa]	S mean at 25°C [mg.L ⁻¹]	Log K _{ow} ^[2]	Log K _{oc}
<i>Naphtalene</i>	128,2	1,58	31,35 ^[3,4] (n=2)	3,4	2,97 ^[3,14,15,17,19,21,22,23,24,25,26,27] (n=34)
<i>Acénaphtene</i>	154,2	0,24	4,07 ^[3,4] (n=2)	3,95	3,57 ^[3,25] (n=4)
<i>Fluorene</i>	166,2	-0,27	1,94 ^[3,4] (n=2)	4,11	3,84 ^[3,6,9,25] (n=8)
<i>Phénanthrene</i>	178,2	-0,99	1,15 ^[3] (n=1)	4,47	4,30 ^[3, 10, 16] (n=15)
<i>Anthracene</i>	178,2	-1,23	0,0538 ^[3] (n=1)	4,57	4,36 ^[3,7,14,15,18,19,25] (n=11)
<i>Fluoranthene</i>	202,3	-2,17	0,26 ^[29] (n=1)	4,97	4,67 ^[3,7,25] (n=4)
<i>Pyrene</i>	202,3	-2,38	0,135 ^[4] (n=1)	5,01	4,91 ^[3,5,10,11,12,13,15,20,25,26,28] (n=41)
<i>Benzo[a]anthracene</i>	228,3	-3,42	9,40.10 ⁻³ ^[3,4] (n=3)	5,83	5,50 ^[3, 11, 16, 18, 19] (n=5)
<i>Chrysene</i>	228,3	-3,87	3,30.10 ⁻³ ^[3,4] (n=2)	5,67	5,2 ^[3, 31] (n=2)
<i>Benzo[b]fluoranthene</i>	252,3	-4,98	1,50.10 ⁻³ ^[3,4] (n=3)	5,86	5,2 ^[3] (n=1)
<i>Benzo[k]fluoranthene</i>	252,3	-5,11	8,00.10 ⁻⁴ ^[3,4] (n=2)	5,86	5,6 ^[3, 30] (n=2)
<i>Benzo[a]pyrene</i>	252,3	-5,10	1,62.10 ⁻³ ^[3,4] (n=2)	6,05	6,13 ^[3,11, 18, 19] (n=5)
<i>Dibenzo[a,h]anthracene</i>	278,3	-	2,49.10 ⁻³ ^[3,4] (n=2)	6,6	6,23 ^[3, 13, 20] (n=15)
<i>Benzo[g,h,i]perylene</i>	276,3	-6,34	2,60.10 ⁻⁵ ^[3] (n=1)	6,63	6,26 ^[1, 3, 30] (n=4)
<i>Indeno[1,2,3-c,d]pyrene</i>	276,3	-6,18	2,20.10 ⁻⁵ ^[3,4] (n=2)	6,57	6,71 ^[3, 30] (n=3)

¹ INERIS, 2005; ² Ma et al., 2010; ³ CCME, 2010; ⁴ US EPA, 1996; ⁵ Abdul et al., 1987; ⁶ Abdul et al., 1986; ⁷ Abdul and Gibson, 1986; ⁸ Barrett et al., 1994; ⁹ Carter and Suffet, 1983; ¹⁰ Chiou et al., 1998; ¹¹ Smith et al., 1978 as cited in Di Toro, 1985; ¹² Gauthier et al., 1987; ¹³ Hassett et al., 1980; ¹⁴ Hodson and Williams, 1988; ¹⁵ Karickhoff, 1981; ¹⁶ Karickhoff et al., 1979; ¹⁷ Kishi et al., 1990; ¹⁸ Landrum et al., 1984; ¹⁹ McCarthy and Jimenez, 1985; ²⁰ Means et al., 1980; ²¹ Podoll et al., 1989; ²² Rippen et al., 1982; ²³ Southworth and Keller, 1986; ²⁴ Stauffer and Macintyre, 1986; ²⁵ Szabo et al., 1990; ²⁶ Vowles and Mantoura, 1987; ²⁷ Wood et al., 1990; ²⁸ Woodburn et al., 1989 ²⁹ Mackay and Shiu, 1977 ³⁰ EU, 2005 ³¹ Chemfate database

Tableau 9-3. S3 - Physico-chemical properties of the 15 priority PAHs studied based on a compilation of data from the literature (M: molecular mass; V_P: vapour pressure; S: solubility at 25°C; K_{ow}: octanol/water partition coefficient; K_{oc}: organic carbon/water partition coefficient).

C - Essais de lixiviation des sols

Un essai de lixiviation (adapté depuis la norme ISO 17993:2002 ; [Annexe 2](#)) a également été réalisé à partir des sols de la Brasserie afin de simuler la lixiviation des sols par les eaux d'infiltration et de comparer les résultats en HAP à ceux obtenus par le calcul théorique.

Après filtration à 0,45 µm, les lixiviats obtenus présentaient une coloration très prononcée et une charge colloïdale importante mise en évidence par les concentrations très élevées en carbone organique ([Tableau 9-4](#)). Malgré la forte dilution des lixiviats (par 5 ou 10 suivant la mesure de l'absorbance corrigée à 280 nm), le signal de fluorescence n'a pas pu être mesuré correctement et simulé pour identifier les types de MO.

Les concentrations en HAP des blancs étaient largement inférieures à celles des lixiviats, sauf pour le fluoranthène, le phénanthrène et l'anthracène, témoignant d'une contamination probable par ces 3 congénères lors des analyses. Les profils des HAP des solutions de lixiviation des sols sont très différents des profils théoriques calculés par utilisation du K_{OC} ([Figure 9-7](#)). Les concentrations en HAP totaux sont du même ordre de grandeur que celles prédites par calcul. En revanche, la distribution en HAP dans le lixiviat est dominée par les HAP hydrophobes ($\log K_{OC} > 5$; $75 \% \pm 4 \%$) avec un profil très similaire à celui des sols. Cette apparente contradiction est probablement expliquée par la mise en suspension de particules colloïdales du sol, de dimensions inférieures à 450 nm, sur lesquelles sont adsorbés les HAP hydrophobes.

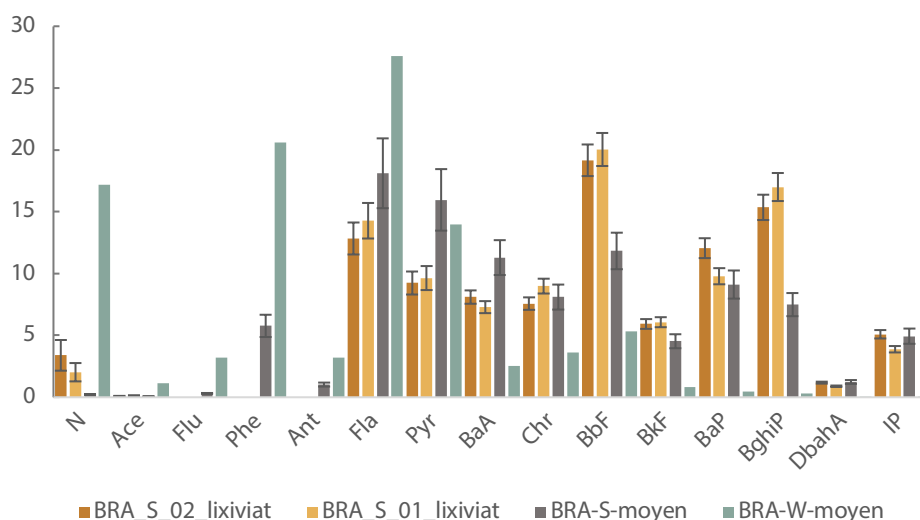


Figure 9-7. Distribution en HAP (par rapport à la somme des HAP, en %) dans les lixiviats, et distributions moyennes dans les sols et par calcul théorique.

	Lixiviat BRA-S-01	Lixiviat BRA-S-02
N	17.68 ± 7.83	41.19 ± 18.24
Ace	1.05 ± 0.46	1 ± 0.44
Flu	LOB	LOB
Phe	LOB	LOB
Ant	LOB	LOB
Fla	124.62 ± 9.7	156.03 ± 12.14
Pyr	84.15 ± 6.55	112.27 ± 8.74
BaA	63.63 ± 5.31	98.46 ± 8.21
Chr	78.47 ± 6.54	92.04 ± 7.67
BbF	174.92 ± 14.58	232.9 ± 19.42
BkF	52.99 ± 4.42	72.02 ± 6
BaP	85.45 ± 7.12	146.53 ± 12.22
BghiP	148.42 ± 12.37	186.63 ± 15.56
DbahA	7.77 ± 0.65	14.37 ± 1.2
IP	33.91 ± 2.83	61.91 ± 5.16
Σ 15 HAP	873.07 ± 78.36	1215.36 ± 115
PAH légers	18.73 ± 8.29	42.19 ± 18.68
PAH lourds	854.34 ± 70.07	1173.16 ± 96.32
CO	96.360 ± 14.454	46.63 ± 6.995
pH	7.7	7.0
Conductivité	107	231

Tableau 9-4. Concentrations en HAP ($ng.mL^{-1}$) et en CO ($mg.mL^{-1}$), mesures de pH et de conductivité ($\mu S.cm^{-1}$) effectuées sur les lixiviats.

Cet essai de lixiviation par agitation de sol tamisés et lyophilisés reflète peu les conditions de percolation des eaux d'infiltration en milieu « naturel » et mériterait d'être amélioré par une technique sur colonne à partir de sols frais non tamisés.

Synthèse des résultats

Le développement expérimental d'un protocole de dosage des HAP dans les dépôts de carbonates secondaires a permis d'aboutir à des résultats concluants. En effet, grâce à l'analyse des HAP dans ces dépôts une chronique des variations en HAP dans les eaux d'infiltration de l'aqueduc de Belleville au cours des 300 dernières années, ainsi qu'une distribution en HAP pour chacun des sites étudiés sur la période contemporaine ont été obtenues. L'analyse croisée de cette reconstitution historique des variations en HAP à Belleville avec les variations de fluorescence UV en phase solide a révélé plusieurs changements attribuables à l'évolution de la qualité de l'eau de proche surface, en lien avec l'urbanisation. Des variations dans la qualité de la matière organique à la fin du XVIII^{ème} siècle suggèrent des changements dans les pratiques agricoles de l'époque. De plus, la phase d'urbanisation massive entre 1825 et 1900 CE à Belleville a été caractérisée par une diminution du ratio FLA/(FLA + PYR), ainsi qu'en fluorescence UV par une contribution plus élevée des molécules organiques plus aromatiques. Ces observations sont très probablement expliquées par des modifications significatives de l'occupation des sols en surface. Une transition notable dans la source des HAP dans les années 1950 a également été identifiée, marquée par une augmentation de la proportion en HAP de haut poids moléculaire. A Belleville, sur la période contemporaine, les poussières urbaines issues des activités humaines (e.g. chauffage, transport) et de la dégradation d'objet ou d'infrastructures (e.g. usure des voiries, des pneus) constituent l'une des principales sources expliquant la contamination en HAP, et notamment en HAP lourds, des eaux d'infiltration qui alimentent l'USCD.

Par ailleurs, l'élargissement de ce travail aux autres sites d'étude, en se concentrant uniquement sur la période moderne, a permis de mieux comprendre les processus de transfert des HAP par l'eau d'infiltration vers les USCD. L'USCD de Belleville présente la concentration en HAP la plus élevée, atteignant $76,7 \text{ ng.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$, comparée à $2,9 \text{ ng.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$ et $12,8 \text{ ng.g}_{\text{CaCO}_3}^{-1}$ pour le site de la Brasserie et de Montrouge, respectivement. De plus, l'analyse complémentaire des sols de la Brasserie a révélé des concentrations très importantes en HAP ($1914\text{-}2595 \text{ ng.g}_{\text{sol}}^{-1}$) par rapport aux concentrations observées dans les USCD. Des variations de distribution en HAP entre les sites ont également pu être mises en évidence : l'USCD de Belleville étant l'échantillon présentant la proportion en HAP lourds la plus importante à l'inverse de celui de la Brasserie qui n'en contient pas. L'analyse de l'ensemble de ces résultats, basée sur l'hypothèse d'une source commune en HAP pour la zone d'étude, a permis d'identifier plusieurs facteurs influençant le transfert des HAP par les eaux d'infiltration. Tout d'abord, leurs propriétés physico-chimiques et notamment leurs capacités de sorption sont au cœur des interactions solide-liquide. De plus, la perméabilité et l'épaisseur des lithologies traversées par l'eau d'infiltration semblent impacter de manière significative la rétention des HAP, notamment les plus hydrophobes, généralement en phase particulaire (i.e. adsorbés sur des particules ou colloïdes). Enfin,

la nature du sol en surface joue un rôle prépondérant dans la rétention des HAP. En tant que réservoir naturel riche en CO, les sols organiques peuvent stocker de grandes quantités de HAP, en particulier les plus hydrophobes (i.e. les plus toxiques) qui vont préférentiellement rester adsorbés à la MOS. A l'inverse, l'imperméabilisation des sols facilite la mobilisation des HAP par les eaux de ruissellement.

Grâce à ce travail, les USCD ont pu montrer tout leur potentiel en tant qu'archive de la composition de l'eau d'infiltration. Toutefois, des études plus approfondies sur l'origine de l'eau qui les alimente et sur les possibles processus de fractionnement en HAP entre la calcite et l'eau d'infiltration seraient nécessaires.

Enfin, l'un des objectifs méthodologiques de cette thèse était de développer une approche combinée inédite permettant l'analyse quantitative de la MO et des HAP à haute résolution dans les dépôts de carbonates secondaires. Or, cet objectif n'a pas pu être atteint à cause des variations trop importantes de qualité du contenu organique (et inorganique) au cours du temps en lien avec l'urbanisation ou des freins inhérents aux méthodes (i.e. influence du pH et de la matrice cristalline) et aux dispositifs employés.

CONCLUSION GENERALE

« L'avenir dépend de ce que nous faisons aujourd'hui »

Gandhi

Ce travail a permis de mettre en évidence l'impact de l'urbanisation, par ses émissions importantes en polluants et ses modifications massives de l'occupation des sols, sur la qualité de l'eau de proche surface. Pour cela, il était nécessaire de trouver une archive naturelle capable d'enregistrer la composition de l'eau d'infiltration au cours du temps en milieu urbain. Les dépôts de carbonates secondaires urbains se sont récemment révélés être de bonnes archives de la qualité de l'eau. Parmi les marqueurs de la pollution liée à l'urbanisation, les polluants organiques, dont les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont couramment étudiés. Or, jusqu'à présent, peu d'études s'étaient intéressées à ces polluants dans les spéléothèmes et aucune de ces recherches n'avaient encore été entreprises sur des concrétions en milieu urbain. Leurs très faibles concentrations dans ces dépôts constituaient un frein à la mise en place de telles études. La première partie de ce travail a permis de lever ce verrou analytique mettant ainsi en évidence le potentiel des dépôts de carbonates secondaires urbains comme archive de la pollution organique de l'eau de proche surface en ville.

Ces archives naturelles, prélevées dans des aqueducs et d'anciennes carrières souterraines de Paris, ont en effet fourni des informations sur les variations à la fois spatiales et temporelles du contenu en molécules organiques, ici les hydrocarbures aromatiques polycycliques et la matière organique, des eaux d'infiltration. L'étude d'un dépôt de carbonates secondaires urbain bien daté a permis de mettre en évidence des variations du contenu organique le long de l'axe de croissance témoignant d'un changement de l'occupation du sol et confirmant ainsi qu'il est possible de retracer la qualité de l'eau d'infiltration au cours du temps.

Par ailleurs, les résultats obtenus en étudiant plusieurs sites parisiens ont notamment permis de démontrer que les propriétés physico-chimiques (volatilité, solubilité, coefficient de partition entre l'eau et la matière organique) de ces polluants organiques sont les principaux facteurs affectant leur transfert vers les eaux souterraines. Les eaux de proche surface sont très sensibles aux pollutions. Ce travail a également permis de démontrer que : (i) la menace est d'autant plus grande que la profondeur de ces eaux par rapport à la surface urbanisée est faible ; (ii) les sols organiques jouent un rôle majeur dans la rétention des polluants. En effet, l'imperméabilisation des surfaces facilite le transfert des hydrocarbures aromatiques polycycliques par les eaux de ruissellement qui s'infiltrent alors directement en profondeur tandis qu'en présence de sol organique, ces polluants, en particulier les plus hydrophobes, sont adsorbés par la matière organique des sols et stockés. Le sol joue ainsi un rôle de réservoir et de filtre naturel. Ce filtre peut être renforcé par l'épaisseur et la nature de l'encaissant. En présence de couches de faibles perméabilités (e.g. sables fins, marnes) la rétention des polluants sous forme particulaire est accentuée.

Au fil du temps, les sources d'émissions en hydrocarbures aromatiques polycycliques ont évolué. Les dépôts atmosphériques et autres poussières urbaines accumulées sur les surfaces semblent actuellement être les sources principales de contamination des eaux de

proche surface. Néanmoins, au vu des nombreux effets de dégradation et de partitionnement de ces polluants organiques au cours de leur transport entre les différents compartiments environnementaux, il est difficile de retracer précisément les sources de contamination.

En vue d'un développement plus durable et soutenable des villes, préserver les espaces végétalisés et notamment les sols organiques permettrait ainsi de préserver la qualité des eaux souterraines. Toutefois, les concentrations élevées de polluant dans les sols, liées à leur accumulation, peuvent entraîner d'autres conséquences sanitaires (contamination par inhalation, contact dermique) (Li et al., 2018). Ainsi, la mise en place de mesures visant à réduire les émissions en polluant demeure la meilleure solution afin de diminuer l'impact environnemental négatif des villes.

Perspectives

Bien que ce travail ait en grande partie permis de montrer l'utilité des concrétions de carbonates secondaire pour étudier l'évolution temporelle et spatiale de la matière organique qui passe des sols urbains aux eaux d'infiltration puis aux concrétions calcaires, d'autres questions ont été soulevées.

1. Perspectives méthodologiques

1.1. Intégration des HAP dans la calcite

L'intégration des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans la calcite reste encore méconnue. Une étude approfondie permettant de comprendre si ces polluants s'intègrent de manière diffuse ou sous forme de « cluster », sous forme complexée ou non, adsorbés sur la surface de la calcite ou incorporés dans le réseau cristallin et d'identifier d'éventuels effets de partitionnement entre l'eau et la calcite afin de détecter si certains HAP sont préférentiellement piégés serait bienvenue. Pour cela, un développement expérimental en laboratoire de synthèse de calcite artificielle à partir de solutions aqueuses dopées en hydrocarbures aromatiques polycycliques pourrait être envisagé. Ce développement pourrait s'appuyer sur un protocole similaire déjà développé pour étudier l'incorporation des substances humiques dans la calcite (Chalmin et al., 2013). Les résultats des analyses en hydrocarbures aromatiques polycycliques de cette calcite artificielle pourraient être comparés à ceux sur de la calcite flottante formée à la surface de l'eau dans les aqueducs.

1.2. Origine de l'eau d'alimentation des dépôts de carbonates

De nombreuses interrogations subsistent également sur l'origine de l'eau d'infiltration qui alimente les dépôts de carbonates secondaires. En effet, en milieu urbain, les sols sont massivement imperméabilisés, les possibilités d'infiltration sont donc limitées et l'eau peut

ruisseler sur des surfaces plus ou moins importantes avant de s'infiltrer. Ainsi, des analyses isotopiques complémentaires (e.g. $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$), des mesures ponctuelles ou, si possible, un suivi continu d'un certain nombre de paramètres (pH, conductivité, turbidité, température, débit) sur l'eau d'infiltration et éventuellement un ou plusieurs essais de traçage devraient être réalisés pour chaque site d'étude afin de mieux comprendre d'où vient l'eau qui s'infiltré jusqu'au dépôt de carbonate secondaire, comment elle s'infiltré et en quelle quantité.

De plus, lors de ce travail, des essais de lixiviation par agitation de sols secs tamisés durant 24h ont été réalisés afin de mieux caractériser le rôle du sol dans la rétention des polluants (sorption préférentielle des HAP). Toutefois, cette méthode semble surestimer largement les concentrations en polluants pouvant passer dans le lixiviat. Une méthode plus proche des conditions d'infiltration réelles serait préférable. Par exemple, des essais de lixiviation pourraient être réalisés sur colonne à partir d'échantillons de sol organique frais non tamisés (pour préserver sa structure) en faisant passer de l'eau, idéalement avec un débit et des paramètres physico-chimiques proches des eaux d'infiltration du site (i.e. évalués par les mesures *in situ* évoquées précédemment). Une autre méthode serait d'extraire la solution du sol *in situ* par le biais de bougies poreuses ou de lysimètres.

1.3. Caractérisation de la matière organique en milieu urbain

En outre, les caractéristiques de la matière organique, telles que son origine, sa composition (polarité) et sa maturation (hétérogénéité), ont un impact sur la sorption des polluants organiques (Abelmann et al., 2005). Or, l'origine et la nature de la matière organique en milieu urbain est encore mal connue. Dans ce travail, les analyses de fluorescence ont montré des variations de qualité importantes au cours du temps liées à la modification de l'occupation du sol. De plus, des mesures préliminaires de « photobleaching » (i.e. extinction du signal de fluorescence par une exposition prolongée à la source laser) en phase solide sur l'échantillon de Belleville ont également révélés une augmentation de l'intensité de fluorescence lors de l'augmentation du temps d'exposition (Figure 10-1). Ces résultats sont contraires à ce qui était attendu (i.e. une diminution de fluorescence par photo-oxydation) et semblent, une fois de plus, mettre en évidence la complexité de la matière organique en milieu urbain.

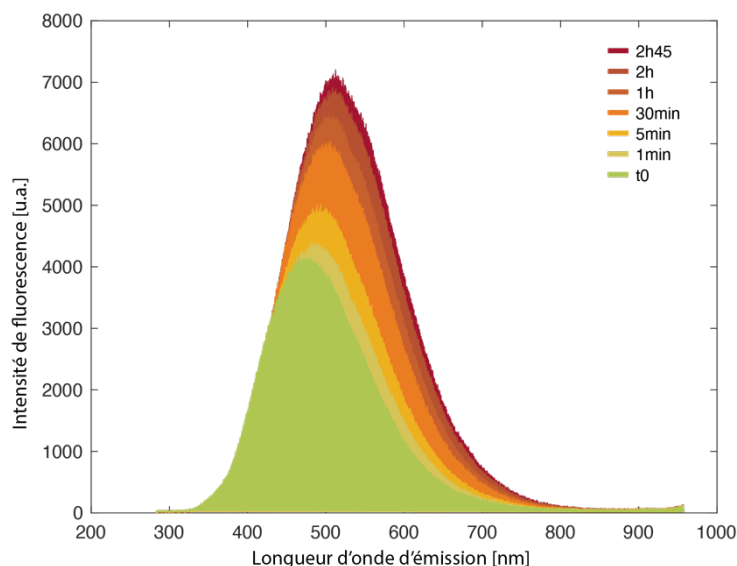


Figure 10-1. Résultats du photobleaching sur BEL2 en un point.

Une étude plus approfondie de ces résultats en évaluant la sensibilité des matières organiques piégées dans les dépôts de carbonates secondaires à la photo-oxydation en présence d'oxygène ou d'azote et en réalisant des mesures RPE complémentaires (Perrette et al., 2000) serait donc nécessaire afin de mieux comprendre leurs caractéristiques (aromaticité), leur localisation et leur accessibilité (i.e. dans le réseau cristallin ou adsorbées).

2. Perspectives environnementales

2.1. Élargissement à d'autres sites d'études

Lors de ce travail, une seule séquence temporelle des variations en polluants organiques a pu être obtenue. Pour aller plus loin, il serait intéressant de comparer plusieurs séquences temporelles en travaillant sur la chronologie de ces dépôts (e.g. comptage de lamines par des méthodes de spectroscopie UV) et en croisant les données en polluants organiques avec les données en éléments majeurs, éléments traces métalliques et terres rares déjà partiellement acquises (Annexe 3) mais qui n'ont pas pu être exploitées dans cette thèse par manque de temps. Multiplier les échantillons sur les sites déjà étudiés ou sur de nouveaux sites parisiens permettrait de vérifier la répétabilité des résultats pour chaque contexte d'urbanisation. Au niveau spatial, l'échelle pourrait être élargie à d'autres villes françaises ou européennes telles que Lyon et ses environs ou encore Rome. La ville de Lyon, tout comme Paris, présente plusieurs aqueducs encore accessibles ainsi que des galeries souterraines où des eaux chargées en carbonates s'infiltrent pour former, là aussi, des dépôts de carbonates secondaires. Plusieurs de ces dépôts ont déjà pu être échantillonnés à Lyon et dans un site rural à proximité (Vienne) au cours de cette thèse (Figure 10-2), en lien avec le projet HUNIWERS et un projet en construction (SpéléEAU), et

certains ont également déjà fait l'objet d'analyses en éléments traces inorganiques, ^{14}C et fluorescence UV qui nécessitent à présent d'être examinées.

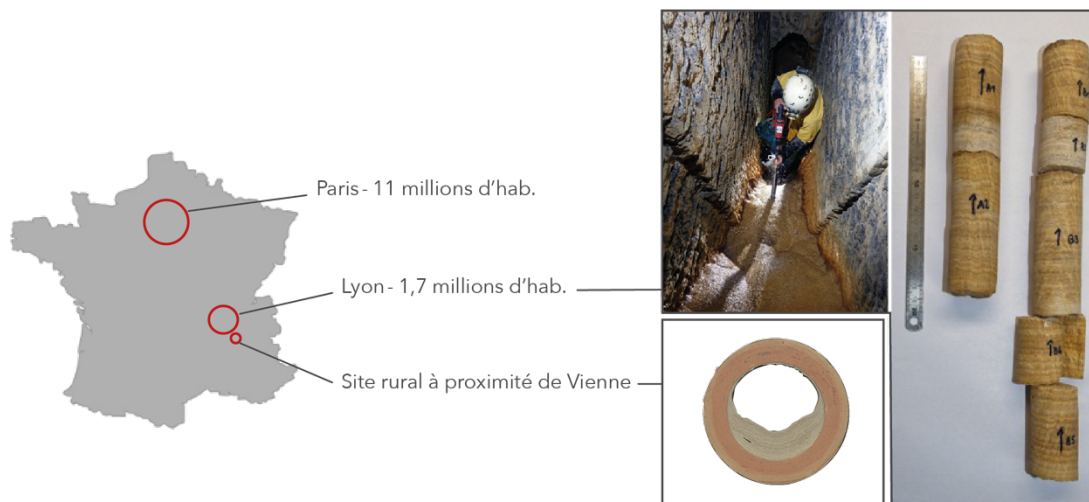


Figure 10-2. Élargissement de la zone d'étude à l'échelle de la France. Présentation des échantillons de Lyon et Vienne.

2.2. Identification de sources de feux

Les résultats obtenus sur les variations temporelles en hydrocarbures aromatiques polycycliques enregistrées dans une concrétion du site de Belleville au Nord de Paris ont mis en évidence des changements dans leur distribution qui pourraient être liés à des incendies notamment lors de la Révolution française (Figure 10-3).

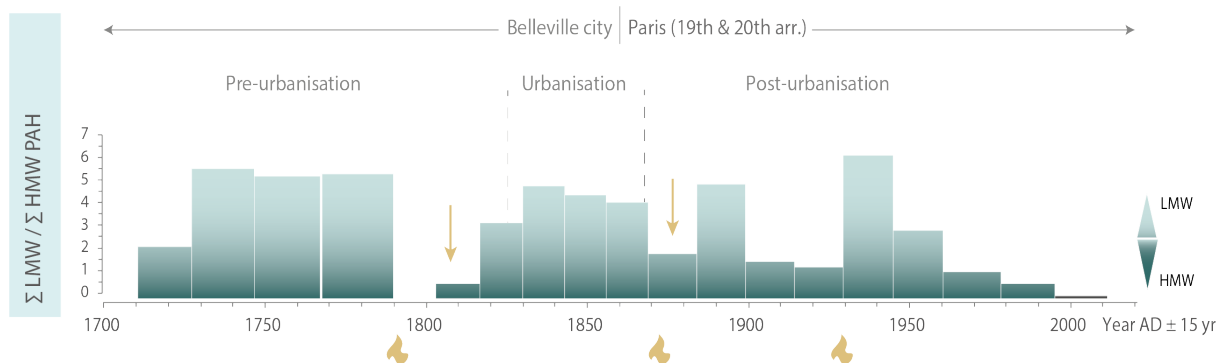


Figure 10-3. Évolution de la distribution entre HAP lourds et légers à Belleville et position des grands incendies au cours du temps.

Or, récemment, plusieurs études se sont intéressées à l'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des monosaccharides anhydrides dans les spéléothèmes pour retracer les feux de forêt (Argiriadis et al., 2023; Homann, 2022; Homann et al., 2023). Il serait ainsi pertinent de croiser les résultats obtenus dans ce travail avec de telles molécules (e.g. lévoglucosan) considérées comme traceurs de feux afin de mieux contraindre l'origine des feux. Ainsi l'usage combiné des archives naturelles, plus précisément des dépôts de carbonates secondaires urbains, et des traceurs organiques permettrait de montrer qu'il est

possible de retracer certains évènements historiques. De plus, un couplage avec des méthodes de géochimie inorganique (en particulier des traceurs isotopiques) pourrait apporter des informations complémentaires. Parmi ces traceurs, les teneurs en rhenium (Re) et l'isotopie du rhénium ($^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$; Dellinger et al., 2021) peuvent permettre de tracer spécifiquement la combustion de biomasse fossile (Ogrič et al., 2023; Prouty et al., 2014) et donc de discriminer des feux issus de biomasse fraîches ou fossiles. La purification du rhénium présent en ultra-traces dans les spéléothèmes urbain nécessitera cependant le développement d'un protocole analytique adapté à ces carbonates de calcium (Prouty et al., 2014).

2.3. Archéométrie

Enfin, l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycyclique pourrait également être appliquée à des fins archéologiques. Des études récentes ont montré l'intérêt d'observer et d'analyser les niveaux de suie dans des spéléothèmes (Figure 10-4) pour discuter des phases d'occupation de sites archéologiques (Medina-Alcaide et al., 2023; Pons-Branchu et al., 2022; Vandeveldel et al., 2017). Pour aller plus loin dans ces études, l'analyse des profils de HAP pourrait permettre de caractériser ces suies afin de retrouver le type de combustible (e.g. graisse, bois) à l'origine des feux les ayant produits. Cette dernière application, bien qu'encore jamais réalisée, pourrait permettre d'améliorer la compréhension des pratiques paléolithiques.



Figure 10-4. Niveaux de suie dans un spéléothème de la grotte de Nerja, Espagne (tiré de Pons-Branchu et al., 2022).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Aamot, E., Steinnes, E., Schmid, R., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils: Impact of long range atmospheric transport. *Environmental Pollution* 92, 275–280. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00114-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00114-X)
- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25, 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- Abdul, A.S., Gibson, T.L., 1986. Equilibrium Batch Experiments with Six Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Two Aquifer Materials. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 3, 125–137. <https://doi.org/10.1089/hwm.1986.3.125>
- Abdul, A.S., Gibson, T.L., Rai, D.N., 1986. The Effect of Organic Carbon on the Adsorption of Fluorene by Aquifer Materials. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 3, 429–440. <https://doi.org/10.1089/hwm.1986.3.429>
- Abdul, A.S., Gibson, T.L., Ray, D.N., 1987. Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 211–222.
- Abelmann, K., Kleineidam, S., Knicker, H., Grathwohl, P., Kögel-Knabner, I., 2005. Sorption of HOC in soils with carbonaceous contamination: Influence of organic-matter composition. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168, 293–306. <https://doi.org/10.1002/jpln.200421622>
- Abrajano, T.A., Yan, B., Song, J., Bopp, R., O'Malley, V., 2003. High-Molecular-Weight Petrogenic and Pyrogenic Hydrocarbons in Aquatic Environments, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 475–509. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/09055-1>
- AFES, 2008. *Référentiel pédologique 2008*, Editions Quae. ed. Paris, France.
- Ahangar, A.G., 2010. Sorption of PAHs in the Soil Environment with Emphasis on the Role of Soil Organic Matter: A Review.
- Akyüz, M., Çabuk, H., 2008. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment* 405, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.026>
- Albrecht, R., Verrecchia, E., Pfeifer, H.-R., 2015. The use of solid-phase fluorescence spectroscopy in the characterisation of organic matter transformations. *Talanta* 134, 453–459. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.056>
- Ali, M., Song, X., Ding, D., Wang, Q., Zhang, Z., Tang, Z., 2022. Bioremediation of

- PAHs and heavy metals co-contaminated soils: Challenges and enhancement strategies. *Environmental Pollution* 295, 118686. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118686>
- Allan, M., Fagel, N., Van Rempelbergh, M., Baldini, J., Riotte, J., Cheng, H., Edwards, R.L., Gillikin, D., Quinif, Y., Verheyden, S., 2015. Lead concentrations and isotope ratios in speleothems as proxies for atmospheric metal pollution since the industrial revolution. *Chemical Geology* 401, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.035>
- Ammari, F., Bendoula, R., Jouan-Rimbaud Bouveresse, D., Rutledge, D.N., Roger, J.-M., 2014. 3D front face solid-phase fluorescence spectroscopy combined with Independent Components Analysis to characterize organic matter in model soils. *Talanta* 125, 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.049>
- Argiriadis, E., Denniston, R.F., Barbante, C., 2019. Improved Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and *n*-Alkane Determination in Speleothems through Cleanroom Sample Processing. *Anal. Chem.* 91, 7007–7011. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00767>
- Argiriadis, E., Denniston, R.F., Ondei, S., Bowman, D., 2023. Speleothem organic biomarkers trace last millennium fire history at near-annual resolution in northwestern Australia. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu23-5113>
- Argiriadis, E., Denniston, R.F., Ondei, S., Bowman, D.M.J.S., Genuzio, G., Nguyen, H.Q.A., Thompson, J., Baltieri, M., Azenon, J., Cugley, J., Woods, D., Humphreys, W.F., Barbante, C., 2024. Polycyclic aromatic hydrocarbons in tropical Australian stalagmites: a framework for reconstructing paleofire activity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 366, 250–266. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.11.033>
- Arias, A.H., Vazquez-Botello, A., Tombesi, N., Ponce-Vélez, G., Freije, H., Marcovecchio, J., 2010. Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environ Monit Assess* 160, 301–314. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0696-5>
- Atteia, O., Couture, C., Perret, D., 1998. Factors controlling colloidal transport in a karst aquifer. *Physics and Chemistry of the Earth* 23, 163–169. [https://doi.org/10.1016/S0079-1946\(98\)00008-1](https://doi.org/10.1016/S0079-1946(98)00008-1)
- Ayrault, S., Meybeck, M., Mouchel, J.-M., Gaspéri, J., Lestel, L., Lorgeoux, C., Boust, D., 2021. Sedimentary Archives Reveal the Concealed History of Micropollutant Contamination in the Seine River Basin, in: Flipo, N., Labadie, P., Lestel, L. (Eds.), *The Seine River Basin, The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, pp. 269–300. https://doi.org/10.1007/698_2019_386

B

- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air Soil Pollut* 60, 279–300. <https://doi.org/10.1007/BF00282628>
- Baker, A., Andersen, M.S., Marjo, C.E., Zainuddin, N.S., Rutledge, H., Graham, P.W., Henderson, R.K., 2014. Investigation of Pollution in Rivers and Groundwater by Fluorescence, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. pp. 1–14. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9412>
- Baker, A., Barnes, W.L., Smart, P.L., 1996. Speleothern luminescence intensity and spectral characteristics: Signal calibration and a record of palaeovegetation change. *Chemical Geology* 130, 65–76. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(96\)00003-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(96)00003-4)
- Baker, A., Smith, C., Jex, C., Fairchild, I., Genty, D., Fuller, L., 2008a. Annually laminated speleothems: a review. *International Journal of Speleology* 37, 193–206. <https://doi.org/10.5038/1827-806X.37.3.4>
- Baker, A., Tipping, E., Thacker, S.A., Gondar, D., 2008b. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. *Chemosphere* 73, 1765–1772. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.018>
- Bamforth, S.M., Singleton, I., 2005. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *J of Chemical Tech & Biotech* 80, 723–736. <https://doi.org/10.1002/jctb.1276>
- 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. *Science of The Total Environment* 621, 1652–1663. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.060>
- Bandowe, B.A.M., Sobocka, J., Wilcke, W., 2011. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution. *Environmental Pollution* 159, 539–549. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.011>
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Kaufman, A., 2000. Timing and hydrological conditions of Sapropel events in the Eastern Mediterranean, as evident from speleothems, Soreq cave, Israel. *Chemical Geology* 169, 145–156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00232-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00232-6)
- Barrett, M.H., Williamson, D.J., Lerner, D.N., 1994. A continuous flow method for calculating adsorption isotherms of organic pollutants onto aquifer materials. *Journal of Contaminant Hydrology* 15, 15–25. <https://doi.org/10.1016/0169->

7722(94)90008-6

- Baskaran, M., Iliffe, T.M., 1993. Age determination of recent cave deposits using excess ^{210}Pb - A new technique. *Geophysical Research Letters* 20, 603–606. <https://doi.org/10.1029/93GL00531>
- Bates, B., Kundzewicz, Z.W., Wu, S., Palutikof, J. (Eds.), 2008. *Climate change and water*, IPCC Secretariat. ed, Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva.
- Beal, S.A., Osterberg, E.C., Zdanowicz, C.M., Fisher, D.A., 2015. Ice Core Perspective on Mercury Pollution during the Past 600 Years. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7641–7647. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01033>
- Beaudon, E., Gabrielli, P., Sierra-Hernández, M.R., Wegner, A., Thompson, L.G., 2017. Central Tibetan Plateau atmospheric trace metals contamination: A 500-year record from the Puruogangri ice core. *Science of The Total Environment* 601–602, 1349–1363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.195>
- Birdwell, J.E., Engel, A.S., 2010. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry* 41, 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.11.002>
- 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. *Science of The Total Environment, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed* 375, 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.012>
- Blumer, M., Blumer, W., Reich, T., 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environ. Sci. Technol.* 11, 1082–1084. <https://doi.org/10.1021/es60135a002>
- Blyth, A.J., Baker, A., Collins, M.J., Penkman, K.E.H., Gilmour, M.A., Moss, J.S., Genty, D., Drysdale, R.N., 2008. Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy. *Quaternary Science Reviews* 27, 905–921. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2008.02.002>
- Blyth, A.J., Hartland, A., Baker, A., 2016. Organic proxies in speleothems – New developments, advantages and limitations. *Quaternary Science Reviews* 149, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.07.001>
- Blyth, A.J., Smith, C.I., Drysdale, R.N., 2013. A new perspective on the $\delta^{13}\text{C}$ signal preserved in speleothems using LC–IRMS analysis of bulk organic matter and compound specific stable isotope analysis. *Quaternary Science Reviews* 75, 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2013.06.017>

- Bourdin, C., Douville, E., Genty, D., 2011. Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France. *Chemical Geology* 290, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.006>
- Box, G.E.P., Muller, M.E., 1958. A Note on the Generation of Random Normal Deviates. *Ann. Math. Statist.* 29, 610–611. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177706645>
- Brandt, H.C.A., De Groot, P.C., 2001. Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt. *Water Research* 35, 4200–4207. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00216-0)
- 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 Research, Special Issue on Stormwater in urban areas* 46, 6799–6810. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.017>
- BRGM, n.d. InfoTerre [WWW Document]. URL <https://infoterre.brgm.fr/>
- 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. *Science of The Total Environment* 616–617, 658–668. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.269>
- Broughton, P.L., 2020. Morphogenesis and microstructure of concrete-derived calthemites. *Environ Earth Sci* 79, 245. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-08982-9>
- Brown, J.N., Peake, B.M., 2006. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the Total Environment*.
- Brown, J.R., Field, R.A., Goldstone, M.E., Lester, J.N., Perry, R., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in central London air during 1991 and 1992. *Science of The Total Environment* 177, 73–84. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04866-9](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04866-9)
- Burdige, D.J., Kline, S.W., Chen, W., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in marine sediment pore waters. *Marine Chemistry, CDOM in the Ocean: Characterization, Distribution and Transformation* 89, 289–311. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.015>
- Burek, P., Satoh, Y., Fisher, G., Kahil, M.T., Scherzer, A., 2016. Water futures and solution-fast track initiative. *International Institute for Applied Systems Analysis*.
- Burns, S.J., Fleitmann, D., Matter, A., Neff, U., Mangini, A., 2001. Speleothem evidence from Oman for continental pluvial events during interglacial periods. *Geol* 29, 623. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0623:SEFOFC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0623:SEFOFC>2.0.CO;2)

Burri, N.M., Weatherl, R., Moeck, C., Schirmer, M., 2019. A review of threats to ground-water quality in the anthropocene. *Science of The Total Environment* 684, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>

C

Cabrerizo, A., Tejedo, P., Dachs, J., Benayas, J., 2016. Anthropogenic and biogenic hydrocarbons in soils and vegetation from the South Shetland Islands (Antarctica). *Science of The Total Environment* 569–570, 1500–1509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.240>

Cacchio, P., Contento, R., Ercole, C., Cappuccio, G., Martinez, M.P., Lepidi, A., 2004. Involvement of Microorganisms in the Formation of Carbonate Speleothems in the Cervo Cave (L'Aquila-Italy). *Geomicrobiology Journal* 21, 497–509. <https://doi.org/10.1080/01490450490888109>

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. *Science of The Total Environment* 430, 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.075>

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Mastral, A.M., 2011. PAH in airborne particulate matter.: Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology, III International Congress on Energetic Engineering and Environment* 92, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.019>

Campbell, M., McDonough, L., Treble, P.C., Baker, A., Kosarac, N., Coleborn, K., Wynn, P.M., Schmitt, A.K., 2023. A Review of Speleothems as Archives for Paleofire Proxies, With Australian Case Studies. *Reviews of Geophysics* 61, e2022RG000790. <https://doi.org/10.1029/2022RG000790>

Cao, Y., Wang, J., Xin, M., Wang, B., Lin, C., 2024. Spatial distribution and partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water and sediment of the southern Bohai Sea: Yellow River and PAH property influences. *Water Research* 248, 120873. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120873>

Carter, C.W., Suffet, I.H., 1983. Interactions between dissolved humic and fulvic acids and pollutants in aquatic environments. *Fate of Chemicals in the Environment* 215–229.

CCME, 2010. Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects). Scientific Criteria Document (revised). Canadian Council of Ministers of the Environment.

Cerniglia, C.E., 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons 18.

- Chalmin, E., Perrette, Y., Fanget, B., Susini, J., 2013. Investigation of Organic Matter Entrapped in Synthetic Carbonates—A Multimethod Approach. *Microscopy and Microanalysis* 19, 132–144. <https://doi.org/10.1017/S1431927612013773>
- Chen, S., Inskip, W.P., Williams, S.A., Callis, P.R., 1994. Fluorescence Lifetime Measurements of Fluoranthene, 1-Naphthol, and Napropamide in the Presence of Dissolved Humic Acid. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1582–1588. <https://doi.org/10.1021/es00058a008>
- Chen, W., Zhang, Z., Zhu, Y., Wang, X., Wang, L., Xiong, J., Qian, Z., Xiong, S., Zhao, R., Liu, W., Su, Q., Zhou, J., Zhou, H., Qi, S., Jones, K.C., 2022. Distribution, sources and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in karst spring systems from Western Hubei, Central China. *Chemosphere* 300, 134502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134502>
- Cheng, H., Lawrence Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., Calvin Alexander, E., 2013. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters* 371–372, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.006>
- Chiou, C.T., McGroddy, S.E., Kile, D.E., 1998. Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 32, 264–269. <https://doi.org/10.1021/es970614c>
- Christman, R.F., Pfaender, F.K., 2006. Molecular implications of hydrophobic organic partitioning theory. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 34, 367–374. <https://doi.org/10.1002/aheh.200500636>
- CITEPA, 2023. Gaz à effet de serre et polluants atmosphériques. Bilan des émissions en France de 1990 à 2022 (Rapport Secten éd. 2023).
- Clément, A., Thomas, G., 2016. Atlas du Paris souterrain: la doublure sombre de la Ville lumière., Parigramme. ed. Paris.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Coleman, P.J., Lee, R.G.M., Alcock, R.E., Jones, K.C., 1997. Observations on PAH, PCB, and PCDD/F Trends in U.K. Urban Air, 1991–1995. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2120–2124. <https://doi.org/10.1021/es960953q>
- Colsaet, A., Laurans, Y., Levrel, H., 2018. What drives land take and urban land expansion? A systematic review. *Land Use Policy* 79, 339–349. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2018.08.017>

- Combet, E., Jarosz, J., Martin-Bouyer, M., Paturel, L., Saber, A., 1993. Mesure par spectrofluorimétrie Shpol'skii des émissions unitaires en HAP de 30 véhicules légers à essence et diesels selon huit cycles représentatifs. *Science of The Total Environment* 134, 147–160. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(93\)90347-9](https://doi.org/10.1016/0048-9697(93)90347-9)
- Couchoud, I., 2008. Les spéléothèmes, archives des variations paléoenvironnementales. *quaternaire* 255–274. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.4412>
- Cousins, I.T., Beck, A.J., Jones, K.C., 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air–soil interface. *Science of The Total Environment* 228, 5–24. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00015-7)
- Cui, Z., Wang, Y., Du, L., Yu, Y., 2022. Contamination level, sources, and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in suburban vegetable field soils of Changchun, Northeast China. *Sci Rep* 12, 11301. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15285-5>

D

- De La Torre-Roche, R.J., Lee, W.-Y., Campos-Díaz, S.I., 2009. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials* 163, 946–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.089>
- Dellinger, M., Hilton, R.G., Nowell, G.M., 2021. Fractionation of rhenium isotopes in the Mackenzie River basin during oxidative weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 573, 117131. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2021.117131>
- Delmas, M., Cerdan, O., Cheviron, B., Mouchel, J.M., 2011. River basin sediment flux assessments. *Hydrological Processes* 25, 1587–1596. <https://doi.org/10.1002/hyp.7920>
- Denis, E.H., Toney, J.L., Tarozo, R., Scott Anderson, R., Roach, L.D., Huang, Y., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection. *Organic Geochemistry* 45, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.005>
- Denniston, R.F., González, L.A., Asmerom, Y., Baker, R.G., Reagan, M.K., Bettis, E.A., 1999. Evidence for increased cool season moisture during the middle Holocene. *Geol* 27, 815. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0815:EFICSM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0815:EFICSM>2.3.CO;2)
- Derex, J.-M., 1997. Histoire du Bois de Vincennes : la forêt du roi et le bois du peuple de Paris. L'Harmattan.
- Desaules, A., Ammann, S., Blum, F., Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Keller, A., 2008.

- PAH and PCB in soils of Switzerland—status and critical review. *J. Environ. Monit.* 10, 1265. <https://doi.org/10.1039/b807206j>
- Di Toro, D.M., 1985. A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere* 14, 1503–1538. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(85\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0045-6535(85)90008-6)
- Domínguez-Villar, D., Baker, A., Fairchild, I.J., Edwards, R.L., 2012. A method to anchor floating chronologies in annually laminated speleothems with U–Th dates. *Quaternary Geochronology* 14, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.qua-geo.2012.04.019>
- Dorale, J.A., Edwards, R.L., Alexander, E.C., Shen, C.-C., Richards, D.A., Cheng, H., 2004. Uranium-Series Dating of Speleothems: Current Techniques, Limits, & Applications, in: Sasowsky, I.D., Mylroie, J. (Eds.), *Studies of Cave Sediments*. Springer US, Boston, MA, pp. 177–197. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9118-8_10
- Dorale, J.A., González, L.A., Reagan, M.K., Pickett, D.A., Murrell, M.T., Baker, R.G., 1992. A High-Resolution Record of Holocene Climate Change in Speleothem Calcite from Cold Water Cave, Northeast Iowa. *Science* 258, 1626–1630.
- Dreybrodt, W., 1999. Chemical kinetics, speleothem growth and climate. *Boreas* 28, 347–356. <https://doi.org/10.1111/j.1502-3885.1999.tb00224.x>
- Dreybrodt, W., 1981. The kinetics of calcite precipitation from thin films of calcareous solutions and the growth of speleothems: Revisited. *Chemical Geology* 32, 237–245. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(81\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(81)90146-7)
- Dreybrodt, W., 1980. Deposition of calcite from thin films of natural calcareous solutions and the growth of speleothems. *Chemical Geology* 29, 89–105. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90007-8)
- Du, J., Jing, C., 2018. Anthropogenic PAHs in lake sediments: a literature review (2002–2018). *Environ. Sci.: Processes Impacts* 20, 1649–1666. <https://doi.org/10.1039/C8EM00195B>
- 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>

E

- El Ali, A., Barbin, V., Calas, G., Cervelle, B., Ramseyer, K., Bouroulec, J., 1993. Mn²⁺-activated luminescence in dolomite, calcite and magnesite: quantitative determination of manganese and site distribution by EPR and CL spectroscopy. *Chemical Geology* 104, 189–202. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90150-H](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90150-H)
- EU, 2005. Environmental Quality Standards - Substance Data Sheet - Priority Substance

No. 28: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). European Union, Brussel.

F

- FAO, 2006. World reference base for soil resources, 2006: a framework for international classification, correlation, and communication, World soil resources reports. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Fernandez, M., 2018. La strate du sol d'une mégapole : observations localisées sur l'Anthropocène: Les couches issues des périodes préindustrielle et industrielle à Paris. *geocarrefour* 92. <https://doi.org/10.4000/geocarrefour.12016>
- Ferreira, J.A., Nascimento, O.R., Martin-Neto, L., 2001. Hydrophobic Interactions between Spin-Label 5-SASL and Humic Acid As Revealed by ESR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 35, 761–765. <https://doi.org/10.1021/es0010251>
- Flörke, M., Schneider, C., McDonald, R.I., 2018. Water competition between cities and agriculture driven by climate change and urban growth. *Nat Sustain* 1, 51–58. <https://doi.org/10.1038/s41893-017-0006-8>
- Ford, D.C., Williams, P.W., 1989. *Karst Geomorphology and Hydrology*, London: Unwin Hyman. ed.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Rasmussen, R.A., 1998. Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 5. C₆ – C₂₂ Nonpolar and Semipolar Aromatic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1760–1770. <https://doi.org/10.1021/es970349v>
- Freeman, D.J., Cattell, F.C.R., 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1581–1585. <https://doi.org/10.1021/es00080a019>
- Frisia, S., Borsato, A., 2010. Chapter 6 Karst, in: Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H. (Eds.), *Developments in Sedimentology, Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes*. Elsevier, pp. 269–318. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(09\)06106-8](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(09)06106-8)

G

- Gabor, R., Baker, A., McKnight, D., Miller, M., 2014. Fluorescence indices and their interpretation, in: *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press.
- Garagnon, J., Perrette, Y., Naffrechoux, E., Pons-Branchu, E., 2023. Polycyclic aromatic hydrocarbon record in an urban secondary carbonate deposit over the last three centuries (Paris, France). *Science of The Total Environment* 905, 167429.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167429>

- 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. *Atmospheric Environment* 36, 5395–5403. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00414-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00414-4)
- Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M.D.K., Saad, M., Schwartz, J.J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron, R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M., Barraud, S., Gromaire, M.C., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environ Sci Pollut Res* 21, 5267–5281. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2396-0>
- Gateuille, D., 2013. Rémanence et transferts des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans le bassin amont de la Seine.
- Gauthier, T.D., Seitz, W.Rudolf., Grant, C.L., 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values. *Environ. Sci. Technol.* 21, 243–248. <https://doi.org/10.1021/es00157a003>
- Geldenhuis, G., Wattrus, M., Forbes, P.B.C., 2022. Gas and particle phase polycyclic aromatic hydrocarbon emission factors from a diesel vehicle engine: Effect of operating modes in a developing country context. *Atmospheric Environment: X* 13, 100158. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100158>
- Genty, D., Baker, A., Barnes, W., 1997. Comparaison entre les lames luminescentes et les lames visibles annuelles de stalagmites. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 325, 193–200. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(97\)88288-2](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(97)88288-2)
- Genty, D., Baker, A., Massault, M., Proctor, C., Gilmour, M., Pons-Branchu, E., Hamelin, B., 2001. Dead carbon in stalagmites: carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for ^{13}C variations in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3443–3457. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00697-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00697-4)
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., Van-Exter, S., 2003. Precise dating of Dansgaard–Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature* 421, 833–837. <https://doi.org/10.1038/nature01391>
- Genty, D., Quinif, Y., 1996. Annually laminated sequences in the internal structure of some Belgian stalagmites; importance for paleoclimatology. *Journal of Sedimentary Research* 66, 275–288. <https://doi.org/10.1306/D426831A-2B26-11D7-8648000102C1865D>

- Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R., 2004. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, 26th International Symposium on Capillary Chromatography and Electrophoresis 1027, 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.048>
- Gonzalez, A., Moilleron, R., Chebbo, G., Thévenot, D.R., 2000. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Runoff Samples from the “Le Marais” Experimental Catchment in Paris Centre. *Polycyclic Aromatic Compounds* 20, 1–19. <https://doi.org/10.1080/10406630008034772>
- Grimalt, J.O., Van Drooge, B.L., Ribes, A., Fernández, P., Appleby, P., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. *Environmental Pollution* 131, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.02.024>
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K.W., Dettbarn, G., 1983. Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 6, 892–900. <https://doi.org/10.1021/ac00257a018>
- Guillevic, F., Arnaud, F., Rossi, M., Poulenard, J., Sabatier, P., Develle, A.-L., Quantin, C., Monvoisin, G., 2023. The legacy of metallurgical atmospheric contamination in a mountainous catchment: A delayed response of Pb contamination. *Science of The Total Environment* 895, 165127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165127>
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C., 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 5307–5317. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.011>
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Wang, H., 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. *Chemosphere* 68, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.072>
- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Zheng, M., Zhang, Z., Hao, Y., Fang, M., 2007. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *Science of The Total Environment* 386, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.019>

H

- Handa, T., Kato, Y., Yamamura, T., Ishii, T., Matsushita, H., 1980. In situ emission levels of polynuclear aromatic hydrocarbons from gasoline and diesel engine vehicles on an expressway. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering* 15, 573–599.

<https://doi.org/10.1080/10934528009374951>

- Hangebrauck, R.P., Lehmden, D.J.V., Meeker, J.E., 1967. Sources of Polynuclear Hydrocarbons in the Atmosphere, Environmental health series. U.S. Department of Health, Education, and Welfare [National Center for Air Pollution Control].
- Hartland, A., Fairchild, I.J., Lead, J.R., Baker, A., 2010. Fluorescent properties of organic carbon in cave dripwaters: Effects of filtration, temperature and pH. *Science of The Total Environment* 408, 5940–5950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.040>
- Hartland, A., Fairchild, I.J., Müller, W., Dominguez-Villar, D., 2014. Preservation of NOM-metal complexes in a modern hyperalkaline stalagmite: Implications for speleothem trace element geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128, 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.005>
- Hartmann, A., Eiche, E., Neumann, T., Fohlmeister, J., Schröder-Ritzrau, A., Mangini, A., Haryono, E., 2013. Multi-proxy evidence for human-induced deforestation and cultivation from a late Holocene stalagmite from middle Java, Indonesia. *Chemical Geology* 357, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.026>
- Hassett, J.J., Means, J.C., Banwart, W.L., Wood, S.G., 1980. Sorption Properties of Sediments and Energy-related Pollutants. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency.
- Hautala, E.-L., Rekilä, R., Tarhanen, J., Ruuskanen, J., 1995. Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses. *Environmental Pollution* 87, 45–49. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)80006-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)80006-2)
- Helaleh, M.I.H., Al-Omair, A., Nisar, A., Gevao, B., 2005. Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1083, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.085>
- Hill, C., Forti, P., 1997. Cave Minerals of the World. KIP Articles.
- Hillairet, J., 1979. *Connaissance du Vieux Paris*. Princesse, Paris.
- Hodson, J., Williams, N.A., 1988. The estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) for soils by high performance liquid chromatography. *Chemosphere* 17, 67–77. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(88\)90045-8](https://doi.org/10.1016/0045-6535(88)90045-8)
- Hoffman, E.J., Mills, G.L., Latimer, J.S., Quinn, J.G., 1984. Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 18, 580–587. <https://doi.org/10.1021/es00126a003>

- Hollender, J., Koch, B., Lutermann, C., Dott, W., 2003. Efficiency of Different Methods and Solvents for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 83, 21–32. <https://doi.org/10.1080/0306731021000050723>
- Homann, J., 2022. Linked fire activity and climate whiplash in California during the early Holocene. *Nature Communications*.
- Homann, J., Karbach, N., Carolin, S.A., James, D.H., Hodell, D., Breitenbach, S.F.M., Kwiecien, O., Brenner, M., Peraza Lope, C., Hoffmann, T., 2023. Past fire dynamics inferred from polycyclic aromatic hydrocarbons and monosaccharide anhydrides in a stalagmite from the archaeological site of Mayapan, Mexico. <https://doi.org/10.5194/bg-2023-63>
- Huard, M., 2019. *Atlas historique de Paris*, Persée. ed.
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Res. Applic.* 23, 631–649. <https://doi.org/10.1002/rra.1005>
- Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D.M., Brunson, C., Carliell-Marquet, C., Browning, S., 2008. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of The Total Environment* 391, 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.054>
- Hwang, H.-M., Wade, T.L., Sericano, J.L., 2003. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmospheric Environment* 37, 2259–2267. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00090-6)

I

- Inam, E., Ibanga, F., Essien, J., 2016. Bioaccumulation and cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in leafy vegetables grown in soils within automobile repair complex and environ in Uyo, Nigeria. *Environ Monit Assess* 188, 681. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5695-3>
- INERIS, 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques [WWW Document]. URL <https://substances.ineris.fr>
- INSEE, 2023. Entre 2015 et 2021, la croissance démographique est deux fois plus élevée dans l'espace urbain que dans le rural. INSEE FOCUS.
- Inspection Générale des carrières, n.d. *Atlas des carrières souterraines de Paris* [WWW

Document]. URL <https://www.arcgis.com/apps/instant/media/index.html?appid=59873b0b206e4aefae712dc2cdda200c>

International Agency for Research on Cancer, 2023. Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans, Volumes 1–134 [WWW Document]. URL <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications/> (accessed 2.6.24).

IPCC, 2021. Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>

Ishii, S.K.L., Boyer, T.H., 2012. Behavior of Reoccurring PARAFAC Components in Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural and Engineered Systems: A Critical Review. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2006–2017. <https://doi.org/10.1021/es2043504>

IUSS Working Group WRB, 2022. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps., 4th edition. ed. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna Austria.

Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B., 1996. Emission Factors for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Biomass Burning. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2462–2469. <https://doi.org/10.1021/es950699m>

J

Jiménez Cisneros, B.E., Oki, T., Arnel, N.W., Benito, G., Cogley, J.G., Döll, P., Jiang, T., Mwakalila, S.S., 2014. Freshwater Resources, in: *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 229–269.

Jones, K.C., 1991. Contaminant trends in soils and crops. *Environmental Pollution* 69, 311–325. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90119-H](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90119-H)

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. *Environmental Pollution* 56, 337–351. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90079-1](https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90079-1)

K

- Kakareka, S.V., Kukharchyk, T.I., 2003. PAH emission from the open burning of agricultural debris. *Science of The Total Environment* 308, 257–261. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00650-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00650-2)
- Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10, 833–846. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(81\)90083-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(81)90083-7)
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13, 241–248. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90201-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X)
- Karlitschek, P., Lewitzka, F., Bünting, U., Niederkrüger, M., Marowsky, G., 1998. Detection of aromatic pollutants in the environment by using UV-laser-induced fluorescence. *Appl Phys B* 67, 497–504. <https://doi.org/10.1007/s003400050535>
- Katsoyiannis, A., Breivik, K., 2014. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environmental Pollution* 184, 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2011. PAH Molecular Diagnostic Ratios Applied to Atmospheric Sources: A Critical Evaluation Using Two Decades of Source Inventory and Air Concentration Data from the UK. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8897–8906. <https://doi.org/10.1021/es202277u>
- Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.-Y., 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere* 69, 1337–1339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.084>
- Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, 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>
- Kipopoulou, A.M., Manoli, E., Samara, C., 1999. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environmental Pollution* 106, 369–380. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00107-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00107-4)
- Kirchsteiger, B., Kubik, F., Sturmlechner, R., Stressler, H., Schwabl, M., Kistler, M., Kasper-Giebl, A., 2021. Real-life emissions from residential wood combustion in Austria: From TSP emissions to PAH emission profiles, diagnostic ratios and toxic risk assessment. *Atmospheric Pollution Research* 12, 101127.

<https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101127>

- Kishi, H., Kogure, N., Hashimoto, Y., 1990. Contribution of soil constituents in adsorption coefficient of aromatic compounds, halogenated alicyclic and aromatic compounds to soil. *Chemosphere* 21, 867–876. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90167-R](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90167-R)
- 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)
- Kostenidou, E., Martinez-Valiente, A., R'Mili, B., Marques, B., Temime-Roussel, B., Durand, A., André, M., Liu, Y., Louis, C., Vansevenant, B., Ferry, D., Laffon, C., Parent, P., D'Anna, B., 2021. Technical note: Emission factors, chemical composition, and morphology of particles emitted from Euro 5 diesel and gasoline light-duty vehicles during transient cycles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, 4779–4796. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4779-2021>
- Krein, A., Schorer, M., 2000. Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Research* 34, 4110–4115. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00156-1)
- Křůmal, K., Mikuška, P., Horák, J., Hopan, F., Kuboňová, L., 2021. Influence of boiler output and type on gaseous and particulate emissions from the combustion of coal for residential heating. *Chemosphere* 278, 130402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130402>
- Kumke, M.U., Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H., 1998. Time-resolved Fluorescence Measurements of Aquatic Natural Organic Matter (NOM). *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26, 73–81. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-401X\(199803\)26:2<73::AID-AHEH73>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-401X(199803)26:2<73::AID-AHEH73>3.0.CO;2-C)
- Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de l'Est Parisiens, 2002. CDG Express - Projet de liaison ferroviaire rapide entre la Gare de l'Est et l'Aéroport Charles de Gaulle - Etude hydrogéologique documentaire de la partie souterraine du projet. Le Bourget, France.

L

- Lakowicz, J.R., 1999. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, Boston, MA. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6>
- Lan, J., Sun, Y., Yuan, D., 2018. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in a

- highly vulnerable karst underground river system of southwest China. *Environ Sci Pollut Res* 25, 34519–34530. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3005-z>
- Landrum, P.F., Nihart, S.R., Eadie, B.J., Gardner, W.S., 1984. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 18, 187–192. <https://doi.org/10.1021/es00121a010>
- Lauritzen, S.E., Ford, D.C., Schwarcz, H.P., 1986. Humic substances in a speleothem matrix, in: *Proceedings of the 9th International Speleological Congress*. Barcelona, pp. 77–79.
- Lehmann, A., Stahr, K., 2007. Nature and significance of anthropogenic urban soils. *J Soils Sediments* 7, 247–260. <https://doi.org/10.1065/jss2007.06.235>
- Lehmann, J., Kleber, M., 2015. The contentious nature of soil organic matter. *Nature* 528, 60–68. <https://doi.org/10.1038/nature16069>
- Levesque, M., 1972. Fluorescence and gel filtration of humic compounds. *Soil Science* 113, 346.
- Levy, W., Pandelova, M., Henkelmann, B., Bernhöft, S., Fischer, N., Anritter, F., Schramm, K.-W., 2017. Persistent organic pollutants in shallow percolated water of the Alps Karst system (Zugspitze summit, Germany). *Science of The Total Environment* 579, 1269–1281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.113>
- Lewitzka, F., Niessner, R., 1995. Application of Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy on the Analysis of PAH-Coated Aerosols. *Aerosol Science and Technology* 23, 454–464. <https://doi.org/10.1080/02786829508965328>
- Li, G., Sun, G.-X., Ren, Y., Luo, X.-S., Zhu, Y.-G., 2018. Urban soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science* 69, 196–215. <https://doi.org/10.1111/ejss.12518>
- Li, J., Zhang, G., Li, X.D., Qi, S.H., Liu, G.Q., Peng, X.Z., 2006. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of The Total Environment* 355, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.042>
- Li, R., Hua, P., Zhang, J., Krebs, P., 2020. Effect of anthropogenic activities on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic suspended particulate matter: Evidence from Rhine and Elbe Rivers. *Water Research* 179, 115901. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115901>
- Li, W.-X., Lundberg, J., Dickin, A.P., Ford, D.C., Schwarcz, H.P., McNutt, R., Williams, D., 1989. High-precision mass-spectrometric uranium-series dating of cave deposits and implications for palaeoclimate studies. *Nature* 339, 534–536.

<https://doi.org/10.1038/339534a0>

- Libby, W.F., Anderson, E.C., Arnold, J.R., 1949. Age Determination by Radiocarbon Content: World-Wide Assay of Natural Radiocarbon. *Science* 109, 227–228. <https://doi.org/10.1126/science.109.2827.227>
- Ligtvoet, W., Hilderink, H., Bouwman, A., Puijenbroek, P., Lucas, P., Witmer, M., 2014. Towards a world of cities in 2050 - An outlook on water- related challenges (Background report to the UN-Habitat Global Report). PBL Netherlands Environmental Assessment Agency.
- 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. *Journal of Hazardous Materials* 177, 1085–1092. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.032>
- Lochmuller, C.H., Saavedra, S.S., 1986. Conformational changes in a soil fulvic acid measured by time-dependent fluorescence depolarization. *Anal. Chem.* 58, 1978–1981. <https://doi.org/10.1021/ac00122a014>
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Science of The Total Environment* 541, 1355–1363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147>

M

- Ma, Y.-G., Lei, Y.D., Xiao, H., Wania, F., Wang, W.-H., 2010. Critical Review and Recommended Values for the Physical-Chemical Property Data of 15 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* 55, 819–825. <https://doi.org/10.1021/je900477x>
- Machel, H.G., Mason, R.A., Mariano, A.N., Mucci, A., 1991. Causes and Emission of Luminescence in Calcite and Dolomite, in: Barker, C.E., Burruss, R.C., Kopp, O.C., Machel, H.G., Marshall, D.J., Wright, P., Colburn, H.Y. (Eds.), *Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications*. SEPM Society for Sedimentary Geology, p. 0. <https://doi.org/10.2110/scn.91.25.0009>
- Mackay, D., Shiu, W.Y., 1977. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* 22, 399–402. <https://doi.org/10.1021/je60075a012>
- Mage, D., Ozolins, G., Peterson, P., Webster, A., Orthofer, R., Vandeweerd, V., Gwynne, M., 1996. Urban air pollution in megacities of the world. *Atmospheric Environment, Supercities: Environment Quality and Sustainable Development* 30,

- 681–686. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00219-7](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00219-7)
- Marchal, L., Gateuille, D., Naffrechoux, E., Deline, P., Baudin, F., Clement, J.-C., Poulencard, J., 2023. Polycyclic aromatic hydrocarbon dynamics in soils along proglacial chronosequences in the Alps. *Science of The Total Environment* 902, 165998. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165998>
- Marr, L.C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Reisen, F., Bethel, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T., Molina, M.J., 2006. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 1733–1745. <https://doi.org/10.5194/acp-6-1733-2006>
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V., Hammond, S.K., 1999. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3091–3099. <https://doi.org/10.1021/es9812271>
- Masclat, P., Bresson, M.A., Mouvier, G., 1987. Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions. *Fuel* 66, 556–562. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90163-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90163-3)
- Masclat, P., Mouvier, G., Nikolaou, K., 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment (1967)* 20, 439–446. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90083-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90083-1)
- Masson-Delmotte, V., Schulz, M., Abe-Ouchi, A., Beer, J., Ganopolski, A., González Rouco, E., Jansen, E., Lambeck, K., Luterbacher, J., Naish, T., Rojas, M., Osborn, B., Otto-Bliesner, T., Quinn, R., Ramesh, M., 2013. Information from Paleoclimate Archives, in: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Masuhara, H., Shioyama, H., Saito, T., Hamada, K., Yasoshima, S., Mataga, N., 1984. Fluorescence quenching mechanism of aromatic hydrocarbons by closed-shell heavy metal ions in aqueous and organic solutions. *J. Phys. Chem.* 88, 5868–5873. <https://doi.org/10.1021/j150668a026>
- Maxin, C. r., Kögel-Knabner, I., 1995. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 46, 193–204. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1995.tb01827.x>
- McCarthy, J.F., Jimenez, B.D., 1985. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1072–1076. <https://doi.org/10.1021/es00141a008>
- McDermott, F., 2004. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in

- speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews, Isotopes in Quaternary Palaeoenvironmental reconstruction* 23, 901–918. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2003.06.021>
- McGarry, Siobhán F., Baker, A., 2000. Organic acid fluorescence: applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction. *Quaternary Science Reviews* 19, 1087–1101. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(99\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(99)00087-6)
- McGarry, S.F., Caseldine, C., 2004. Speleothem Palynology: an undervalued tool in Quaternary studies. *Quaternary Science Reviews* 23, 2389–2404. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2004.06.007>
- McVeety, B.D., Hites, R.A., 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment (1967)* 22, 511–536. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90196-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90196-5)
- Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J., Banwart, W.L., 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 14, 1524–1528. <https://doi.org/10.1021/es60172a005>
- Medina-Alcaide, M.Á., Vandavelde, S., Quiles, A., Pons-Branchu, E., Intxaurbe, I., Sanchidrián, J.L., Valladas, H., Deldicque, D., Ferrier, C., Rodríguez, E., Garate, D., 2023. 35,000 years of recurrent visits inside Nerja cave (Andalusia, Spain) based on charcoals and soot micro-layers analyses. *Sci Rep* 13, 5901. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32544-1>
- Méot, T., 2009. L'industrie automobile en France depuis 1950 : des mutations à la chaîne, L'économie française - Comptes et dossiers. Inee.
- Merdy, P., Tarchouna Gharbi, L., Milori, D.M.P., Ribeiro, R.A.S., Lucas, Y., 2009. A new method using laser induced fluorescence quenching for studying metal complexes in the solid state applied to CrIII, CuII and PbII in sandy soils. *Geoderma* 150, 179–187. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.02.008>
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.V., 1998. On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 32, 450–455. <https://doi.org/10.1021/es970566w>
- Miller, J.D., Kim, H., Kjeldsen, T.R., Packman, J., Grebby, S., Dearden, R., 2014. Assessing the impact of urbanization on storm runoff in a peri-urban catchment using historical change in impervious cover. *Journal of Hydrology* 515, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.04.011>
- Mizobe, Y., Ito, H., Hisaki, I., Miyata, M., Hasegawa, Y., Tohnai, N., 2006. A novel strategy for fluorescence enhancement in the solid-state: affording rigidity to fluorophores packing. *Chem. Commun.* 2126. <https://doi.org/10.1039/b517687e>

- Mojiri, A., Zhou, J.L., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., 2019. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of The Total Environment* 696, 133971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>
- Moore, G.W., 1952. Speleothem—a new cave term. *National Speleological Society of America, News*, 10, 2.
- Morillo, E., Romero, A.S., Maqueda, C., Madrid, L., Ajmone-Marsan, F., Greman, 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, 1001–1008. <https://doi.org/10.1039/B705955H>
- Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot, S., 2010. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29, 430–445. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.02.009>
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, 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>
- Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J.Y., Benamou, C., 1999. Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve amazonne: (Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon river). *Water Research* 33, 1523–1533. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00347-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00347-9)
- Moya, A., Giraud, F., Molinier, V., Perrette, Y., Charlet, L., Van Driessche, A., Fernandez-Martinez, A., 2023. Exploring carbonate rock wettability across scales: Role of (bio)minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 642, 747–756. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.197>
- Müller, A., Österlund, H., Marsalek, J., Viklander, M., 2020. The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources. *Science of The Total Environment* 709, 136125. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136125>
- Muller, M., Milori, D.M.B.P., Déléris, S., Steyer, J.-P., Dudal, Y., 2011. Solid-phase fluorescence spectroscopy to characterize organic wastes. *Waste Management* 31, 1916–1923. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.012>

N

- Nazeer, M., Tabassum, U., Alam, S., 2016. *Environmental Pollution and Sustainable*

Development in Developing Countries. *The Pakistan Development Review* 55, 589–604.

Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter, in: *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Method*. 677 S. Segoe Rd., Madison, WI 53711, USA, pp. 961–1010.

Ngabe, B., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina. *The Science of The Total Environment* 255, 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00422-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00422-8)

Nicolodelli, G., Tadini, A.M., Nogueira, M.S., Pratavieira, S., Mounier, S., Huaman, J.L.C., Dos Santos, C.H., Montes, C.R., Milori, D.M.B.P., 2017. Fluorescence lifetime evaluation of whole soils from the Amazon rainforest. *Appl. Opt.* 56, 6936. <https://doi.org/10.1364/AO.56.006936>

Nielsen, T., Jørgensen, H.E., Larsen, J.Ch., Poulsen, M., 1996. City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *Science of The Total Environment* 189–190, 41–49. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05189-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05189-3)

Nikolaou, K., Masclet, P., Mouvier, G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere — A critical review. *Science of The Total Environment* 32, 103–132. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(84\)90125-6](https://doi.org/10.1016/0048-9697(84)90125-6)

Nouhi, A., Hajjoul, H., Redon, R., Gagné, J.P., Mounier, S., 2018. Time-resolved laser fluorescence spectroscopy of organic ligands by europium: Fluorescence quenching and lifetime properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 193, 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.028>

O

O'Brien, B.J., 1956. “After-glow” of cave calcite. *Bulletin of the National Speleological Society* 50–51.

Ogrič, M., Dellinger, M., Grant, K.E., Galy, V., Gu, X., Brantley, S.L., Hilton, R.G., 2023. Low rates of rock organic carbon oxidation and anthropogenic cycling of rhenium in a slowly denuding landscape. *Earth Surface Processes and Landforms* 48, 1202–1218. <https://doi.org/10.1002/esp.5543>

Oliveira, César, Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, Cristina, 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>

- Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Garban, B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment* 36, 2891–2900. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00089-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00089-4)
- 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>
- Ollivon, D., Larcher-Tiphagne, K., Garban, B., 2006. Transfert d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : eaux de surface et retombées atmosphériques humides. Piren-Seine, Paris.

P

- Park, K.S., Sims, R.C., Dupont, R.R., Doucette, W.J., Matthews, J.E., 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9, 187–195. <https://doi.org/10.1002/etc.5620090208>
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31, 1765–1781. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00124-8)
- Parrish, Z.D., White, J.C., Isleyen, M., Gent, M.P.N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B.D., Kelsey, J.W., Mattina, M.I., 2006. Accumulation of weathered polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by plant and earthworm species. *Chemosphere* 64, 609–618. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.003>
- Pauchard, A., Aguayo, M., Peña, E., Urrutia, R., 2006. Multiple effects of urbanization on the biodiversity of developing countries: The case of a fast-growing metropolitan area (Concepción, Chile). *Biological Conservation, Urbanization* 127, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2005.05.015>
- Pereira, W.E., Hostettler, F.D., Luoma, S.N., Van Geen, A., Fuller, C.C., Anima, R.J., 1999. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* 64, 99–113. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00087-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00087-5)
- Perrette, Y., Delannoy, J.-J., Bolvin, H., Cordonnier, M., Destombes, J.-L., Zhilinskaya, E.A., Aboukais, A., 2000. Comparative study of a stalagmite sample by stratigraphy, laser induced fluorescence spectroscopy, EPR spectrometry and reflectance imaging. *Chemical Geology* 162, 221–243. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00069-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00069-8)

- Perrette, Y., Delannoy, J.-J., Desmet, M., Lignier, V., Destombes, J.-L., 2005. Speleothem organic matter content imaging. The use of a Fluorescence Index to characterise the maximum emission wavelength. *Chemical Geology* 214, 193–208. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.09.002>
- Perrette, Y., Poulenard, J., Durand, A., Quiers, M., Malet, E., Fanget, B., Naffrechoux, E., 2013. Atmospheric sources and soil filtering of PAH content in karst seepage waters. *Organic Geochemistry* 65, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.10.005>
- Perrette, Y., Poulenard, J., Saber, A.-I., Fanget, B., Guittonneau, S., Ghaleb, B., Garaudee, S., 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in stalagmites: Occurrence and use for analyzing past environments. *Chemical Geology* 251, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.013>
- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A., Hofmann, T., 2008. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72, 1594–1601. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.021>
- Podoll, R.T., Irwin, K.C., Jaber Parish, H., 1989. Dynamic studies of naphthalene sorption on soil from aqueous solution. *Chemosphere (Oxf.)* 18, 2399–2412.
- Pons-Branchu, E., Ayrault, S., Roy-Barman, M., Bordier, L., Borst, W., Branchu, P., Douville, E., Dumont, E., 2015. Three centuries of heavy metal pollution in Paris (France) recorded by urban speleothems. *Science of The Total Environment* 518–519, 86–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.071>
- Pons-Branchu, E., Barbarand, J., Caffy, I., Dapoigny, A., Drugat, L., Dumoulin, J.P., Medina Alcaide, M.A., Nouet, J., Sanchidrián Torti, J.L., Tisnérat-Laborde, N., Jiménez de Cisneros, C., Valladas, H., 2022. U-series and radiocarbon cross dating of speleothems from Nerja Cave (Spain): Evidence of open system behavior. Implication for the Spanish rock art chronology. *Quaternary Science Reviews* 290, 107634. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2022.107634>
- Pons-Branchu, E., Bergonzini, L., Tisnérat-Laborde, N., Branchu, P., Dumont, E., Massault, M., Bultez, G., Malnar, D., Kaltnecker, E., Dumoulin, J., Noret, A., Pelletier, N., Roy-Barman, M., 2018. ¹⁴C in Urban Secondary Carbonate Deposits: a New Tool for Environmental Study. *Radiocarbon* 60, 1269–1281. <https://doi.org/10.1017/RDC.2018.25>
- Pons-Branchu, E., Douville, E., Roy-Barman, M., Dumont, E., Branchu, P., Thil, F., Frank, N., Bordier, L., Borst, W., 2014. A geochemical perspective on Parisian urban history based on U–Th dating, laminae counting and yttrium and REE concentrations of recent carbonates in underground aqueducts. *Quaternary Geochronology* 24, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2014.08.001>

- Pons-Branchu, E., Roy-Barman, M., Jean-Soro, L., Guillerme, A., Branchu, P., Fernandez, M., Dumont, E., Douville, E., Michelot, J., Phillips, A., 2017. Urbanization impact on sulfur content of groundwater revealed by the study of urban speleothem-like deposits: Case study in Paris, France. *Science of The Total Environment* 579, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.234>
- Prabhukumar, G., Bhupal, G.S., Pagilla, K.R., 2015. Laboratory Evaluation of Sorptive Filtration Media Mixtures for Targeted Pollutant Removals from Simulated Stormwater. *Water Environment Research* 87, 789–795. <https://doi.org/10.2175/106143015X14362865226239>
- Prédélus, D., Lassabatere, L., Louis, C., Gehan, H., Brichart, T., Winiarski, T., Angulo-Jaramillo, R., 2017. Nanoparticle transport in water-unsaturated porous media: effects of solution ionic strength and flow rate. *J Nanopart Res* 19, 104. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3755-4>
- Prouty, N.G., Roark, E.B., Koenig, A.E., Demopoulos, A.W.J., Batista, F.C., Kocar, B.D., Selby, D., McCarthy, M.D., Mienis, F., Ross, S.W., 2014. Deep-sea coral record of human impact on watershed quality in the Mississippi River Basin. *Global Biogeochemical Cycles* 28, 29–43. <https://doi.org/10.1002/2013GB004754>
- Purcaro, G., Picardo, M., Barp, L., Moret, S., Conte, L.S., 2013. Direct-immersion solid-phase microextraction coupled to fast gas chromatography mass spectrometry as a purification step for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in olive oil. *Journal of Chromatography A* 1307, 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.068>

Q

- Qiao, X., Zheng, B., Li, X., Zhao, X., Dionysiou, D.D., Liu, Y., 2021. Influencing factors and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater in China. *Journal of Hazardous Materials* 402, 123419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123419>
- Quiers, M., 2015. Traceurs organiques dans les spéléothèmes: approche expérimentale et application au paléoenvironnement holocène du Massif des Bauges.
- Quiers, M., Perrette, Y., Chalmin, E., Fanget, B., Poulenard, J., 2015. Geochemical mapping of organic carbon in stalagmites using liquid-phase and solid-phase fluorescence. *Chemical Geology* 411, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.07.012>

R

- Ramseyer, K., Miano, T.M., D'orazio, V., Wildberger, A., Wagner, T., Geister, J., 1997.

- Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons. *Organic Geochemistry* 26, 361–378. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00008-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00008-9)
- 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. *Atmospheric Environment* 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. *Atmospheric Environment* 42, 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Reddy, K.R., Xie, T., Dastgheibi, S., 2014. PAHs Removal from Urban Storm Water Runoff by Different Filter Materials. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* 18, 04014008. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000222](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000222)
- Regattieri, E., Zanchetta, G., Isola, I., Zanella, E., Drysdale, R.N., Hellstrom, J.C., Zerbini, A., Dallai, L., Tema, E., Lanci, L., Costa, E., Magrì, F., 2019. Holocene Critical Zone dynamics in an Alpine catchment inferred from a speleothem multiproxy record: disentangling climate and human influences. *Sci Rep* 9, 17829. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53583-7>
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., Plicht, J. van der, 2013. IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon* 55, 1869–1887. https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947
- Rey-Salgueiro, L., Martínez-Carballo, E., García-Falcón, M.S., Simal-Gándara, J., 2008. Effects of a chemical company fire on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in plant foods. *Food Chemistry* 108, 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.10.042>
- Ricking, M., Schulz, H.-M., 2002. PAH-profiles in sediment cores from the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 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., 2012. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). *Science of*

- The Total Environment 437, 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.072>
- Rippen, G., Ilgenstein, M., Klöpffer, W., Poremski, H.-J., 1982. Screening of the adsorption behavior of new chemicals: Natural soils and model adsorbents. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 6, 236–245. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(82\)90014-8](https://doi.org/10.1016/0147-6513(82)90014-8)
- Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R., Chebbo, G., 2004. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the ‘Le Marais’ catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. *Science of The Total Environment* 323, 107–122. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.10.010>
- Rushdi, A., U, C., Mix, A., Ersek, V., Simoneit, B., Cheng, H., Edwards, R., 2011. Compositions and sources of lipid compounds in speleothem calcite and their potential for paleo-environment studies. *Environmental earth sciences*.

S

- Santschi, P.H., Lenhart, J.J., Honeyman, B.D., 1997. Heterogeneous processes affecting trace contaminant distribution in estuaries: The role of natural organic matter. *Marine Chemistry* 58, 99–125. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00029-7)
- Saparpakorn, P., Kim, J.H., Hannongbua, S., 2007. Investigation on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Soil Organic Matter: A Theoretical Approach. *Molecules* 12, 703–715. <https://doi.org/10.3390/12040703>
- Schmidt, M.W.I., Torn, M.S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I.A., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D.A.C., Nannipieri, P., Rasse, D.P., Weiner, S., Trumbore, S.E., 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature* 478, 49–56. <https://doi.org/10.1038/nature10386>
- Schwarcz, H.P., 1978. Dating Methods of Pleistocene Deposits and Their Problems II. Uranium-Series Disequilibrium Dating. Geoscience Canada.
- Schwarz, K., Gocht, T., Grathwohl, P., 2011. Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in highly vulnerable karst systems. *Environmental Pollution* 159, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.026>
- Selli, E., Zaccaria, C., Sena, F., Tomasi, G., Bidoglio, G., 2004. Application of multi-way models to the time-resolved fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures in water. *Water Research* 38, 2269–2276. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.042>
- Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.R., Brunetti, G., 1991. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil*

Science 152, 259.

- Seritti, A., Morelli, E., Nannicini, L., Giambelluca, A., Scarano, G., 1994. Fluorescence emission characteristics of naturally occurring organic matter in relation to metal complexation studies. *Science of The Total Environment* 148, 73–81. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90377-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90377-8)
- Shao, Y., Wang, Y., Xu, X., Wu, X., Jiang, Z., He, S., Qian, K., 2014. Occurrence and source apportionment of PAHs in highly vulnerable karst system. *Science of The Total Environment* 490, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.128>
- Shen, H., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Shen, G., Li, W., Su, S., Huang, Y., Wang, X., Liu, W., 2011. Global time trends in PAH emissions from motor vehicles. *Atmos Environ* 45, 2067–2073. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.054>
- Sheng, P., He, Y., Guo, X., 2017. The impact of urbanization on energy consumption and efficiency. *Energy & Environment* 28, 673–686. <https://doi.org/10.1177/0958305X17723893>
- Shevenell, L., McCarthy, J.F., 2002. Effects of precipitation events on colloids in a karst aquifer. *Journal of Hydrology* 255, 50–68. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(01\)00510-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(01)00510-8)
- Shopov, Y.Y., Ford, D.C., Schwarcz, H.P., 1994. Luminescent microbanding in speleothems: High-resolution chronology and paleoclimate. *Geology* 22, 407–410. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1994\)022<0407:LMISHR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1994)022<0407:LMISHR>2.3.CO;2)
- Siklosy, Z., Kern, Z., Demeny, A., Pilet, S., Leel-Ossy, S., Lin, K., Shen, C.-C., Szeles, E., Breitner, D., 2011. Speleothems and pine trees as sensitive indicators of environmental pollution – A case study of the effect of uranium-ore mining in Hungary. *Applied Geochemistry* 26, 666–678. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.01.025>
- Simcik, M.F., Zhang, H., Eisenreich, S.J., Franz, T.P., 1997. Urban Contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan Atmosphere by PCBs and PAHs during AEO-LOS. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2141–2147. <https://doi.org/10.1021/es9609765>
- Sims, R.C., Overcash, M.R., 1983. Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems, in: Gunther, F.A. (Ed.), *Residue Reviews*, Residue Reviews. Springer, New York, NY, pp. 1–68. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5569-7_1
- Siudek, P., 2022. Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Coastal Urban Environment of Poland: Sources and Transport Patterns. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19, 14183. <https://doi.org/10.3390/ijerph192114183>
- Smith, D.J.T., Harrison, R.M., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric

- particles. *Atmospheric Particles* 5, 253–294.
- Smith, G.K., 2018. Concrete derived hyper-alkaline leachate creates calthemite straw stalactites, properties of which are compared to speleothem straws, in: *Proceedings of the 31st Biennial Conference of the Australian Speleological Federation* 1. Proceedings of the 31st Biennial Conference of the Australian Speleological Federation. Presented at the 31st Biennial Conference of the Australian Speleological Federation 1, Devonport, Tasmania, Australia.
- Smith, G.K., 2016. Calcite Straw Stalactites Growing From Concrete Structures. *Cave and Karst Science* 43, 4–10.
- Smith, J.H., Mabey, W.R., Bohonos, N., Holt, B.R., Lee, S.S., 1978. Environmental pathways of selected chemicals in freshwater systems. Part II. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory.
- 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. *Marine Pollution Bulletin* 40, 387–396. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00200-3)
- 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. *Atmospheric Environment* 35, 6503–6510. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00408-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00408-3)
- Southworth, G.R., 1979. Role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*; (United States) 21:4/5. <https://doi.org/10.1007/BF01685462>
- Southworth, G.R., Keller, J.L., 1986. Hydrophobic sorption of polar organics by low organic carbon soils. *Water Air Soil Pollut* 28, 239–248. <https://doi.org/10.1007/BF00583490>
- Spötl, C., Boch, R., 2019. Chapter 128 - Uranium series dating of speleothems, in: White, W.B., Culver, D.C., Pipan, T. (Eds.), *Encyclopedia of Caves* (Third Edition). Academic Press, pp. 1096–1102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814124-3.00128-X>
- Standley, L.J., Simoneit, B.R.T., 1987. Characterization of extractable plant wax, resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environ. Sci. Technol.* 21, 163–169. <https://doi.org/10.1021/es00156a006>
- Staninska, J., Szczepaniak, Z., Cyplik, P., Piotrowska-Cyplik, A., 2015. The effect of organic and clay fraction on polycyclic aromatic hydrocarbons mobility in soil model systems. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering* 60,

98–101.

Stauffer, T.B., Macintyre, W.G., 1986. Sorption of low-polarity organic compounds on oxide minerals and aquifer material. *Environmental Toxicology and Chemistry*.

Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography* 50, 686–697. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0686>

Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons.

Stoate, C., Boatman, N.D., Borralho, R.J., Carvalho, C.R., Snoo, G.R. de, Eden, P., 2001. Ecological impacts of arable intensification in Europe. *Journal of Environmental Management* 63, 337–365. <https://doi.org/10.1006/jema.2001.0473>

Stout, S.A., Uhler, A.D., Emsbo-Mattingly, S.D., 2004. Comparative Evaluation of Background Anthropogenic Hydrocarbons in Surficial Sediments from Nine Urban Waterways. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2987–2994. <https://doi.org/10.1021/es040327q>

Suman, S., Sinha, A., Tarafdar, A., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. *Science of The Total Environment* 545–546, 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.061>

Sutton, R., Sposito, G., 2005. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9009–9015. <https://doi.org/10.1021/es050778q>

Szabo, G., Prosser, S.L., Bulman, R.A., 1990. Determination of the adsorption coefficient (KOC) of some aromatics for soil by RP-HPLC on two immobilized humic acid phases. *Chemosphere* 21, 777–788. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90265-U](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90265-U)

T

Tadini, A.M., Nicolodelli, G., Hajjoul, H., Milori, DéboraM.B.P., Mounier, S., 2022. Humic fractions from Amazon soils: Lifetime study and humification process by fluorescence spectroscopy. *Applied Geochemistry* 147, 105486. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105486>

Takada, H., Onda, T., Harada, M., Ogura, N., 1991. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. *Science of The Total Environment* 107, 45–69. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90249-E](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90249-E)

The MathWorks, Inc, 2022. MATLAB.

- Thompson, G.M., Lumsden, D.N., Walker, R.L., Carter, J.A., 1975. Uranium series dating of stalagmites from Blanchard Springs Caverns, U.S.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 1211–1218. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90128-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90128-3)
- Thurman, E.M., 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters, Developments in Biogeochemistry*. Martinus Nijhoff/Dr. W Junk Publishers, Dordrecht.
- Tissier, G., Perrette, Y., Dzikowski, M., Poulenard, J., Hobléa, F., Malet, E., Fanget, B., 2013. Seasonal changes of organic matter quality and quantity at the outlet of a forested karst system (La Roche Saint Alban, French Alps). *Journal of Hydrology*.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Totsche, K., Danzer, J., Kögel-Knabner, I., 1997. Dissolved Organic Matter-Enhanced Retention of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Miscible Displacement Experiments. *Journal of Environmental Quality - J ENVIRON QUAL* 26. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600040021x>
- Tuominen, Jari., Salomaa, Sisko., Pyysalo, Heikki., Skytta, Eija., Tikkanen, Leena., Nurmela, Tuomo., Sorsa, Marja., Pohjola, Veijo., Sauri, Marketta., Himberg, Kimmo., 1988. Polynuclear aromatic compounds and genotoxicity in particulate and vapor phases of ambient air: effect of traffic, season, and meteorological conditions. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1228–1234. <https://doi.org/10.1021/es00175a017>
- Tusseu-Vuillemin, M.-H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.-M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.-L., Elbaz-Poulichet, F., 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of The Total Environment, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed* 375, 244–256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.018>

U

- Ukalska-Jaruga, A., Smreczak, B., 2020. The Impact of Organic Matter on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Availability and Persistence in Soils. *Molecules* 25, 2470. <https://doi.org/10.3390/molecules25112470>
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, 2022. *The Sustainable Development Goals Report 2022*. UN.
- United Nations, Population Division, 2019. *World Urbanization Prospects: The 2018 Revision*. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, New York.

United States Environmental Protection Agency (US EPA), 1985. Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH). Presented at the International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Office of Health and Environmental Assessment.

US EPA, 1996. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. United States Environmental Protection Agency, Washington.

V

Van Bemmelen, J.M., 1890. Über die Bestimmung des Wassers, des Humus, des Schwefels, der in den colloïdalen Silikaten gebundenen Kieselsäure, des Mangans u.s. w. im Ackerboden. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen* 37, 279–290.

Van Beynen, P., Bourbonniere, R., Ford, D., Schwarcz, H., 2001. Causes of colour and fluorescence in speleothems. *Chemical Geology* 175, 319–341. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00343-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00343-0)

Vandavelde, S., Brochier, J.É., Petit, C., Slimak, L., 2017. Establishment of occupation chronicles in Grotte Mandrin using sooted concretions: Rethinking the Middle to Upper Paleolithic transition. *Journal of Human Evolution* 112, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2017.07.016>

Vecchiato, M., Barbante, C., Barbaro, E., Burgay, F., Cairns, W.R.L., Callegaro, A., Cappelletti, D., Dallo, F., D'Amico, M., Feltracco, M., Gallet, J.-C., Gambaro, A., Larose, C., Maffezzoli, N., Mazzola, M., Sartorato, I., Scoto, F., Turetta, C., Vardè, M., Xie, Z., Spolaor, A., 2024. The seasonal change of PAHs in Svalbard surface snow. *Environmental Pollution* 340, 122864. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122864>

Vesper, D., Loop, White, 2003. Contaminant transport in karst aquifers. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*.

Voukkali, I., Papamichael, I., Loizia, P., Zorpas, A.A., 2023. Urbanization and solid waste production: prospects and challenges. *Environ Sci Pollut Res*. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27670-2>

Vowles, P.D., Mantoura, R.F.C., 1987. Sediment-water partition coefficients and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* 16, 109–116. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90114-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90114-7)

W

Waksman, S.A., 1936. Humus Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature. *Soil Science* 41, 395.

- Waksman, S.A., Stevens, K.R., 1930. A critical study of the methods for determining the nature and abundance of soil organic matter. *Soil Science* 30, 97–116. <https://doi.org/10.1097/00010694-193008000-00002>
- Wang, W., Huang, M., Kang, Y., Wang, H., Leung, A.O.W., Cheung, K.C., Wong, M.H., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment. *Science of The Total Environment* 409, 4519–4527. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.030>
- Wania, F., Mackay, D., 1996. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30, 390A-396A. <https://doi.org/10.1021/es962399q>
- Wenzl, T., Simon, R., Anklam, E., Kleiner, J., 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 25, 716–725. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.05.010>
- White, W.B., 1997. Precise measurement of luminescence banding profiles in speleothems for paleoclimatic interpretation., in: *Proceedings of the 12th International Congress of Speleology*. Presented at the 12th International Congress of Speleology, La Chaux de Fonds, Switzerland, pp. 89–92.
- White, W.B., Brennan, E.S., 1989. Luminescence of speleothems due to fulvic acid and other activators, in: *Proceedings of the 10th International Congress of Speleology*. Presented at the International Congress of Speleology, Budapest, Hungary, pp. 212–214.
- Wilcke, W., 2000. SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163, 229–248. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6)
- Wild, S.R., Jones, K.C., 1995a. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88, 91–108. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)91052-M](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)91052-M)
- Wild, S.R., Jones, K.C., 1995b. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88, 91–108. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)91052-M](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)91052-M)
- Włodarczyk, J., Kierdaszuk, B., 2003. Interpretation of Fluorescence Decays using a Power-like Model. *Biophysical Journal* 85, 589–598. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)74503-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74503-2)
- Wong, C.I., Breecker, D.O., 2015. Advancements in the use of speleothems as climate archives. *Quaternary Science Reviews, Novel approaches to and new insights from speleothem-based climate reconstructions* 127, 1–18.

<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.07.019>

- Wood, A.L., Bouchard, D.C., Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., 1990. Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soils. *Chemosphere* 21, 575–587. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90027-Q](https://doi.org/10.1016/0045-6535(90)90027-Q)
- Woodburn, K.B., Lee, L.S., Rao, P.S.C., Delfino, J.J., 1989. Comparison of sorption energetics for hydrophobic organic chemicals by synthetic and natural sorbents from methanol/water solvent mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 23, 407–413. <https://doi.org/10.1021/es00181a004>
- Woodhead, J., Hellstrom, J., Maas, R., Drysdale, R., Zanchetta, G., Devine, P., Taylor, E., 2006. U–Pb geochronology of speleothems by MC-ICPMS. *Quaternary Geochronology* 1, 208–221. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2006.08.002>
- Wu, X., Gao, X., Tan, T., Li, C., Yan, R., Chi, Z., Feng, Y., Gong, P., Fang, J., Zhang, X., Aihemaiti, K., Xu, D., 2021. Sources and pollution path identification of PAHs in karst aquifers: an example from Liulin karst water system, northern China. *Journal of Contaminant Hydrology* 241, 103810. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103810>
- Wynn, P.M., Brocks, J.J., 2014. A framework for the extraction and interpretation of organic molecules in speleothem carbonate: Extracting and interpreting organic molecules in speleothems. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 845–854. <https://doi.org/10.1002/rcm.6843>

Y

- Yang, H., Rose, N., 2005. Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. *Environment International* 31, 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.06.010>
- Yang, H.-H., Lee, W.-J., Chen, S.-J., Lai, S.-O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60, 159–174. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(98\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(98)00089-2)
- Yang, S.Y.N., Connell, D.W., Hawker, D.W., Kayal, S.I., 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Science of The Total Environment* 102, 229–240. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90317-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90317-8)
- Yasuda, K., Takahashi, M., 1998. The Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Municipal Solid Waste Incinerators during the Combustion Cycle. *Journal of the Air & Waste Management Association* 48, 441–447. <https://doi.org/10.1080/10473289.1998.10463692>

- Yilmaz, N., Davis, S.M., 2022. Diesel blends with high concentrations of biodiesel and n-butanol: Effects on regulated pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Process Safety and Environmental Protection* 166, 430–439. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.08.041>
- Yilmaz, N., Donaldson, B., 2022. Combined effects of engine characteristics and fuel aromatic content on polycyclic aromatic hydrocarbons and toxicity. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 44, 9156–9171. <https://doi.org/10.1080/15567036.2022.2129880>
- Yu, B., Xie, X., Ma, L.Q., Kan, H., Zhou, Q., 2014. Source, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust from Tianjin, China. *Environ Sci Pollut Res* 21, 2817–2825. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2190-z>
- 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. *Organic Geochemistry* 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)

Z

- Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X., 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution* 153, 594–601. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.09.004>
- 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, X.Q., 2016. The trends, promises and challenges of urbanisation in the world. *Habitat International, Housing the Planet: Evolution of Global Housing Policies* 54, 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.habitatint.2015.11.018>

ANNEXES

Annexe 1 – Protocole d'extraction et dosage des HAP dans une concrétion calcaire

Matériel

- 1 spatule ou pince
- Ballons en verre borosilicaté de 50 mL
- Biberons
- Pipettes pasteur
- Vials de 8 mL
- Tubes de 60 mL
- Seringue en verre 10 mL + aiguilles jetables en métal
- Pipette automatique 10000 µL, 5000 µL , 100 µL et 10 µL
- Filtres PTFE + seringue verre
- Tubes avec insert de 200 µL et bouchons fendus

- Micro-scie ou scie à fil
- Bain à Ultra-Sons
- Vortex
- Évaporateur type Turbovap
- HPLC à détection fluorimétrique

- Dichlorométhane, qualité HPLC
- Acide chlorhydrique (HCL) super pur 37% (préalablement lavé au dichlorométhane si nécessaire)
- Eau UHQ
- Na₂SO₄ solide
- Solution dopante d'anthracène D10, acénaphène D10 et benzo[a]anthracène D12
- Dimethylsulfoxyde (DMSO)
- Méthanol, qualité HPLC

Préparation du matériel :

Les outils et la verrerie sont préalablement lavés suivant 3 étapes : un bain de détergent chaud pendant au minimum 2 h, puis après rinçage à l'eau du robinet, un bain d'acide nitrique pendant au minimum 2 h, suivi d'un rinçage dans un bain d'eau osmosée.

1. Échantillonnage et décontamination des échantillons

- a. Échantillonner le spéléothème à l'aide d'une micro-scie ou d'une scie à fil diamantée de manière à obtenir des morceaux de calcite d'environ 1 g.
- b. Peser chaque échantillon et noter la masse exacte.
- c. Placer l'échantillon dans un ballon en verre borosilicaté de 50 mL avec 3 mL de dichlorométhane, placer le ballon dans le bain à ultra-sons durant 3 min à une fréquence de 50-60 kHz, une puissance de 1000 W et une température de 20 °C de manière à désorber les HAP liés à la calcite.
- d. Récupérer le dichlorométhane dans un tube puis répéter deux fois l'étape précédente.

2. Dissolution de la matrice cristalline

- a. Transférer l'échantillon de CaCO₃(s) précédemment nettoyé au dichlorométhane dans un tube de 60 mL propre (T1).
- b. Doper l'échantillon avec 10 µL d'une solution de HAP-deutérés (Acénaphthène D10, Antracène D10, Benzo-a-Anthracène D12) à 1 µg/mL
- c. Ajouter 15 mL de DCM pour une dissolution immédiate des HAP dans le solvant
- d. Ajouter 5 mL d'eau UHQ pour limiter la volatilisation de certains HAP en réduisant le choc de la réaction avec l'acide chlorhydrique.
- e. Fermer le tube avec un bouchon muni d'un septum.
- f. 10 mL d'HCL super-pur à 37 % (pré-extrait avec du dichlorométhane si besoin pour garantir l'absence de contaminants organiques) sont injecté à travers le septum à l'aide d'une seringue en verre afin de dissoudre la calcite en évitant les pertes de HAP par volatilisation.
- g. Mélanger en agitant manuellement jusqu'à dissolution complète (pour éviter la formation d'une émulsion très fine et compacte entre la phase aqueuse acide et la phase organique se produisant sous agitation au vortex). Un bain à ultra-sons peut également être utilisé pour accélérer la dissolution finale et faciliter la séparation de la phase organique et de la phase aqueuse acide.

3. Extraction

- a. 5 mL de la phase organique sont extraits à l'aide d'une pipette automatique et transférés dans un tube propre de 60 mL (T2).
- b. Ajouter 5 mL de dichlorométhane à la phase acide chlorhydrique de T1 et agiter manuellement.
- c. Répéter encore deux fois les étapes précédentes (i.e. au total 3 extractions liquides-liquides de 5 mL chacune sont réalisées).
- d. Ajouter une pincée de Na_2SO_4 aux 15 mL d'extrait final pour sécher la phase organique.

En cas de faibles concentrations, ces deux étapes (dissolution et extraction) peuvent être réalisée sur 2 ou 3 séries en parallèle, soit sur 2 ou 3 fois 1 g de calcite. La phase organique ainsi récupérée dans T2 correspond donc à 2 ou 3 fois 15 mL.

4. Concentration des extraits

- a. Transférer l'extrait dans un tube Zimark propre.
- b. Placer le tube dans un évaporateur automatisé pour sous flux d'azote à 40 °C pour concentrer les HAP dans un volume final de dichlorométhane de ~ 1 mL (Attention bien surveiller)
- c. Transférer dans un vial de 8 mL en filtrant avec un filtre PTFE 0,22 µm pour éliminer toute particule avant l'analyse HPLC-Fluo.
- d. Rincer les parois du tube avec un peu de dichlorométhane et une pipette pasteur entre chaque transfert.
- e. Ajouter 100 µL de DMSO (pour éviter les pertes des HAP les plus volatils par évaporation à sec du dichlorométhane) puis finir d'évaporer sous un léger courant d'azote jusqu'à atteindre 100 µL.
- f. Reprendre avec 100 µL de Méthanol pour obtenir un volume final de 200 µL.
- g. Fermer et stocker au réfrigérateur en attente d'analyse.

5. Concentration des extraits

A l'aide d'une pipette automatique, prélever 100 µL de l'extrait concentré et transférer dans un tube avec insert de 200 µL muni d'un bouchon fendu et placer dans le passeur d'échantillon pour l'analyse par HPLC-fluo.

Pre-nettoyage acide chlorhydrique

Matériel

- Ampoule 250 mL + support
- Acide chlorhydrique 37 %
- Dichlorométhane, qualité HPLC
- Becher
- Flacon
- Pipette automatique 5000 µL
- Spectrophotomètre et cuve en quartz adaptée

Procédure

- Rincer l'ampoule avec 5mL de dichlorométhane et jeter.
- Ajouter 60 mL d'HCL dans l'ampoule et 20 mL de dichlorométhane.
- Fermer l'ampoule avec un bouchon, bien maintenir et agiter quelques minutes en dégazant (ouverture du robinet en tournant le « pied » de l'ampoule vers le haut) régulièrement.
- Laisser décanter en deux phases, ouvrir le robinet et jeter la phase dichlorométhane puis récupérer l'acide dans un bécher propre.
- Vérifier l'absence de molécules organique en mesurant le signal de fluorescence UV de l'acide sur un spectrophotomètre à l'aide d'une cuve en quartz de 10 mm de large rincée 3 fois à l'eau UHQ. Ainsi, réaliser une analyse de la fluorescence sur un blanc (eau UHQ), sur l'HCL avant nettoyage et après chaque nettoyage.
- Recommencer depuis la première étape autant de fois que nécessaire.
- Lorsque l'HCL est propre, le transvaser dans un flacon pour stockage.

Annexe 2 – Protocole de lixiviation des sols et de dosage des HAP, mesures NPOC et LPF

Matériel

- Flacons verres 2 L avec bouchons
- Tubes 40 mL brûlés
- Tubes 60 mL
- Tubes à centrifuger
- Ampoule à décanter 2 L
- Ampoule à décanter 250 mL
- Éprouvette graduée 50 mL
- Biberons
- Vials avec inserts pour analyses HPLC
- Spatules
- Filtres fibres de verre 0,45 µm préalablement brûlés à 550 °C
- Cuve quartz 3 mL
- Pipette auto 5000 µL et 100 µL
- Pissette eau UHQ
- Glacière + pains de glace

- Balance
- Table d'agitation
- pH-mètre et conductimètre
- Système de filtration sous vide
- Spectrophotomètre Varian Cary Eclipse
- Turbo Vap
- HPLC-Fluo Perkin

- Solution dopante ACE-D10, ANT-D10 et BaA-D12, C = 100 ng.mL⁻¹
- Dichlorométhane
- Poudre Na₂SO₄ anhydre (passé au four 550 °C 2 h)
- Méthanol
- Diméthylsulfoxyde

1. Lixiviation des sols

Les outils et la verrerie sont préalablement lavés suivant 3 étapes : un bain de détergent chaud pendant au minimum 2 h, puis après rinçage à l'eau du robinet, un bain d'acide nitrique pendant au minimum 2 h, suivi d'un rinçage dans un bain d'eau osmosée.

- Méthode par agitation

A lancer le matin tôt pour pouvoir faire les analyses le lendemain (24 h).

- Dans un flacon en verre propre placer une masse S de sol sec, préalablement tamisé à 2 mm et un volume L d'eau UHQ en respectant un ratio L/S de 10/1 (e.g. : 1 g de sol dans 10 mL d'eau).
Ici, utiliser 150 g de sol pour 1,5 L d'eau UHQ préalablement laissée à l'air libre pour dissoudre le CO₂ atmosphérique et obtenir un pH 5,6 environ (= pH pluie).
+ faire un blanc (flacon vide avec eau UHQ).
Mesurer le pH et la conductivité de l'eau avant introduction du sol.
- Placer le flacon fermé sur une table d'agitation et **laisser agiter pendant 24 h** de manière à ce que le sol bouge.
- Séparation des phases : laisser décanter (centrifuger si besoin)
- Filtrer sous vide le surnageant à l'aide de filtres en fibres de verre 0,45 µm. Mesurer le pH et la conductivité du lixiviat.

2. Mesure de la fluorescence liquide

L'analyse de fluorescence UV en phase liquide est réalisée sur un spectrophotomètre Varian Cary Eclipse avec une cuve en quartz adaptée de 10 mm de haut (contenance d'environ 3 mL).

- Ouvrir le logiciel puis faire un blanc avec de l'eau UHQ, pour cela entrer les paramètres suivants :

Mode	Excitation	Excitation	Emission	Emission	Pas Excitation	Largeur de fente	Mode
3D	Start	Stop	Start	Stop			
	nm	nm	nm	nm	nm	nm	
non	250	-	255	600	-	5	SLO-WEST

- Mesurer l'absorbance de l'échantillons par la méthode des 3 longueurs d'onde (i.e. calcul de l'absorbance corrigée à 280 nm avec une ligne de base rectiligne entre les valeurs d'absorbance mesurées aux 2 longueurs d'onde 225 et 310 nm) pour s'assurer que le filtre interne est négligeable.
- Une dilution avec de l'eau UHQ sera réalisée si l'absorbance est supérieure à 0,1 u.a.**

- d. Puis, réaliser les mesures d'émission de fluorescence en utilisant les paramètres suivants :

Mode 3D	Excitation Start nm	Excitation Stop nm	Emission Start nm	Emission Stop nm	Pas Excitation nm	Largeur de fente nm	Mode
Oui	266	355	270	600	89	5	SLOW
Oui	230	350	250	600	10	5	SLOW

- e. Entre chaque échantillon, rincer la cuvette à l'eau UHQ 3 fois.
f. Enregistrer les données sous .data et .csv

3. Analyse NPOC

Les outils et la verrerie sont lavés avec un bain de détergent chaud au minimum 2 h, rinçage à l'eau du robinet, puis rinçage dans un bain d'eau osmosée.

La verrerie est ensuite passée au four à 525 °C pendant 2 h de manière à éliminer toute trace de contamination organique résiduelle.

- En fonction des résultats de la mesure d'absorbance, diluer le lixiviat.
- Transvaser 30 mL de lixiviat dans un tube de 40 mL, ajouter 0,75 mL d'HCl 0.3 % (protocole de conservation IsTerre). Idéalement, remplir 3 tubes pour avoir un triplicat.
- Stocker au frigo avant analyses (1 semaine max).
- Transport dans glacière avec pains de glace.
- Analyses NPOC à IsTerre Grenoble. Gamme de calibration en NPOC : 0.5 - 25 mg.L⁻¹

4. Dosage des HAP (1L d'eau minimum)

Les outils et la verrerie sont lavés suivant 3 étapes : un bain de détergent chaud de minimum 2 h, puis après rinçage à l'eau chaude du robinet, un bain d'acide nitrique de minimum 2 h, suivi d'un rinçage dans un bain d'eau osmosée.

- Dans une ampoule à décanter propre (bien penser à fermer le robinet), ajouter 1,3 L du lixiviat aqueux.
- Réaliser deux extractions liquide/liquide successives avec 30 mL de dichlorométhane à chaque fois. Ajouter 30 mL de DCM dans les 1,3 L de lixiviat. Agiter manuellement de manière vigoureuse (= créer une émulsion de DCM dans l'eau) durant 5 minutes en dégazant (ouverture du robinet en tournant le « pied » de l'ampoule vers le haut)

- toutes les minutes. Laisser reposer l'ampoule verticalement pour séparer la phase aqueuse et la phase DCM (DCM en dessous). Ouvrir le robinet pour récupérer la phase DCM et l'émulsion non déphasée dans un tube de 60 mL puis transvaser dans une seconde ampoule à décanter. Ajouter à nouveau 30 mL de DCM dans les 1,3 L lixiviat et répéter l'agitation/décantation/récupération en essayant de s'arrêter juste à l'interface eau/DCM lors de la récupération de la phase organique DCM.
- c. Récupérer les fractions organiques contenues dans la deuxième ampoule à décanter dans un tube de 60 mL.
 - d. Centrifuger l'émulsion restante pendant 10 min à 1600 tours/min pour séparer la phase aqueuse du solvant puis transvaser la phase organique dans le tube de 60 mL.
 - e. Vider la phase aqueuse à l'évier, puis bien rincer les ampoules à décanter avec du DCM et récupérer avec les fractions organiques précédentes.
 - f. Ajouter une spatule de Na_2SO_4 anhydre pour éliminer toute trace d'eau dans la phase DCM.
 - g. Ajouter Acénaphthène-D10, Antracène-D10 et Benzo-a-Antracène-D12 pour obtenir une concentration de 100 ng.ml^{-1} dans l'extrait final (donc si extrait final 200 μL , ajouter 20 ng de chaque HAP deutéré, soit 200 μL de solution $C = 100 \text{ ng.mL}^{-1}$)
 - h. Transvaser dans un tube Zimark, en rinçant bien le tube avec du dichlorométhane, puis évaporer au TurboVap jusque $V = 1 \text{ mL}$
 - i. Transvaser dans un vial de 8 mL en rinçant le biberon avec MeOH, puis ajouter 100 μL de DMSO. *A ce stade, conserver au frigo si besoin et analyser rapidement.*
 - j. Avant analyse, évaporer sous léger courant d'azote jusque $V = 100 \mu\text{L}$ puis ajouter 100 μL de méthanol ($V_t = 200 \mu\text{L}$).
 - k. A l'aide d'une pipette auto, prélevé 100 μL et insérer dans des vials avec insert pour HPLC et bouchons fendus.
 - l. Analyser sur HPLC-FLUO.

Annexe 3 – Éléments majeurs et traces

- MON-C-07

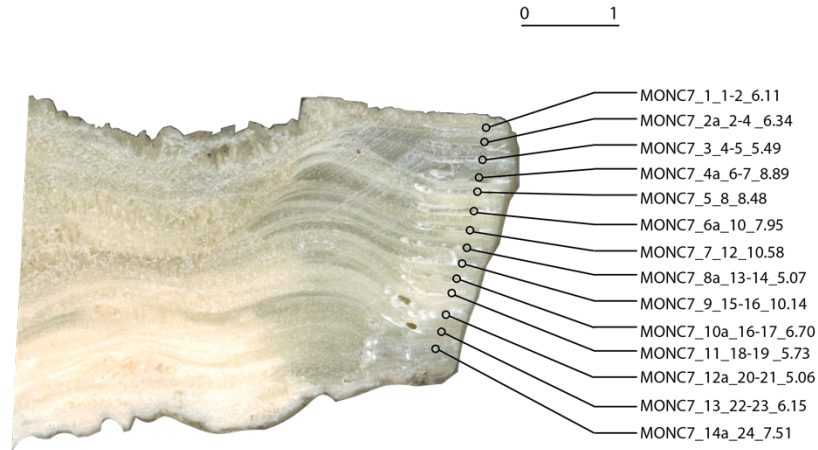
Nom du Projet : *Huniwers*

Lieu de Prélèvement : Carrière de Montrouge (Techni-centre SNCF)

Nom de l'échantillon : MON-C-07

Nomenclature :

NOM_NUMERO_COTE(mm)_POIDS(mg)

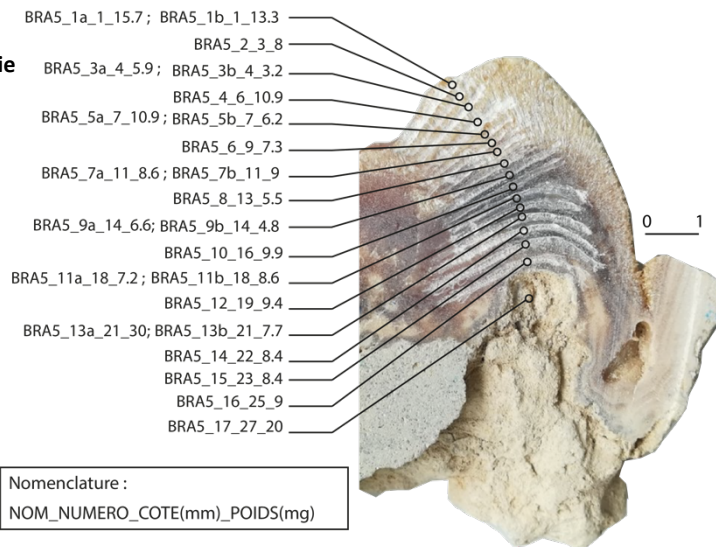


Echantillon	Côte [mm]	7Li ppm	B ppm	23Na ppm	24Mg ppm	52Cr ppb	85Rb ppb	Sr ppb	89Y ppb	109Ag ppb	Ba ppm	Ba ppb	Pb ppb	238U ppb
MONC7_01	1-2	0,61	1,40	181,41	3 169,94	127,75	8,86	191,93	15,74	0,80	16,78	16 779,74	83,38	1 341,70
MONC7_02a	2-4	0,42	1,82	148,39	1 886,79	134,70	12,19	223,90	19,64	1,77	23,24	23 242,00	137,85	1 989,20
MONC7_03	4-5	0,50	1,29	149,13	1 734,22	154,49	32,06	218,88	48,48	2,32	25,45	25 453,80	1 000,52	1 902,97
MONC7_04a	6-7	0,58	1,25	182,17	1 819,45	135,18	17,25	190,55	14,63	0,51	24,02	24 020,33	203,26	1 815,54
MONC7_05	8	0,67	1,30	134,45	1 670,31	172,13	14,75	183,21	38,90	2,02	25,62	25 623,23	164,19	1 637,69
MONC7_06a	10	0,75	1,94	188,70	1 900,62	187,36	33,25	195,81	56,17	1,67	32,04	32 035,89	411,00	1 556,07
MONC7_07	12	0,83	1,66	223,18	1 849,61	106,56	8,76	199,29	21,94	0,85	33,88	33 882,14	110,86	1 744,64
MONC7_08a	13-14	0,51	2,48	175,14	1 415,63	205,01	13,36	231,29	26,87	0,80	39,88	39 882,54	196,42	1 717,66
MONC7_09	15-16	0,62	2,37	182,54	1 654,67	1 312,81	16,03	207,82	29,28	1,94	32,89	32 891,38	258,90	1 856,04
MONC7_10a	16-17	0,75	1,03	191,33	2 054,88	105,49	13,43	161,47	20,37	1,49	22,96	22 955,05	275,46	1 679,57
MONC7_11	18-19	0,58	2,50	128,67	1 628,69	184,12	11,79	193,03	25,14	0,67	25,01	25 006,07	200,88	1 810,22
MONC7_12a	20-21	0,61	3,80	122,39	1 654,46	3 821,86	56,23	192,18	113,41	4,03	25,54	25 535,76	1 017,52	1 576,15
MONC7_13	22-23	0,59	2,19	159,09	1 663,89	804,18	53,72	188,25	99,12	5,21	33,46	33 456,16	801,39	1 562,85
MONC7_14a	24	0,52	1,82	240,08	1 745,60	594,35	50,68	211,68	104,24	3,38	57,29	57 285,82	764,61	1 418,62

Echantillon	Côte [mm]	139La ppb	140Ce ppb	141Pr ppb	Nd ppb	147Sm ppb	157Gd ppb	159Tb ppb	Dy ppb	Er ppb	169Tm ppb	Yb ppb	175Lu ppb
MONC7_01	1-2	16,84	27,19	4,47	14,02	2,98	2,56	0,46	1,66	0,98	0,17	0,95	0,16
MONC7_02a	2-4	17,56	29,38	4,81	17,55	2,52	3,43	0,51	2,42	1,52	0,19	1,02	0,14
MONC7_03	4-5	57,50	89,17	14,17	55,04	9,91	8,69	1,36	6,10	3,79	0,58	2,42	0,32
MONC7_04a	6-7	11,21	17,87	2,93	11,11	2,89	2,38	0,39	1,59	1,05	0,14	0,72	0,09
MONC7_05	8	17,67	28,11	4,11	16,89	3,39	3,58	0,62	2,82	2,26	0,37	1,71	0,22
MONC7_06a	10	47,65	84,69	11,02	44,72	9,62	7,95	1,44	5,99	3,89	0,54	3,12	0,47
MONC7_07	12	12,48	17,42	2,49	10,84	1,95	1,54	0,29	1,57	1,03	0,16	0,89	0,18
MONC7_08a	13-14	20,93	34,71	5,17	20,54	3,81	4,38	0,63	2,73	2,00	0,21	1,13	0,20
MONC7_09	15-16	20,82	32,61	4,77	19,50	4,21	3,83	0,51	2,85	1,92	0,28	1,38	0,21
MONC7_10a	16-17	16,77	31,50	4,22	15,97	3,21	3,22	0,52	1,81	1,12	0,27	0,97	0,13
MONC7_11	18-19	19,68	29,26	4,54	17,21	3,33	3,10	0,48	2,45	1,67	0,30	1,19	0,21
MONC7_12a	20-21	102,77	169,75	25,79	100,30	18,83	19,00	3,07	12,71	8,50	1,15	6,63	0,96
MONC7_13	22-23	92,11	154,01	22,64	87,82	17,23	17,18	2,85	12,03	6,89	1,03	5,45	0,73
MONC7_14a	24	91,33	150,55	23,42	84,64	17,17	15,86	2,59	11,28	7,59	1,02	5,03	0,96

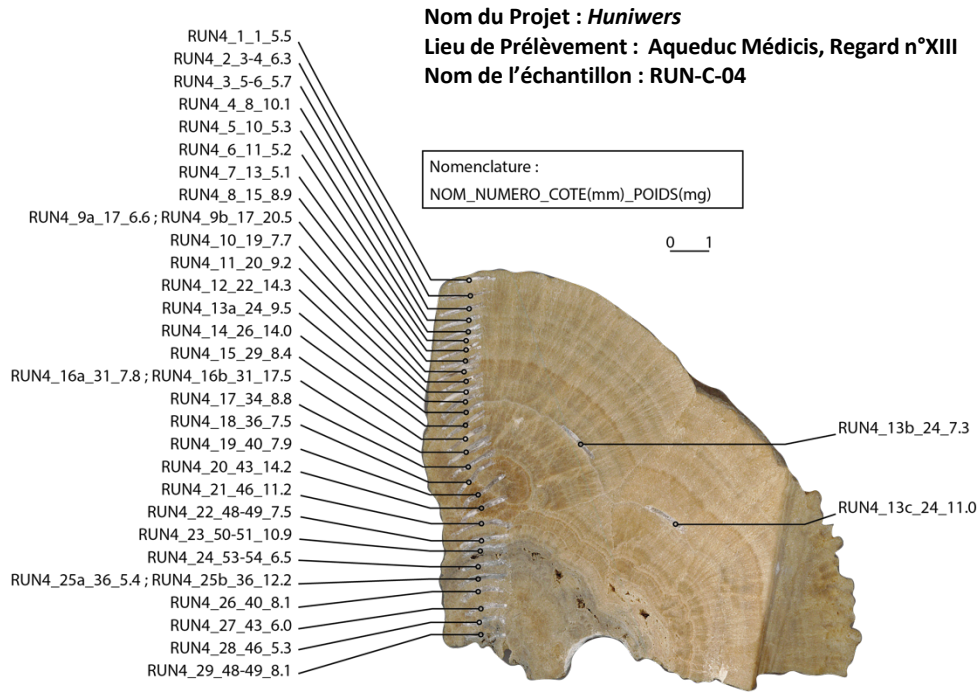
• BRA-C-05

Nom du Projet : *Huniwers*
 Lieu de Prélèvement : Carrière de la Brasserie
 Nom de l'échantillon : BRA-C-05



Nom	Côte [mm]	7Li ppb	B ppm	23Na ppm	Mg ppm	55Mn ppm	88Sr ppm	89Y ppb	Cd ppb	133Cs ppb	Ba ppb	139La ppb	140Ce ppb	141Pr ppb
BRAC5-01b	1	987,30	2,09	579,14	2 676,81	15,95	424,24	743,28	1 260,56	17,85	40 784,64	837,12	1346,82	190,21
BRAC5-02	3	1 271,07	2,65	483,22	2 961,93	23,80	416,91	988,03	921,31	24,13	30 822,09	958,34	1505,47	211,48
BRAC5-03b	4	573,12	0,64	606,25	2 461,18	4,16	332,29	300,41	1 140,65	7,86	40 379,43	324,87	551,06	78,60
BRAC5-03b	4	449,48	1,09	508,68	2 020,56	4,46	362,86	337,17	1 045,22	8,62	45 045,79	355,23	590,31	83,42
BRAC5-04	6	1 637,43	4,07	457,72	3 107,15	49,11	510,85	1 427,95	872,86	29,23	42 854,11	1609,06	2817,19	365,14
BRAC5-04	6	1 733,24	4,12	474,54	3 256,59	48,60	503,58	1 403,38	893,77	29,94	42 193,31	1604,52	2812,36	366,05
BRAC5-05b	7	420,16	0,90	406,36	2 289,88	2,53	299,62	176,46	1 127,57	4,75	39 811,97	154,83	248,12	37,41
BRAC5-06	9	1 238,05	3,02	580,32	2 776,28	23,92	492,46	1 093,25	797,00	27,85	60 311,06	1371,67	2261,30	318,96
BRAC5-07b	11	1 477,55	3,02	624,20	3 088,64	22,11	484,14	1 058,02	815,68	27,16	56 597,17	1345,45	2183,68	308,48
BRAC5-07b	11	1 127,79	2,25	461,94	2 558,03	21,69	359,88	762,80	1 149,78	40,57	40 589,44	745,26	1202,07	182,36
BRAC5-08	13	1 155,09	2,16	435,40	2 553,56	17,30	394,04	839,09	1 429,37	46,23	44 931,77	1002,17	1648,29	237,59
BRAC5-09b	14	472,94	0,78	402,13	2 420,35	5,16	301,05	292,99	1 974,76	6,78	41 505,69	217,77	348,37	48,72
BRAC5-10	16	1 123,59	2,44	428,77	2 748,46	37,29	434,78	1 384,14	2 725,44	27,29	54 987,57	1512,82	2292,23	344,32
BRAC5-11b	18	637,50	1,31	401,74	2 399,38	9,61	330,99	392,50	1 631,26	12,50	56 097,13	400,68	656,13	93,45
BRAC5-12	19	671,71	1,63	404,31	2 425,40	15,61	369,99	659,56	1 332,36	12,18	62 910,62	678,48	916,06	148,47
BRAC5-13b	21	1 148,28	2,02	458,75	2 703,94	16,01	396,96	802,57	1 778,84	26,48	56 369,10	974,40	1599,58	219,43
BRAC5-14	22	653,09	1,05	388,42	2 348,96	14,20	320,94	418,94	1 985,08	12,16	51 842,35	432,58	618,53	99,14
BRAC5-15	23	460,48	0,75	428,23	2 270,77	10,61	272,36	258,39	3 376,60	6,17	65 444,79	192,81	295,70	43,05
BRAC5-16	25	3 498,54	5,35	488,20	3 066,35	37,26	499,64	1 540,38	953,31	158,91	52 351,59	1812,75	2992,89	414,81
Nom	Côte [mm]	Nd ppb	147Sm ppb	157Gd ppb	159Tb ppb	163Dy ppb	165Ho ppb	169Tm ppb	Yb ppb	175Lu ppb	Pb ppb	232Th ppb	238U ppm	
BRAC5-01b	1	716,53	138,13	123,96	19,61	104,56	19,88	8,59	8,59	6,13	7,36	130,19	2,63	
BRAC5-02	3	793,93	150,48	135,21	23,55	129,12	25,09	10,08	10,08	7,19	8,64	173,82	2,44	
BRAC5-03b	4	278,68	54,53	46,32	8,72	41,04	7,95	3,10	3,10	3,37	3,24	52,57	2,70	
BRAC5-03b	4	322,41	61,97	54,14	8,96	46,99	9,08	3,36	3,36	2,73	3,05	59,40	2,97	
BRAC5-04	6	1385,14	264,36	238,29	37,91	201,39	38,11	15,24	15,24	11,75	13,50	263,24	2,78	
BRAC5-04	6	1366,05	258,56	237,61	38,31	195,67	40,03	15,83	15,83	11,44	13,64	251,58	2,75	
BRAC5-05b	7	140,74	27,28	24,12	4,24	21,78	4,93	2,00	2,00	1,54	1,77	23,61	2,78	
BRAC5-06	9	1189,63	225,11	195,56	31,83	159,33	31,26	11,96	11,96	9,20	10,58	207,38	2,71	
BRAC5-07b	11	1144,04	220,33	195,42	31,94	152,52	30,68	12,30	12,30	8,75	10,52	203,78	2,57	
BRAC5-07b	11	701,11	138,27	123,91	22,23	114,27	22,78	10,28	10,28	8,09	9,19	132,62	2,92	
BRAC5-08	13	908,36	167,06	146,71	24,72	122,90	23,64	9,44	9,44	6,82	8,13	101,62	2,82	
BRAC5-09b	14	187,47	36,50	35,96	6,12	33,05	6,78	3,45	3,45	2,16	2,80	28,03	2,95	
BRAC5-10	16	1283,26	235,09	221,86	35,08	185,23	35,72	14,21	14,21	11,04	12,63	159,96	3,32	
BRAC5-11b	18	354,72	66,05	63,18	10,48	54,20	10,37	4,32	4,32	3,25	3,78	58,09	4,11	
BRAC5-12	19	560,12	116,25	97,85	16,72	84,12	17,89	6,90	6,90	5,36	6,13	87,15	4,97	
BRAC5-13b	21	824,88	157,99	139,73	22,93	117,80	22,71	8,77	8,77	7,04	7,91	142,66	3,68	
BRAC5-14	22	376,58	69,83	63,99	10,49	54,31	10,59	4,41	4,41	3,64	4,03	72,46	4,81	
BRAC5-15	23	163,20	30,78	29,72	5,53	30,42	5,80	2,43	2,43	1,91	2,17	26,47	5,07	
BRAC5-16	25	1580,68	314,33	271,20	45,89	244,57	46,13	19,37	19,37	15,54	17,45	335,44	2,73	

• RUN-C-04



Label	Côte [mm]	7Li ppm	B ppm	23Na ppm	24Mg ppm	52Cr ppb	85Rb ppb	Sr ppb	89Y ppb	Ba ppm	139La ppb	140Ce ppb	141Pr ppb
RUN4_01	1	2,22	2,77	882,33	1 457,03	178,66	80,54	949,59	134,91	117,63	16,76	20,59	4,34
RUN4_02	3-4	2,33	2,32	835,06	1 508,05	305,36	52,98	944,34	92,97	117,26	13,31	14,03	2,93
RUN4_03	5-6	2,49	2,76	885,22	1 613,40	352,44	51,09	956,98	68,27	115,34	17,27	19,93	3,56
RUN4_04	8	2,28	3,31	836,93	1 538,49	335,51	49,45	998,16	87,75	122,02	15,09	17,45	4,06
RUN4_05	10	1,96	2,84	747,39	1 264,86	361,66	92,97	1 056,79	206,71	140,84	29,58	45,29	8,28
RUN4_06	11	2,11	2,43	724,88	1 426,34	293,86	69,82	979,30	174,67	124,41	22,04	27,26	5,77
RUN4_07	13	2,17	2,31	718,23	1 259,96	419,72	81,21	988,25	3 075,10	138,91	186,84	69,23	53,08
RUN4_08	15	2,07	2,42	726,80	1 297,74	240,55	55,17	966,35	726,00	137,36	48,64	27,87	13,01
RUN4_09a	17	2,19	2,33	692,08	1 307,68	481,60	78,21	914,73	5 751,18	135,30	389,52	83,10	113,79
RUN4_10	19	2,37	2,43	715,05	1 302,21	420,59	75,17	931,04	2 684,41	134,56	152,61	47,61	45,13
RUN4_11	20	2,50	2,24	757,79	1 504,02	312,59	38,66	938,04	640,37	125,27	29,07	15,59	8,32
RUN4_12	22	2,45	2,30	748,82	1 467,06	349,28	45,67	944,17	477,99	130,34	27,49	18,26	7,06
RUN4_13a	24	2,35	2,22	745,18	1 492,55	353,65	71,10	958,05	317,49	142,84	39,23	46,70	9,89
RUN4_13a	24	2,00	2,42	702,93	1 245,11	294,34	63,03	1 033,14	520,66	143,61	33,27	24,03	8,90
RUN4_13a	24	2,26	2,42	728,90	1 359,00	352,96	60,80	992,90	508,15	138,26	32,63	25,88	8,58
RUN4_14	26	2,58	2,16	741,14	1 519,82	353,85	54,11	909,86	794,75	126,31	48,27	25,04	14,31
RUN4_15	29	2,33	2,31	702,96	1 308,09	4 352,83	58,72	950,81	1 428,09	137,33	87,94	37,20	26,80
RUN4_16a	31	2,14	1,99	661,28	1 329,95	1 148,74	77,28	940,45	1 883,15	139,91	127,70	53,36	37,38
RUN4_17	34	2,27	2,16	671,82	1 371,45	454,63	157,46	935,53	2 118,48	143,06	174,45	104,96	52,66
RUN4_18	36	2,16	2,11	632,93	1 351,26	481,42	183,96	912,17	2 736,28	138,38	241,55	140,63	69,98
RUN4_19	40	2,04	1,70	591,32	1 267,76	451,83	73,52	892,52	3 245,55	131,70	242,21	92,16	72,12
RUN4_20	43	2,08	1,71	581,24	1 267,50	491,82	57,26	886,72	3 306,32	130,12	248,79	77,70	72,93
RUN4_21	46	2,19	1,72	641,49	1 337,74	486,65	59,61	848,01	1 459,84	127,79	88,20	46,20	25,42
RUN4_22	48-49	2,29	1,54	638,91	1 525,03	487,68	115,13	760,84	404,57	115,26	60,67	78,33	16,23
RUN4_23	50-51	1,71	1,41	469,66	1 800,11	457,47	331,97	728,68	255,53	74,97	126,61	218,64	33,73
RUN4_24	53-54	2,04	1,55	537,70	1 595,76	1 264,27	490,42	695,40	597,47	105,58	150,39	279,99	43,87
RUN4_25a	55-56	1,89	1,22	590,84	1 418,36	1 150,18	79,69	730,34	159,17	126,95	44,95	56,36	10,97
RUN4_26	57-58	1,87	1,22	565,04	1 340,99	1 269,11	62,98	720,15	341,42	133,85	49,04	49,10	12,83
RUN4_27	60-61	1,94	1,42	501,81	1 301,09	2 054,44	96,61	690,28	447,67	130,51	52,51	59,80	15,13
RUN4_28	63-64	1,97	1,73	539,09	1 376,57	1 741,56	184,78	709,78	406,37	126,45	82,27	121,15	22,12
RUN4_29	66	2,14	1,43	564,34	1 472,14	980,74	239,93	717,64	396,04	113,74	91,01	142,79	23,87

Label	Côte [mm]	Nd ppb	147Sm ppb	157Gd ppb	159Tb ppb	Dy ppb	Er ppb	169Tm ppb	Yb ppb	175Lu ppb	Pb ppb	238U ppb
RUN4_01	1	21,91	7,79	9,53	1,35	7,41	8,29	1,51	9,37	2,42	5 193,04	1 897,98
RUN4_02	3-4	15,13	5,89	6,44	0,89	4,91	6,64	1,06	6,90	1,77	4 349,72	1 819,42
RUN4_03	5-6	16,68	4,42	5,34	0,76	5,21	5,29	0,85	5,24	1,15	4 776,90	1 937,37
RUN4_04	8	15,01	5,68	6,07	0,87	5,33	5,85	0,94	6,21	1,78	4 705,87	1 936,95
RUN4_05	10	39,44	10,31	13,13	1,75	10,25	12,55	2,08	13,17	3,51	3 774,50	1 921,39
RUN4_06	11	28,75	8,82	10,59	1,52	8,91	10,83	1,69	11,63	3,04	3 351,49	1 914,99
RUN4_07	13	347,74	89,84	146,01	20,33	115,10	153,92	24,07	153,34	38,84	4 862,84	1 657,58
RUN4_08	15	85,14	22,41	37,93	4,99	27,49	38,09	6,69	41,62	10,32	2 489,26	1 819,30
RUN4_09a	17	745,28	195,27	305,86	39,80	227,99	291,45	45,31	281,55	65,87	5 026,82	1 485,20
RUN4_10	19	289,67	73,89	124,92	16,48	98,26	130,93	22,18	141,72	35,28	3 507,97	1 591,00
RUN4_11	20	52,74	16,09	26,60	3,70	22,14	33,88	5,59	39,32	9,83	4 505,46	1 772,01
RUN4_12	22	46,00	12,31	21,90	3,11	18,03	25,81	4,21	29,30	7,90	4 157,16	1 750,51
RUN4_13a	24	53,02	14,15	18,98	2,68	14,11	17,43	3,30	19,68	5,24	13 439,26	1 751,19
RUN4_13a	24	55,89	15,68	24,10	3,17	19,00	28,41	4,67	31,90	8,19	7 270,95	1 716,07
RUN4_13a	24	54,49	16,72	24,65	3,09	19,89	27,06	4,78	30,91	8,22	12 106,43	1 783,34
RUN4_14	26	88,20	25,42	40,28	5,10	31,01	41,29	6,90	47,09	12,24	3 293,40	1 731,30
RUN4_15	29	167,76	45,26	65,58	9,85	54,93	72,32	12,84	77,24	19,97	3 351,06	1 716,44
RUN4_16a	31	235,37	63,07	93,82	12,99	74,91	97,37	15,60	98,04	24,92	7 656,64	1 692,55
RUN4_17	34	320,86	82,70	117,29	16,23	90,33	112,05	17,75	111,39	26,98	8 197,05	1 816,78
RUN4_18	36	420,82	104,34	163,36	21,88	120,57	146,67	23,21	140,22	32,91	11 532,92	1 802,22
RUN4_19	40	445,20	111,18	176,04	22,99	136,68	164,03	25,34	158,52	37,07	14 992,38	1 745,67
RUN4_20	43	464,68	118,33	184,54	25,20	140,76	172,19	27,42	164,81	40,09	13 437,34	1 869,60
RUN4_21	46	158,81	39,58	69,27	9,31	52,57	71,49	11,30	74,82	17,74	18 305,52	1 805,47
RUN4_22	48-49	76,40	19,81	23,48	3,62	19,95	22,59	3,23	23,19	5,10	72 465,27	1 909,73
RUN4_23	50-51	133,28	31,36	30,77	5,45	24,25	17,70	2,88	15,51	2,95	274 367,48	2 951,02
RUN4_24	53-54	190,44	43,50	48,24	7,16	37,63	34,46	5,44	32,82	7,39	319 885,30	1 876,23
RUN4_25a	55-56	49,18	12,43	16,01	2,06	11,97	10,65	1,77	10,58	2,47	23 262,62	1 950,20
RUN4_26	57-58	62,80	16,31	21,56	3,13	17,01	19,40	2,93	19,48	4,52	14 631,54	1 746,29
RUN4_27	60-61	76,48	18,60	26,60	3,73	18,80	25,07	3,93	25,74	6,10	12 486,77	1 862,63
RUN4_28	63-64	100,18	25,98	27,94	4,25	23,96	24,63	3,77	23,60	5,82	18 373,49	1 845,15
RUN4_29	66	111,35	26,47	29,88	4,50	22,27	23,67	3,68	24,25	5,54	25 989,08	1 953,81

Annexe 4 – Première page article *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon record in an urban secondary carbonate deposit over the last three centuries (Paris, France)*

Science of the Total Environment 905 (2023) 167429



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Polycyclic aromatic hydrocarbon record in an urban secondary carbonate deposit over the last three centuries (Paris, France)

Julia Garagnon^{a,b,*}, Yves Perrette^b, Emmanuel Naffrechoux^b, Edwige Pons-Branchu^a

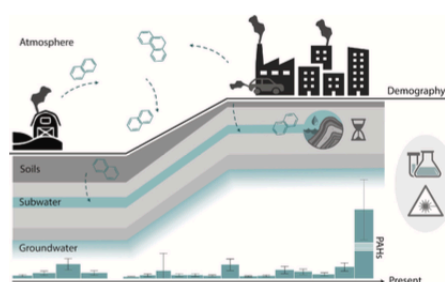
^a LSCE/IPSL, UMR 8212CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, Orme des Merisiers, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

^b EDYTEM (CNRS/USMB/MCC), Bâtiment Pole Montagne, Campus Scientifique, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

HIGHLIGHTS

- Speleothems are used to reconstruct surface water PAHs and organic matter content.
- PAHs have been present in urban surface water for 300 years.
- A major increase and a change of source occurred from the mid-20th century.
- Natural organic matter quality varies over time as a result of changes in land use.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: Paromita Chakraborty

Keywords:

Speleothems
Organic matter
PAH
Organic geochemistry
Urbanisation
Anthropization

ABSTRACT

Preserving water resources and limiting pollution are central environmental issues in the current context of intense anthropization. Among organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are commonly analysed as part of water quality assessments. After being emitted into the atmosphere, these persistent organic pollutants are deposited on the continental surface, where they are transported to the aquatic environment by run-off and infiltration waters. Mainly due to anthropogenic emissions, PAHs can therefore be considered as a proxy for human activities. Urban secondary carbonate deposits (USCDs), similar to cave speleothems, have recently been studied for their potential as natural archives of water quality. However, USCDs have never been used to trace water organic pollution and only a few studies on PAHs in speleothems are available. This study focuses on a well-dated USCD covering the last 300 years from the Great Aqueduct of Belleville (north-east of Paris, France). The aim is to determine the nature and variation of trapped organic compounds over time and to discuss their origin, transport, and link with changes in soil occupation due to human activities. To do so, high-resolution solid-phase UV fluorescence imaging analyses were combined with chemical analyses of PAHs and organic carbon carried out on low-weight samples. The results show that PAHs have been present in urban surface water for 300 years. Over the last few decades, a 7-fold increase is observed, accompanied by a change in the pollution source, enriched in high-molecular-weight PAHs, probably linked to urban dust. This study also reveals modes of transport directly influenced by changes in the soil occupation that are very different from those

* Corresponding author at: LSCE/IPSL, UMR 8212CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, Orme des Merisiers, F-91191 Gif-sur-Yvette, France.
E-mail address: julia.garagnon@lscce.ipsl.fr (J. Garagnon).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167429>

Received 27 July 2023; Received in revised form 20 September 2023; Accepted 26 September 2023

Available online 27 September 2023

0048-9697/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Titre : Effet de l'urbanisation sur la qualité de l'eau de sub-surface en ville. Reconstitutions par l'étude de molécules organiques des carbonates secondaires des souterrains parisiens

Mots clés : Géochimie organique, fluorescence UV, spéléothème, HAP, impact anthropique

Résumé : La préservation de la ressource en eau chimie analytique (HPLC-Fluo, COT-mètre) couplées constitue une préoccupation environnementale à des méthodes de spectroscopie UV (LIF, TRES) majeure dans le contexte actuel d'intense pression nécessitant une part importante de développement anthropique. Cette thèse vise à étudier l'impact de Ces données ont également été croisées avec les l'urbanisation sur la qualité de l'eau de proche surface signaux en éléments traces inorganiques (ICP-QMS). à Paris, avec un focus sur l'étude des hydrocarbures Les résultats obtenus ont mis en lumière des aromatiques polycycliques (HAP), polluant variations en HAP, tant en quantité qu'en qualité, et principalement émis par les activités anthropiques. Les en MO dans les eaux d'infiltration lors des HAP, mais aussi le carbone organique et les matières différentes phases d'urbanisation au cours des trois organiques (MO) sont étudiés dans des dépôts de derniers siècles pour le site étudié au Nord de Paris. carbonates secondaires, formés dans des aqueducs et Ainsi, un changement de source de HAP a également carrières souterraines. Pour y parvenir, une approche à été observé à partir du milieu du XXème siècle avec la fois temporelle et spatiale a été adoptée afin de un enrichissement en HAP de hauts poids déterminer l'origine, les facteurs et les tendances (au moléculaires, connus comme étant les plus toxiques. cours des dernières décennies voir derniers siècles) des Les propriétés de sorption des HAP sur la MO sont transferts de polluants organiques depuis les zones en le principal moteur de leurs transferts. Néanmoins, surface vers le sous-sol à travers les sols anthropisés. ces travaux ont également souligné le rôle crucial du Des échantillons (dépôts carbonatés et sols), prélevés sol, car son imperméabilisation entrave la rétention sur trois sites parisiens présentant un gradient des HAP, facilitant ainsi leur mobilité avec les eaux d'urbanisation, ont été étudiés. L'analyse des molécules de ruissellement. organiques a été réalisée à l'aide de méthodes de

Title: Impact of urbanization on sub-surface water quality. Study of the organic molecules of secondary carbonate deposits from Parisian undergrounds

Keywords: Organic geochemistry, UV spectroscopy, speleothem, PAH, human impact

Abstract: Water resource preservation is a major environmental concern in the current context of intense anthropic pressure. The aim of this thesis is to investigate the impact of urbanization on sub-surface water quality in Paris through the study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), contaminants mainly produced by human activities. PAHs but also organic carbon and organic matter (OM) were studied in secondary carbonate, deposited in aqueducts and underground quarries. A temporal and spatial study was carried out to determine the origin, factors, and trends (over the last few decades or centuries) in the transfer of organic contaminants from surface areas. Natural samples (carbonate deposits and soils) from three Parisian sites with an urbanization gradient were studied. Organic molecules were analyzed using analytical chemistry methods (HPLC-Fluo, COT-meter) coupled with UV spectroscopy methods (LIF, TRES) requiring a significant amount of development, and cross-referenced with inorganic trace element signals (ICP-QMS). Variations in both the quantity and quality of PAHs and OM in seepage water were recorded during the different phases of urbanization over the last three centuries for the site studied in Northern Paris. A change in source has also been observed since the second half of the XXth century, with an increase in high-molecular-weight PAHs, known to be the most toxic. The sorption properties of PAHs onto OM are the main driver of their transfer. However, this work has also shown the important role played by organic soil, as its sealing hinders the retention and storage of PAHs, and thus facilitates their mobility with runoff water.