



Convention pour la caractérisation complémentaire des masses d'eau dont le bon état dépend de l'interaction des eaux de surface et des eaux souterraines - ESU-ESO 2

Convention entre la Région wallonne et l'Université de Liège, Département ArGENCo, Secteur Geo³

Délivrable D03 : Développement d'une approche multivariée en vue de soutenir les interprétations des analyses isotopiques et des concentrations en substances, incluant la réalisation de bilans et le développement d'indicateurs.

Coordinateur du projet :

Dr. ir. Serge Brouyère

Partenaires scientifiques :

ULg-HGE : Caroline Thomas, Dr. ir. Philippe Orban, Victoria Collignon

Rédaction : Victoria Collignon, Philippe Orban, Serge Brouyère

Table des matières

I. Introduction.....	10
II. Interprétations chimiques basées sur les analyses isotopiques et les concentrations en substances médicamenteuses soutenues par une approche multivariée.	11
2.1. Présentation des méthodes utilisées et comparaison générale entre les signatures des trois bassins	11
2.1.1. Description des données collectées.....	11
2.1.2. Détermination de l'origine du nitrate.....	12
2.1.3. Développement d'une analyse multivariée (SOMs)	20
2.2. Interprétation des résultats relatifs au bassin de la Braunlauf.....	22
2.2.1. Interprétation et résultats des analyses isotopiques.....	22
2.2.2. Interprétation globale et résultats des analyses relatives aux substances médicamenteuses ..	30
2.2.3. Interprétations détaillées des données relatives à chaque groupe de substances médicamenteuses	32
2.2.4. Interprétation classique des sources de nitrate soutenue par une analyse multivariée avec développement des SOMs	36
2.2.5. Synthèse générale des interprétations liées au bassin de la Braunlauf.....	44
2.3. Interprétation des résultats relatifs au bassin de la Thyle	45
2.3.1. Analyse de la variation des rejets de l'entreprise 5N Plus.....	45
2.3.2. Interprétation et résultats des analyses isotopiques.....	48
2.3.3. Interprétation globale et résultats des analyses relatives aux substances médicamenteuses ..	55
2.3.4. Interprétations détaillées des données relatives à chaque groupe de substances (<i>i.e</i> la santé humaine, le domaine agricole et le groupe dit « Lifestyle »)	57
2.3.5. Interprétation classique des sources de nitrate soutenue par une analyse multivariée avec développement des SOMs	63
2.3.6. Synthèse générale des interprétations liées au bassin de la Thyle.....	74
2.4. Interprétation des résultats relatifs au massif de la Croix-Scaille.....	75
2.4.1. Introduction des objectifs et description générale du massif	75
2.4.2. Interprétation et résultats des analyses isotopiques.....	75
2.4.3. Interprétation globale et résultats des analyses relatives aux substances pharmaceutiques ...	79
2.4.4. Interprétations des données relatives à chaque groupe de substances pharmaceutiques (<i>i.e</i> la santé humaine, le domaine agricole et le groupe dit « Lifestyle »)	79
2.4.5. Synthèse générale des interprétations liées au massif de la Croix-Scaille	81
III. Réalisations de bilan à l'échelle des bassins versants et développements des indicateurs	83
3.1. Introduction aux bilans hydrologiques et indicateurs	83
3.2. Données et méthodes de calcul nécessaires à la réalisation des bilans hydrogéologiques ..	83

3.2.1.	Données	83
3.2.2.	Calculs des bilans hydrologiques	85
3.3.	Calcul des bilans hydrogéologiques du bassin de la Braunlauf.....	88
3.3.1.	Méthodes de calculs des différents termes nécessaires à l'établissement d'un bilan hydrogéologique	88
3.3.2.	Résultats et interprétations des bilans	95
3.4.	Calcul des bilans hydrogéologiques du bassin de la Thyle	99
3.4.1.	Méthodes de calcul des différents termes nécessaires à l'établissement d'un bilan hydrogéologique	99
3.4.2.	Résultats et interprétations des bilans	107
IV.	Adaptation des indicateurs des interactions entre eaux souterraines et eau de surface développés dans le projet ESU-ESO1	110
4.1.	Objectifs	110
4.2.	Description fonctionnelle des bassins de la Braunlauf et de la Thyle	110
4.3.	Description des indicateurs	112
V.	Conclusion et perspectives.....	116
VI.	Annexes.....	119
A.	Description de la méthode statistique 'SOMs'	119
B.	Matrices de corrélation	119
C.	Calcul journalier de l'ETR, de la RFU et de l'EU.....	122
D.	Fiche signalétique du réseau AQUALIM.....	126
E.	Explication de la reconstruction du signal à Neubrück	129
F.	Estimations des débits importés par le SWDE dans le bassin de la Braunlauf.....	130
G.	Courbe de jaugeage.....	130
VII.	Référence.....	132

FIGURE 1 : DÉLIMITATIONS DES ZONES D'ORIGINE DE L'EAU SUR BASE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU $\delta^{15}N - NO_3$, du $\delta^{18}O - NO_3$ ET DU BORE $\delta^{11}B$ (MODIFIÉ D'APRÈS CLARK ET AL.1997 ; ACCOE ET AL, 2008, SEBILO, 2003 ET NIKOLENKO ET AL, 2018).	14
FIGURE 2: COMPARAISON DES ANALYSES ISOTOPIQUES EFFECTUÉES POUR CHAQUE BASSIN. LE SYMBOLE DISTINGUE LES ÉCHANTILLONNAGES RÉALISÉS EN EAUX SOUTERRAINES (●) DE CEUX RÉALISÉS EN EAUX DE SURFACE (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DÉPEND DE LA CONCENTRATION EN NITRATE CLASSÉE SELON LES NORMES DE POTABILITÉ.	15
FIGURE 3 : VOIES DE CONTAMINATION DE L'ENVIRONNEMENT PAR LES MÉDICAMENTS (ADAPTÉ DE INERIS, 2011 D'APRÈS AYS COUGH ET AL., 2002).....	16
FIGURE 4 : SCHÉMA CONCEPTUEL DES SOURCES DE SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES, LEURS MÉCANISMES DE PROPAGATION AINSI QUE LEURS RÉCEPTEURS (MODIFIÉ D'APRÈS LI, 2014).	17
FIGURE 5 : ÉVOLUTION TEMPORELLE DU DÉBIT MESURÉ À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE SITUÉE À L'EXUTOIRE DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF AVEC REPRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE.	22
FIGURE 6 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{11}B \text{‰}$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LA CAMPAGNE RÉGIONALE DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF. LE SYMBOLE DISTINGUE LES ÉCHANTILLONNAGES RÉALISÉS EN EAUX SOUTERRAINES (●) DE CEUX RÉALISÉS EN EAUX DE SURFACE (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DÉPEND DE LA CONCENTRATION EN NITRATE.	23
FIGURE 7 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{11}B \text{‰}$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LA CAMPAGNE RÉGIONALE DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF. L'ÉTIQUETTE DONNE LE NOM DE LA STATION D'ÉCHANTILLONNAGE.	24
FIGURE 8 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{11}B \text{‰}$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE EN EAU DE SURFACE DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE SELON LEUR POSITION DANS LE BASSIN HYDROGRAPHIQUE.	26
FIGURE 9 : ÉVOLUTION TEMPORELLE DU DÉBIT MESURÉ À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE SITUÉE À L'EXUTOIRE DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF ET DISTINCTION ENTRE LES CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE EN HAUTES ET BASSES EAUX.....	27
FIGURE 10: ÉVOLUTION MENSUELLE DES CONCENTRATIONS EN NITRATE AU COURS DU TEMPS DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF....	28
FIGURE 11 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{11}B \text{‰}$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE EN HAUTES ET BASSES EAUX. LE SYMBOLE DISTINGUE LES HAUTES EAUX (●) DES BASSES EAUX (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DÉPEND DE LA CONCENTRATION EN NITRATE.....	29
FIGURE 12 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{11}B \text{‰}$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE EN HAUTES ET BASSES EAUX. LE SYMBOLE DISTINGUE LES HAUTES EAUX (●) DES BASSES EAUX (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DÉPEND DE LA CONCENTRATION EN NITRATE ET LA COULEUR DES SYMBOLES DONNE L'ÉTIQUETTE DE L'OUVRAGE.	30
FIGURE 13 : MATRICES DES COMPOSANTS ET GROUPEMENT DES DONNÉES RELATIVES À LA CAMPAGNE RÉGIONALE RÉALISÉE DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	36
FIGURE 14: ANALYSES DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES EN FONCTION DES CLUSTERS DÉFINIS PAR LES SOMS POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	40
FIGURE 15 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{11}B \text{‰}$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE SELON LE CLUSTER DÉFINI PAR LES SOMS.	41
FIGURE 16 : PARALLÈLE ENTRE L'OCCUPATION DU SOL ET LA SIGNATURE DES POINTS ÉCHANTILLONNÉS LORS DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE DE LA BRAUNLAUF.	42
FIGURE 17 : RÉSEAU D'ÉGOUTTAGE À RODT.....	43

FIGURE 18 : RÉSEAU D'ÉGOUTTAGE À SAINT-VITH.....	44
FIGURE 19: POSITION DES STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE PAR RAPPORT À LA LOCALISATION DE L'ENTREPRISE 5N PLUS.	45
FIGURE 20: ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN NITRATE OBSERVÉES À LA STATION D'ÉCHANTILLONNAGE AVAL 5N+.....	47
FIGURE 21 : ÉVOLUTION TEMPORELLE DU DÉBIT MESURÉ À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE SITUÉE À L'EXUTOIRE DU BASSIN DE LA THYLE AVEC REPRÉSENTATION DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE.	48
FIGURE 22 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B \%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LA CAMPAGNE RÉGIONALE DU BASSIN DE LA THYLE. LE SYMBOLE DISTINGUE LES ÉCHANTILLONNAGES RÉALISÉS EN EAUX SOUTERRAINES (●) DE CEUX RÉALISÉS EN EAUX DE SURFACE (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DÉPEND DE LA CONCENTRATION EN NITRATE.	49
FIGURE 23 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B \%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LA CAMPAGNE RÉGIONALE DU BASSIN DE LA THYLE ; L'ÉTIQUETTE DONNE LE NOM DE LA STATION D'ÉCHANTILLONNAGE.	50
FIGURE 24 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B \%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE EN EAU DE SURFACE DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE SELON LEUR POSITION DANS LE BASSIN HYDROGRAPHIQUE.	52
FIGURE 25 : ÉVOLUTION TEMPORELLE DU DÉBIT MESURÉ À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE SITUÉE À L'EXUTOIRE DU BASSIN DE LA THYLE ET DISTINCTION ENTRE LES CAMPAGNES D'ÉCHANTILLONNAGE EN HAUTES ET BASSES EAUX.....	53
FIGURE 26 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B \%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE EN HAUTES ET BASSES EAUX. LE SYMBOLE DISTINGUE LES HAUTES-EAUX (●) DES BASSES-EAUX (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DÉPEND DE LA CONCENTRATION EN NITRATE.....	54
FIGURE 27 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B \%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE EN HAUTES ET BASSES EAUX. LE SYMBOLE DISTINGUE LES HAUTES-EAUX (●) DES BASSES-EAUX (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DES SYMBOLES DONNE L'ÉTIQUETTE DE L'OUVRAGE.	55
FIGURE 28 : MATRICES DES COMPOSANTS ET GROUPEMENT DES DONNÉES RELATIVES À LA CAMPAGNE RÉGIONALE RÉALISÉE DANS LE BASSIN DE LA THYLE.	63
FIGURE 29: EXAMENS DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES EN FONCTION DES CLUSTERS DÉFINIS PAR LES SOMS POUR LE BASSIN DE LA THYLE.	67
FIGURE 30: RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B \%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE SELON LE CLUSTER DÉFINI PAR LES SOMS.	68
FIGURE 31: PARALLÈLE ENTRE L'OCCUPATION DU SOL ET LA SIGNATURE DES POINTS ÉCHANTILLONNÉS LORS DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE DE LA THYLE.	69
FIGURE 32: RÉGIME D'ASSAINISSEMENT DANS LE BASSIN DE LA THYLE.	69
FIGURE 33: LOCALISATION DES STATIONS D'ÉPURATIONS PUBLIQUES PRÉSENTES DANS LE BASSIN DE LA THYLE.....	71
FIGURE 34: LOCALISATION DU RÉSEAU DE MONITORING MIS EN PLACE DANS LE CADRE DU TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDE AU SUJET DU BASSIN DE LA THYLE (BODARD, 2022, MODIFIÉ.).....	72
FIGURE 35: DIAGRAMME DE PIPER PRÉSENTANT LA RESSEMBLANCE DES FACIÈS HYDROCHIMIQUES ENTRE LES EAUX DE SURFACE ÉCHANTILLONNÉES AU NORD DU BASSIN DE LA THYLE ET LES SABLES DU BRUXELLIEN (BODARD, 2022).	73
FIGURE 36: RÉSEAU DE MONITORING FINAL POUR LE MASSIF DE LA CROIX-SCAILLE.	75
FIGURE 37 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B \%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LA CAMPAGNE RÉGIONALE DU MASSIF DE LA CROIX-SCAILLE. LE SYMBOLE DISTINGUE	

LES ÉCHANTILLONNAGES RÉALISÉS EN EAUX SOUTERRAINES (●) DE CEUX RÉALISÉS EN EAUX DE SURFACE (Δ) TANDIS QUE LA COULEUR DÉPEND DE LA CONCENTRATION EN NITRATE.	76
FIGURE 38 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B\%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LA CAMPAGNE RÉGIONALE DU MASSIF DE LA CROIX-SCAILLE. L'ÉTIQUETTE DONNE LE NOM DE LA STATION D'ÉCHANTILLONNAGE.	77
FIGURE 39 : RAPPORTS ISOTOPIQUES PRÉSENTÉS SOUS LA FORME DE GRAPHES BINAIRES ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{11}B\%$) ET ($\delta^{15}N - NO_3\%$; $\delta^{18}O - NO_3$) RÉALISÉS POUR LES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE EN EAU DE SURFACE DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE SELON LEUR POSITION DANS LE BASSIN HYDROGRAPHIQUE.	78
FIGURE 40: RÉSEAU DE MESURE ÉTABLI POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	84
FIGURE 41: RÉSEAU DE MESURE ÉTABLI POUR LE BASSIN DE LA THYLE.....	84
FIGURE 42: LOCALISATION DES STATIONS MÉTÉOROLOGIQUES ET LIMNIMÉTRIQUES AINSI QUE DES SOUS-BASSINS ASSOCIÉS POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	88
FIGURE 43: ÉVOLUTION DES PRÉCIPITATIONS ET DES TEMPÉRATURES MOYENNES JOURNALIÈRES MESURÉES À LA STATION MÉTÉOROLOGIQUE EMMELS DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	89
FIGURE 44: ÉVOLUTION MENSUELLE DES PRÉCIPITATIONS, DE L'ETP, DE L'ETR ET DE L'EAU UTILE À PARTIR DE JANVIER 2019 JUSQU'À JANVIER 2022 POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	90
FIGURE 45: HYDROGRAMME DE LA BRAUNLAUF À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE ET À NEUBRÜCK.....	91
FIGURE 46: DISPOSITION DES CAPTAGES UTILISÉS POUR L'ALIMENTATION DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF SELON LA LOCALISATION DES DIFFÉRENTS BASSINS HYDROGÉOLOGIQUE VOISINS.....	93
FIGURE 47: PÉRIODES DE RÉCESSION CONSIDÉRÉES POUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE RÉCESSION ; (A) STATION LIMNIMÉTRIQUE ; (B) NEUBRÜCK.....	94
FIGURE 48: COMPARAISON DES DÉBITS TOTAUX ET DES DÉBITS DE BASE DÉFINIS POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF ; (A) STATION LIMNIMÉTRIQUE ; (B) NEUBRÜCK.....	95
FIGURE 49: REPRÉSENTATION DE L'ÉVOLUTION DES DÉBITS MESURÉS AU COURS DE L'ANNÉE HYDROGÉOLOGIQUE CONSIDÉRÉE POUR LE CALCUL DE BILAN DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	96
FIGURE 50: LOCALISATION DES STATIONS MÉTÉOROLOGIQUES ET LIMNIMÉTRIQUES AINSI QUE DES SOUS-BASSINS ASSOCIÉS POUR LE BASSIN DE LA THYLE.....	99
FIGURE 51: ÉVOLUTION DES PRÉCIPITATIONS ET DES TEMPÉRATURES MOYENNES JOURNALIÈRES MESURÉES À LA STATION MÉTÉOROLOGIQUE BAISY DANS LE BASSIN DE LA THYLE.....	100
FIGURE 52: ÉVOLUTION MENSUELLE DES PRÉCIPITATIONS, DE L'ETP, DE L'ETR ET DE L'EAU UTILE À PARTIR DE JANVIER 2019 JUSQU'À JANVIER 2022 POUR LE BASSIN DE LA THYLE.....	101
FIGURE 53: HYDROGRAMME DE LA THYLE À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE SUZERYL ET À GENTISSART.....	102
FIGURE 54: DISPOSITION DES CAPTAGES PRÉSENTS DANS LE BASSIN DE LA THYLE ET LOCALISATION DES DIFFÉRENTS BASSINS HYDROGÉOLOGIQUE VOISINS.....	103
FIGURE 55: PÉRIODES DE RÉCESSION CONSIDÉRÉES POUR LE CALCUL DES COEFFICIENTS DE RÉCESSION ; (A) STATION LIMNIMÉTRIQUE SUZERYL ; (B) GENTISSART.....	106
FIGURE 56: COMPARAISON DES DÉBITS TOTAUX ET DES DÉBITS DE BASE DÉFINIS POUR LE BASSIN DE LA THYLE ; (A) STATION LIMNIMÉTRIQUE SUZERYL ; (B) GENTISSART.....	107
FIGURE 57:REPRÉSENTATION DE L'ÉVOLUTION DES DÉBITS MESURÉS AU COURS DE L'ANNÉE HYDROGÉOLOGIQUE CONSIDÉRÉE POUR LE CALCUL DE BILAN DU BASSIN DE LA THYLE.....	108
FIGURE 58 : REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES DIFFÉRENTES COMPOSANTES DE FLUX D'EAU TENUES EN COMPTE LORS DE L'ÉTABLISSEMENT DU CALCUL DES INDICATEURS (BODARD, 2022).....	111

FIGURE 59 : REPRÉSENTATION DES RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTES COMPOSANTES DU CYCLE DE L'EAU (ADAPTATION DE BRIERS ET AL., 2016C).....	112
FIGURE 60: MATRICE DE CORRÉLATION SUR BASE DE L'HYDROCHIMIE DES ÉCHANTILLONNAGES ISSUS DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	120
FIGURE 61: MATRICE DE CORRÉLATION SUR BASE DE L'HYDROCHIMIE DES ÉCHANTILLONNAGES ISSUS DU BASSIN DE LA THYLE	121
FIGURE 62: FICHE SIGNALÉTIQUE DE LA STATION LIMNIMÉTRIQUE DU RÉSEAU AQUALIM PRÉSENTE DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	126
FIGURE 63: FICHE SIGNALÉTIQUE DE LA STATION LIMNIMÉTRIQUE DU RÉSEAU AQUALIM PRÉSENTE DANS LE BASSIN DE LA THYLE.	127
FIGURE 64: ÉVOLUTION TEMPORELLE DES DÉBITS MESURÉS À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE DE LA BRAUNLAUF.....	128
FIGURE 65: ÉVOLUTION TEMPORELLE DES DÉBITS MESURÉS À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE DE LA THYLE.....	128
FIGURE 66: RÉGRESSION LINÉAIRE ENTRE LES DÉBITS MESURÉS À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE ET CEUX CALCULÉS À NEUBRÜCK DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	129
FIGURE 67: COURBE DE TARAGE POUR LE POINT NEUBRÜCK SITUÉ DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	130
FIGURE 68: COURBE DE TARAGE POUR LE POINT GENTISSART SITUÉ DANS LE BASSIN DE LA THYLE.	131

TABLEAU 1 : SYNTHÈSE DE LA BASE DE DONNÉES RELATIVE AUX ANALYSES ISOTOPIQUES AINSI QU'ÀUX DIFFÉRENTS TYPES DE SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES.	11
TABLEAU 2 : LISTE DES DIFFÉRENTS TYPES DE SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES RÉPERTORIÉES DANS LES ANALYSES (UTILITÉ DES SUBSTANCES PHARMACEUTIQUES DÉFINIES SELON LA BASE DE DONNÉES DE L'UNIVERSITÉ DU HERTFORDSHIRE, 2006).	18
TABLEAU 3 : STATISTIQUES DESCRIPTIVES GLOBALES RELATIVES AUX DIFFÉRENTS TYPES DE SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES.	20
TABLEAU 4 : CONCENTRATIONS EN NITRATE ET BORE DES STATIONS ÉCHANTILLONNÉES LORS DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE DE LA BRAUNLAUF.	25
TABLEAU 5 : CONCENTRATIONS EN NITRATE MESURÉES EN SEPTEMBRE ET FÉVRIER 2021 DANS LES EAUX DE SURFACE DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	28
TABLEAU 6: LISTE DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES RÉPERTORIÉES DANS LES EAUX DE SURFACE ET LES EAUX SOUTERRAINES DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF (VERT : DOMAINE AGRICOLE ; JAUNE : HORMONE ; GRIS : "LIFESTYLE" ; ROUGE : DOMAINE DE LA SANTÉ HUMAINE).....	31
TABLEAU 7 : DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES OBSERVÉES DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF....	34
TABLEAU 8 : DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES AGRICOLES OBSERVÉES DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	35
TABLEAU 9 : DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES « LIFESTYLE » OBSERVÉES DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	36
TABLEAU 10 : CLUSTERS DÉFINIS PAR LES SOMS POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	37
TABLEAU 11 : CARACTÉRISTIQUE PAR PARAMÈTRES DE CHAQUE GROUPE DÉLIMITÉ PAR LA MÉTHODE SOMS POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	38
TABLEAU 12 : ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE DU BASSIN DE LA THYLE.....	46
TABLEAU 13 : CONCENTRATIONS EN NITRATE ET BORE DES STATIONS ÉCHANTILLONNÉES LORS DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE DE LA THYLE.	51
TABLEAU 14 : CONCENTRATIONS EN NITRATE MESURÉES EN FÉVRIER ET JUIN 2021 DANS LES EAUX DE SURFACE DU BASSIN DE LA THYLE	53
TABLEAU 15 : LISTE DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES RÉPERTORIÉES DANS LES EAUX DE SURFACE ET LES EAUX SOUTERRAINES DU BASSIN DE LA THYLE (VERT : DOMAINE AGRICOLE ; JAUNE : HORMONE ; GRIS : "LIFESTYLE" ; ROUGE : DOMAINE DE LA SANTÉ HUMAINE).	56
TABLEAU 16 : DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES OBSERVÉES DANS LE BASSIN DE LA THYLE.....	59
TABLEAU 17 : DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES AGRICOLES OBSERVÉES DANS LE BASSIN DE LA THYLE.....	61
TABLEAU 18 : DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES « LIFESTYLE » OBSERVÉES DANS LE BASSIN DE LA THYLE.	62
TABLEAU 19 : CLUSTERS DÉFINIS PAR LES SOMS POUR LE BASSIN DE LA THYLE.....	64
TABLEAU 20 : CARACTÉRISTIQUE PAR PARAMÈTRES DE CHAQUE GROUPE DÉLIMITÉ PAR LA MÉTHODE SOMS POUR LE BASSIN DE LA THYLE.	64
TABLEAU 21 : CONCENTRATIONS EN NITRATE ET BORE DES STATIONS ÉCHANTILLONNÉES LORS DE LA CAMPAGNE RÉGIONALE DU MASSIF DE LA CROIX-SCAILLE.....	77
TABLEAU 22 : LISTE DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES RÉPERTORIÉES DANS LES EAUX DE SURFACE DU MASSIF DE LA CROIX-SCAILLE (VERT : DOMAINE AGRICOLE ; JAUNE : HORMONE ; GRIS : "LIFESTYLE" ; ROUGE : DOMAINE DE LA SANTÉ HUMAINE). LE NOMBRE DE DÉTECTION DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES, LEURS CONCENTRATIONS MINIMALES, MAXIMALES, MÉDIANES ET MOYENNES SONT INDIQUÉES.	79
TABLEAU 23: DÉTAIL DES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES, AGRICOLES ET DE TYPE « LIFESTYLE » OBSERVÉES DANS LE MASSIF DE LA CROIX-SCAILLE.	80

TABLEAU 24: SYNTHÈSE DES DÉBITS IMPORTÉS ET DISTRIBUÉS DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.....	92
TABLEAU 25: CALCUL DU COEFFICIENT DE TARISSEMENT POUR LA STATION LIMNIMÉTRIQUE ET LA STATION DE JAUGEAGE NEUBRÜCK DANS LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	93
TABLEAU 26 : BILANS HYDROGÉOLOGIQUES ANNUELS CALCULÉS POUR LE BASSIN DE LA BRAUNLAUF AMONT ET LE BASSIN TOTAL.....	96
TABLEAU 27: BILAN HYDROGÉOLOGIQUE MENSUEL CALCULÉ POUR LE BASSIN TOTAL DE LA BRAUNLAUF.....	98
TABLEAU 28: BILAN HYDROGÉOLOGIQUE MENSUEL POUR LA PARTIE AMONT DU BASSIN DE LA BRAUNLAUF.	98
TABLEAU 29: VOLUMES D'EAU POMPÉS POUR L'ALIMENTATION DES RÉSERVOIRS JUSTICE.....	103
TABLEAU 30: VOLUMES D'EAU POMPÉS POUR L'ALIMENTATION DU CHÂTEAU D'EAU DE SART-DAMES-AVELINES.	103
TABLEAU 31: RÉPARTITION DES VOLUMES D'ALIMENTATION DES RÉSERVOIRS JUSTICE EN FONCTION DU NOMBRE D'HABITANTS DES VILLAGES DESSERVIS (LES CASES VERTES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS DANS LE SOUS-BASSIN DE LA STATION LIMNIMÉTRIQUE TANDIS QUE LES CASES ROUGES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS HORS DU SOUS-BASSIN).....	104
TABLEAU 32: RÉPARTITION DES VOLUMES D'ALIMENTATION DU CHÂTEAU D'EAU DE SART-DAMES-AVELINES EN FONCTION DU NOMBRE D'HABITANTS DES VILLAGES DESSERVIS (LES CASES VERTES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS DANS LE SOUS-BASSIN DE LA STATION LIMNIMÉTRIQUE TANDIS QUE LES CASES ROUGES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS HORS DU SOUS-BASSIN).	104
TABLEAU 33: RÉPARTITION DES VOLUMES D'ALIMENTATION DES RÉSERVOIRS JUSTICE EN FONCTION DU NOMBRE D'HABITANTS DES VILLAGES DESSERVIS (LES CASES VERTES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS DANS LE SOUS-BASSIN DE LA STATION DE JAUGEAGE GENTISSART TANDIS QUE LES CASES ROUGES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS HORS DU SOUS-BASSIN).....	105
TABLEAU 34: RÉPARTITION DES VOLUMES D'ALIMENTATION DU CHÂTEAU D'EAU DE SART-DAMES-AVELINES EN FONCTION DU NOMBRE D'HABITANTS DES VILLAGES DESSERVIS (LES CASES VERTES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS DANS LE SOUS-BASSIN DE LA STATION DE JAUGEAGE GENTISSART TANDIS QUE LES CASES ROUGES REPRÉSENTENT LES VILLAGES SITUÉS HORS DU SOUS-BASSIN).	105
TABLEAU 35: CALCUL DU COEFFICIENT DE TARISSEMENT POUR LA STATION LIMNIMÉTRIQUE ET LA STATION DE JAUGEAGE GENTISSART DANS LE BASSIN DE LA THYLE.....	106
TABLEAU 36: BILANS HYDROGÉOLOGIQUES ANNUELS CALCULÉS POUR LE BASSIN DE LA THYLE.	108
TABLEAU 37: BILAN HYDROGÉOLOGIQUE MENSUEL CALCULÉ À LA STATION LIMNIMÉTRIQUE SUZERYL DANS LE BASSIN DE LA THYLE.	109
TABLEAU 38: BILAN HYDROGÉOLOGIQUE MENSUEL CALCULÉ À LA STATION DE JAUGEAGE GENTISSART DANS LE BASSIN DE LA THYLE.	109
TABLEAU 39 : LISTE DES INDICATEURS DÉVELOPPÉS DANS LE CADRE DE CE DÉLIVRABLE (ADAPTATION DE BRIERS ET AL., 2016b). ...	112
TABLEAU 40 : CALCUL DES TERMES NÉCESSAIRES AU CALCUL DES INDICATEURS POUR LES BASSINS DE LA BRAUNLAUF ET DE LA THYLE.	113
TABLEAU 41 : CALCUL DES INDICATEURS POUR LES BASSINS DE LA BRAUNLAUF, DE LA THYLE ET DU TRIFFOY.....	114
TABLEAU 42: DÉTAILS DES CALCULS JOURNALIERS DE L'ETR, DU RFU, DU Δ RFU ET DE L'EU POUR LE MOIS DE JANVIERS 2019 (BRAUNLAUF).....	122
TABLEAU 43: DÉTAILS DES CALCULS JOURNALIERS DE L'ETR, DU RFU, DU Δ RFU ET DE L'EU POUR LE MOIS DE JANVIERS 2019 (THYLE).	123
TABLEAU 44: DÉTAILS DES CALCULS MENSUELS DE L'ETR, DU RFU, DU Δ RFU ET DE L'EAU UTILE DE JANVIER 2019 À JANVIER 2022 (BRAUNLAUF).....	124
TABLEAU 45: DÉTAILS DES CALCULS MENSUELS DE L'ETR, DU RFU, DU Δ RFU ET DE L'EAU UTILE DE JANVIER 2019 À JANVIER 2022 (THYLE).....	125
TABLEAU 46: ESTIMATION DES DÉBITS IMPORTÉS PAR LE SWDE EN FONCTION DU NOMBRE D'HABITANTS PAR VILLAGE (STATBEL, 2022).	130

I. Introduction

La convention ESU-ESO 2 fait suite à la première du même nom, ESU-ESO 1 (2013-2017), dont le but était de comprendre et de quantifier les échanges d'eau et de solutés entre les nappes d'eau souterraine (ESO) et les eaux de surface (ESU) dans des bassins de type « calcaires du Carbonifère ». L'objectif de la deuxième convention est de tirer profit des enseignements de la première afin de cibler les éléments nécessaires à la caractérisation des interactions ESU-ESO dans de nouveaux contextes géologiques, en particulier des bassins plus ruisselants. Le travail se focalise essentiellement sur la mise en place d'un réseau de suivi permettant :

- Sur le plan quantitatif, de réaliser des bilans hydrogéologiques à l'échelle du bassin versant et du cours d'eau avec pour buts de quantifier les échanges « nappe-rivière » et d'appliquer (adapter si nécessaire) les indicateurs ainsi que la typologie des bassins développés lors de la première convention ;
- Sur le plan qualitatif, d'affiner le travail d'identification des différentes sources de nitrate (agricole, urbaine, ...) et de caractériser la dynamique du nitrate dans le système « nappe-rivière ».

Le livrable D01 a permis de lister les bassins versants envisageables pour mener les travaux de la convention et de justifier la sélection finalement opérée : bassins de la Thyle, de la Braunlauf et massif de la Croix-Scaille. Sur cette base, le livrable D02 a décrit, pour chaque bassin, la proposition finale du réseau de monitoring ainsi que les résultats des suivis quantitatifs et qualitatifs.

D'un point de vue de la chimie, le livrable D03 synthétise les interprétations des analyses isotopiques ainsi que celles des substances médicamenteuses, produits « lifestyle » et certains pesticides¹. Le développement de graphes binaires de types ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{11}\text{B}$) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) permet de définir une première hypothèse quant à l'origine supposée de la contamination observée des eaux souterraines et des eaux de surface. Ensuite, les analyses des différents types de substances médicamenteuses sont décrites et permettent de mettre en évidence les échantillons contaminés par les eaux usées, les rejets agricoles, ... pour ainsi confirmer/infirmes les hypothèses réalisées sur base des analyses isotopiques. Une approche multivariée basée sur la méthode des matrices auto-organisantes (SOMs - Self Organizing Maps) permettra de grouper des échantillons avec des signatures semblables. Finalement, les sources de nitrate sont discutées en confrontant à la fois les analyses isotopiques, les différentes substances médicamenteuses et l'approche multivariée. Les différents groupements sont représentés spatialement afin de vérifier qu'ils sont bien en accord avec l'occupation du sol.

D'un point de vue quantitatif, des bilans hydrogéologiques sont réalisés à l'échelle des sous-bassins versants pour les bassins de la Braunlauf et de la Thyle. Ces bilans sont calculés pour les points ayant fait l'objet de mesures de jaugeage lors des campagnes d'échantillonnage : les points *Station Limni* et *Neubrück* pour le bassin de la Braunlauf et les points *Station Limni* et *Gentissart* pour le bassin de la Thyle. Sur base des résultats des bilans, des indicateurs sont définis, calculés et interprétés.

¹ Par souci de concision, nous utiliserons par la suite le terme « substances médicamenteuses » en lieu et place de l'expression complète « substances médicamenteuses, lifestyle et certains pesticides. On mentionnera les substances spécifiquement par leur nom quand ça s'avérera nécessaire.

II. Interprétations chimiques basées sur les analyses isotopiques et les concentrations en substances médicamenteuses soutenues par une approche multivariée.

2.1. Présentation des méthodes utilisées et comparaison générale entre les signatures des trois bassins

Cette section a pour but de présenter les résultats des campagnes portant sur les analyses isotopiques et les substances pharmaceutiques réalisées dans le cadre de cette convention.

Dans un premier temps, après un rappel théorique concernant les principes de base de l'approche isotopique appliquée au nitrate, les interprétations des analyses isotopiques sont présentées bassin par bassin afin de fournir une vision globale des différentes signatures.

Ensuite, l'ensemble des substances médicamenteuses sont réparties en différents groupes selon leur usage. Les statistiques descriptives générales relatives aux différentes substances médicamenteuses sont présentées bassin par bassin en vue de permettre une comparaison entre ces derniers.

Enfin, l'approche par les statistiques multivariées est abordée.

2.1.1. Description des données collectées

L'inventaire des données collectées dans le cadre des campagnes d'échantillonnages est présenté de manière synthétique bassin par bassin (Tableau 1).

BASSIN	ISOTOPES BORE	ISOTOPES NITRATE	SUBSTANCES MÉDICAMENTEUSES
BRAUNLAUF	28 échantillonnages Campagne ESU-ESO (septembre 2021) + ESU (février 2021)	28 échantillonnages Campagne ESU-ESO (septembre 2021) + ESU (février 2021)	18 échantillonnages Campagne ESU-ESO (septembre 2021) – PL3 – DR2 Rodt
THYLE	37 échantillonnages Campagne ESU-ESO (juin 2021) + ESU (février 2021) - Fosty	37 échantillonnages Campagne ESU-ESO (juin 2021) + ESU (février 2021) - Fosty	21 échantillonnages Campagne ESU-ESO (juin 2021)
CROIX-SCAILLE	15 échantillonnages Campagne ESU-ESO (juillet 2021) – PZ5	15 échantillonnages Campagne ESU-ESO (juillet 2021) – PZ5	5 échantillonnages CS2 + CS3 + CS5 + CS9 + CS11

Tableau 1 : Synthèse de la base de données relative aux analyses isotopiques ainsi qu'aux différents types de substances médicamenteuses.

Pour le bassin de la **Braunlauf**, 28 données isotopiques sont considérées. Parmi elles, 20 stations ESU-ESO échantillonnées lors de la campagne régionale réalisée en septembre 2021 ainsi que 8 stations ESU échantillonnées lors d'une campagne mensuelle en février 2021. Les analyses des différentes substances médicamenteuses ont été réalisées pour les stations échantillonnées lors de la campagne régionale. Les stations d'échantillonnage des eaux souterraines *PL3* et *DR2 Rodt* n'ont pas fait l'objet d'analyse de substances médicamenteuses.

Pour le bassin de la **Thyle**, 37 données isotopiques sont considérées. Parmi elles, 27 stations ESU-ESO échantillonnées lors de la campagne régionale réalisée en juin 2021 ainsi que 10 stations ESU échantillonnées lors d'une campagne mensuelle en février 2021. La station d'échantillonnage des eaux souterraines *Fosty* n'a pas fait l'objet d'analyses isotopiques. Les analyses des différentes substances médicamenteuses ont été réalisées pour les stations échantillonnées lors de la campagne régionale.

Pour le massif de la **Croix-Scaille**, 15 données isotopiques sont considérées. Elles correspondent aux stations ESU-ESO échantillonnées lors de la campagne régionale réalisée en juillet 2021. Les analyses de substances médicamenteuses ont été réalisées pour cinq stations d'échantillonnage : CS2, CS3, CS5, CS9 et CS11.

2.1.2. Détermination de l'origine du nitrate

Dans le cadre de cette convention, des investigations isotopiques sont menées en complément des analyses hydrochimiques dans le but de déterminer l'origine des sources de nitrate. Ces investigations se basent sur l'analyse des rapports des isotopes stables du nitrate ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ et $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) et du bore ($\delta^{11}\text{B}$).

Le nitrate est un composé azoté qui peut être naturellement présent dans le sol mais qui résulte le plus souvent d'activités anthropiques exercées à la surface du sol (Fenech *et al.*, 2012). Par exemple, l'utilisation d'engrais dans le domaine agricole est vectrice d'un flux important de nitrate vers le milieu naturel. La présence de nitrate dans les eaux peut également être liée aux rejets d'eaux usées domestiques et/ou industrielles. En effet, sous certaines conditions, des processus biochimiques² modifient les composés azotés présents dans ces eaux usées pour finalement les transformer en nitrate (Neufcourt, 2018). La teneur en nitrate d'origine urbaine dans le milieu naturel dépend du tissu urbain, du mode d'assainissement et collecte des eaux, ...

Les isotopes stables de l'azote et de l'oxygène dans le nitrate mais également celui du bore permettent de déterminer l'origine du nitrate dans son milieu (Xue *et al.*, 2009 ; Neufcourt, 2018). Cependant, l'étude isotopique n'est pas toujours suffisante car elle ne permet pas de discriminer complètement l'ensemble des sources de nitrate. C'est pourquoi les substances médicamenteuses sont utilisées car leur présence dans l'eau est intimement liée à leur utilisation dans différents domaines : l'agriculture, la santé et la vie quotidienne. Ces substances médicamenteuses peuvent donc être utilisées comme « traceurs » des activités humaines dans le but de différencier la part de nitrate provenant de l'agriculture de celle provenant des eaux usées (Neufcourt, 2018).

Pour mieux distinguer les sources de nitrate, il est également envisageable de combiner les analyses de concentrations en bore [$\mu\text{g/L}$] et nitrate [mg/L] (Widory *et al.*, 2004). Des concentrations élevées en nitrate³ combinées à des concentrations moyennes en bore ($\sim 40 \mu\text{g/L}$) indiquent généralement la présence de fumures animales. De faibles concentrations en nitrate et en bore témoignent plutôt d'une eau non contaminée. Les eaux usées présentent par contre généralement des concentrations élevées en bore (suite à l'utilisation de produits de lessives, de détachant, ...) tandis que les concentrations en nitrate y sont plus faibles.

² Fixation de l'azote atmosphérique par certaines bactéries, l'ammonification, la dénitrification, ...

³ De l'ordre de 150 – 400 mg/L

2.1.2.1. Principes de base des approches isotopiques appliquées au nitrate

En théorie, les rapports des isotopes stables du nitrate permettent de distinguer les apports liés aux effluents urbains ainsi qu'à la présence d'engrais et/ou de litière organique (Widory *et al.*, 2004 ; Mariotti, 1984 ; Panno *et al.*, 2001 ; Briers *et al.*, 2016). Ces rapports isotopiques mettent également en évidence les processus de dénitrification et d'ammonification. Cependant, la signature de l'azote n'étant pas conservative, il est possible que la signature isotopique des composés azotés évolue sous l'effet de diverses réactions physiques, chimiques et/ou biologiques (phénomène de fractionnement isotopique) affectant le cycle de l'azote (Vogel *et al.*, 1981 ; Böttcher *et al.*, 1990 ; Pauwels *et al.*, 2000 ; Briers *et al.*, 2016).

Exemples illustrant le processus de fractionnement isotopique:

Le processus de nitrification de l'azote organique dans le sol comporte une étape au cours de laquelle de l'ammoniaque (ions NH_4^+) est généré. L'ammoniaque étant un composé relativement volatil, les isotopes légers du carbone (i.e le $\delta^{14}\text{N}$) passent les premiers en phase gazeuse provoquant ainsi un enrichissement en $\delta^{15}\text{N}$ dans le sol (Robinson 2001).

Lors du processus de dénitrification, en condition anaérobie, les bactéries consomment préférentiellement les molécules de nitrate comportant les isotopes les plus légers ce qui conduit à une nouvelle évolution de la signature isotopique.

À elle seule, l'approche isotopique du nitrate ne suffit pas à établir de manière univoque l'origine du nitrate dans l'eau. C'est pourquoi le bore et ses isotopes stables sont utilisés car ils permettent de mettre en évidence de manière plus contrastée les différentes sources d'apports de nitrate, qu'elles soient naturelles ou anthropiques.

Le bore présente une signature plus conservative que celle du nitrate. Parmi ses deux isotopes stables (^{10}B et ^{11}B) le ^{11}B se trouve de préférence en phase aqueuse sous la forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})^-$ tandis que le ^{10}B se trouve principalement en phase solide sous la forme $\text{B}(\text{OH})_4$, dans les argiles.

Les différentes origines du nitrate dans l'eau sont établies selon des valeurs isotopiques de référence issues de la littérature (Figure 1). Ces valeurs sont indicatives et approximatives. La droite oblique indiquée dans le graphe indique de quelle manière la signature isotopique devrait évoluer (vers la droite et le haut) sous l'influence d'un processus de dénitrification.

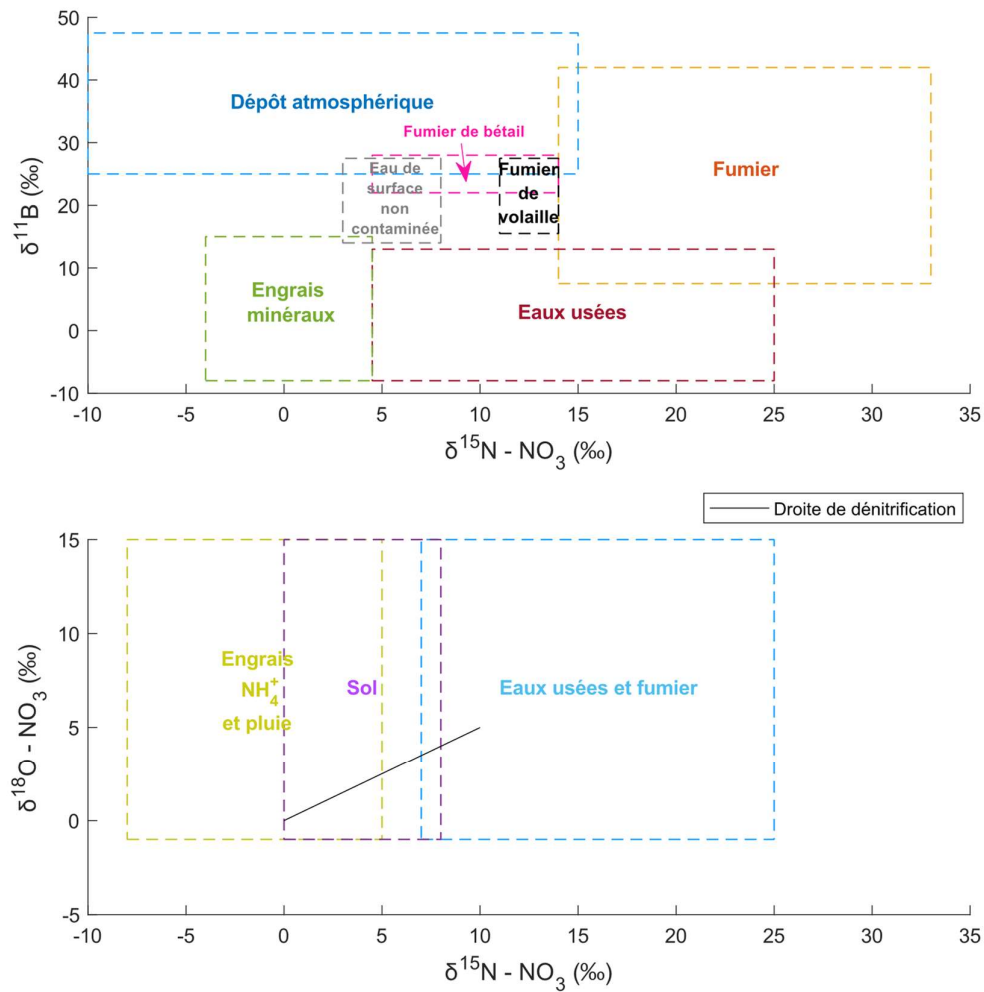


Figure 1 : Délimitations des zones d'origine de l'eau sur base des rapports isotopiques du $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$, du $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ et du bore $\delta^{11}\text{B}$ (modifié d'après Clark et al.1997 ; Accoe et al, 2008, Sebilo, 2003 et Nikolenko et al, 2018).

La présentation des résultats isotopiques bassin par bassin permet d'observer les tendances de signature isotopique (Figure 2). La position des données sur des graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{11}\text{B}$) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) par rapport aux délimitations des boxes permet de déterminer de manière indicative l'origine des sources de nitrate. Le symbole donne le type d'échantillon (● pour les eaux souterraines, Δ pour les eaux de surface) ; la couleur donne la concentration en nitrate classée selon les normes de potabilité.

Les ouvrages échantillonnés dans le massif de la Croix-Scaille présentent des concentrations en nitrate nettement inférieures à ceux des deux autres bassins. La signature isotopique est également plus naturelle dans le massif de la Croix-Scaille. Concernant le bassin de la Thyle, les concentrations en nitrate dépassent parfois les 50 mg/L et la signature isotopique est plutôt de type rejet d'eaux usées. Pour le bassin de la Braunlauf, les concentrations en nitrate sont plus faibles que celles observées dans le bassin de la Thyle et la signature isotopique est plutôt de type agricole. Chaque graphe sera rediscuté de manière plus détaillée lors des présentations des résultats par bassin dans les sections suivantes.

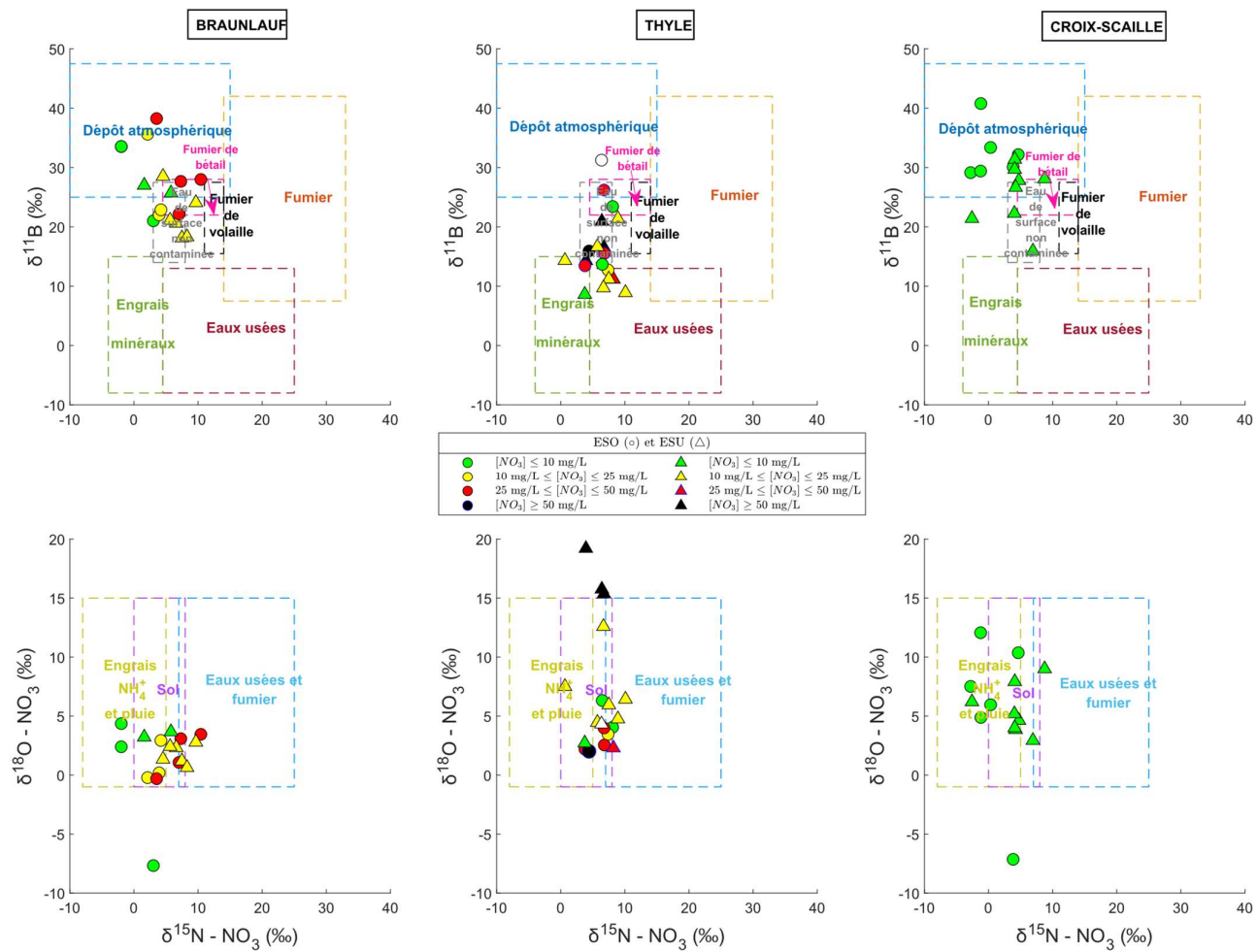


Figure 2: Comparaison des analyses isotopiques effectuées pour chaque bassin. Le symbole distingue les échantillonnages réalisés en eaux souterraines (●) de ceux réalisés en eaux de surface (△) tandis que la couleur dépend de la concentration en nitrate classée selon les normes de potabilité.

2.1.2.2. *Intérêt de l'utilisation de substances médicamenteuses, lifestyle et certains pesticides.*

Les substances médicamenteuses peuvent être utilisées comme des marqueurs d'eaux usées et de rejets agricoles tant dans les eaux de surface que les eaux souterraines (Lapworth et al., 2012 ; Muller et al., 2012 ; Lim et al., 2017). Les analyses ont été réalisées par le laboratoire de la SWDE à Fleurus.

La présence de substances médicamenteuses dans l'environnement s'explique de différentes manières (Figure 3) :

- Les rejets lors des procédés industriels de fabrication des substances médicamenteuses (source de contamination mineure) ;
- Les rejets directs des médicaments non utilisés via les déchets ménagers ou via les réseaux d'assainissement (source de contamination non négligeable) ;
- Les rejets par excrétion suite à leur utilisation par les patients (source principale de contamination) ;
- Les rejets d'élevages d'animaux.

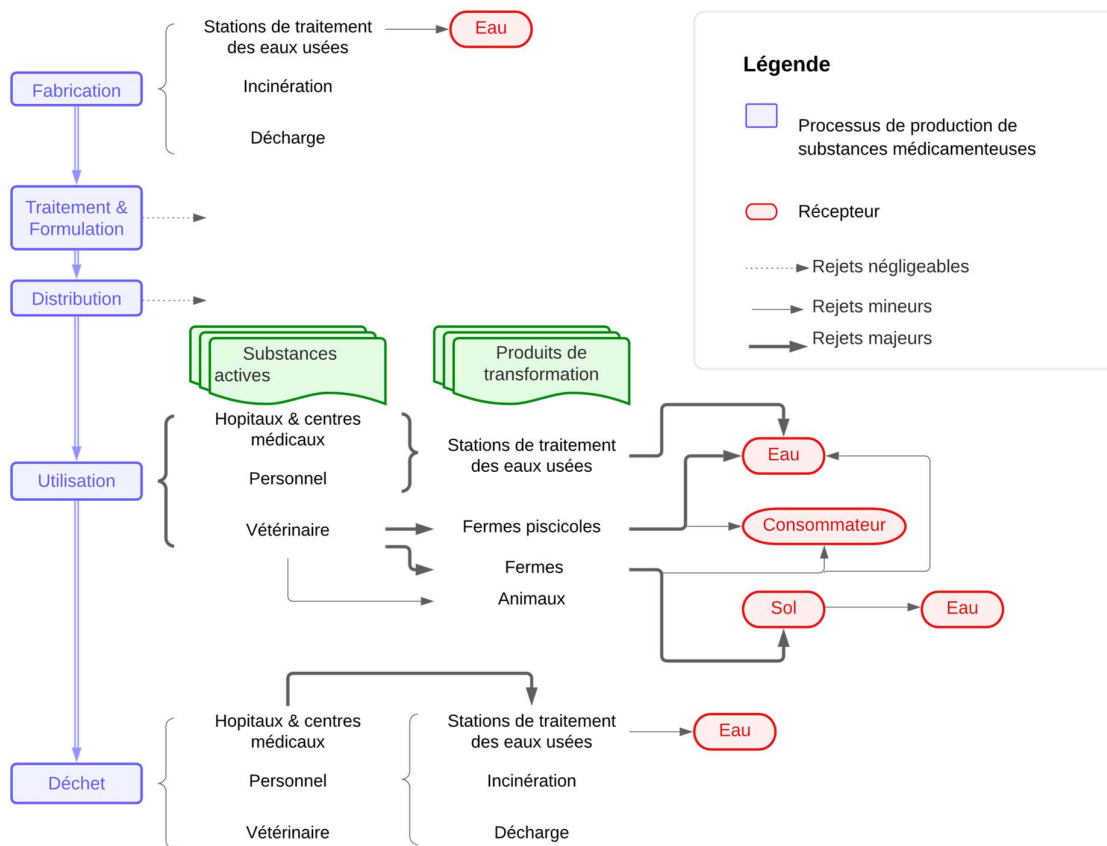


Figure 3 : Voies de contamination de l'environnement par les médicaments (adapté de INERIS, 2011 d'après Ayscough et al., 2002).

Les sources d'émission de ces substances médicamenteuses peuvent être ponctuelles ou diffuses. Les sources ponctuelles sont notamment liées à des effluents industriels (rejets d'usines, de structures hospitalières, ...) ou urbains (réseau d'égouttage, fosses septiques, ...) mais également aux rejets des stations d'épuration et des décharges. Ces sources donnent lieu à des concentrations en polluants élevées mais localisées. L'origine des sources diffuses est plus difficilement vérifiable car elles donnent

lieu à des concentrations plus faibles couvrant de plus larges étendues. Néanmoins, ces sources sont généralement liées à du ruissellement ainsi qu'à l'utilisation d'engrais sur de vastes surfaces agricoles (Li, 2014 ; Sui *et al.*, 2015 ; INERIS, 2011).

À partir des différentes sources d'émission, les différents types de substances médicamenteuses transitent jusqu'aux eaux de surface par les effluents d'eaux usées mais également par lessivage et ruissellement. Par infiltration, elles atteignent les eaux souterraines dont la vulnérabilité varie selon la profondeur de la nappe et la nature des sols sous-jacents. Les mécanismes de transfert entre la source d'émission (*i.e* les activités exercées à la surface du sol) et la présence d'éléments dans les eaux de surface ainsi que les eaux souterraines sont variés (Figure 4).

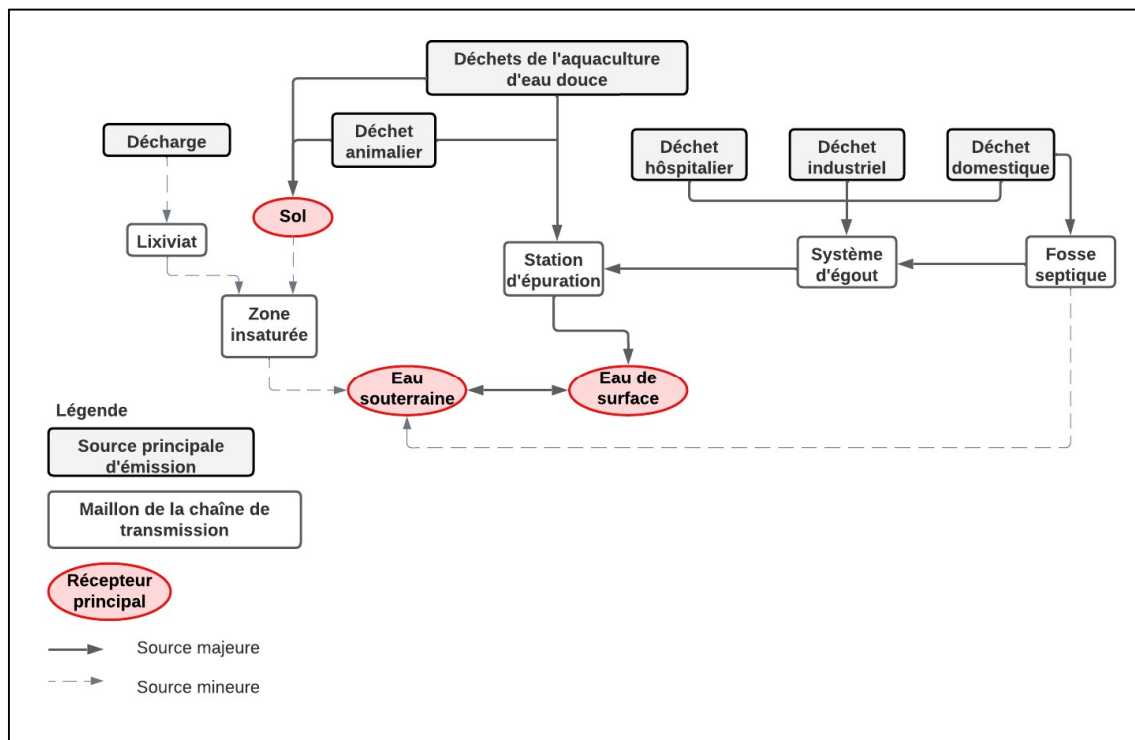


Figure 4 : Schéma conceptuel des sources de substances médicamenteuses, leurs mécanismes de propagation ainsi que leurs récepteurs (modifié d'après Li, 2014).

Les stations d'épuration constituent souvent les premiers récepteurs des substances médicamenteuses. Les substances médicamenteuses le plus souvent répertoriées dans ces stations d'épuration sont celles à usage individuel ou celles plus spécifiquement liées à la présence de structures hospitalières (INERIS, 2011 ; Togola, 2006). Néanmoins, avant d'atteindre les stations d'épuration publiques, les eaux usées hospitalières subissent généralement un premier traitement dans une station d'épuration propre à l'établissement (Togola, 2006 ; INERIS, 2011). La consommation de substances médicamenteuses varie avec les saisons, les apports aux stations d'épuration sont donc variables au cours du temps (INERIS, 2001 ; Castiglioni *et al.*, 2005).

Dans le cas de fortes pluies, il arrive cependant que la capacité de traitement des stations d'épuration soit dépassée. Cela peut donner place à des émissions importantes de substances pharmaceutiques dans les cours d'eau et les eaux souterraines (Dulio *et al.*, 2009 ; Académie de Pharmacie, 2008 ; INERIS, 2011).

2.1.2.2.1. Inventaire des substances médicamenteuses, lifestyle et certains pesticides utilisés dans le cadre de la convention et présentation des résultats globaux par bassin.

L'ensemble des substances médicamenteuses répertoriées dans le cadre de ce livrable ont été classées en 4 catégories selon leur usage (Tableau 2).

Substances médicamenteuses	Groupe	Classification	Utilité
<i>(2,6-Dichlorobenzamide)</i>	A	<i>Pesticide</i>	<i>Métabolite du dichlobénil. Herbicide total</i>
Bentazone	A	Agronomie	Herbicide
Isoproturon	A	Agronomie	Herbicide
MCPA	A	Agronomie	Herbicide
Sulfadiazine	A	Santé humaine	Anti-infectieux
Progesterone	H	Hormone	Féminine
Caféine	L-S	Lifestyle	Stimulant
Cotinine	L-S	Lifestyle	Cigarette (nicotine)
Acide fénofibrique	S	Santé humaine	Réducteur du taux de lipides
Aténolol	S	Santé humaine	Traite l'hypertension artérielle
Azithromycine	S	Santé humaine	Traitement des infections respiratoires
Carbamazépine	S	Santé humaine	Antiépileptique
Carbamazépine-10,11-époxyde	S	Santé humaine	Antiépileptique
Citalopram	S	Santé humaine	Anti-dépresseur
Clarithromycine	S	Santé humaine	Antibiotique
Diclofenac	S	Santé humaine	Anti-inflammatoire
Hydroxybuprofène	S	Santé humaine	Anti-inflammatoire
Ibuprofène	S	Santé humaine	Anti-inflammatoire
Ioméprol	S	Santé humaine	Agent de contraste
Iopromide	S	Santé humaine	Agent de contraste
Irbesartan	S	Santé humaine	Anti-hypertension
Losartan	S	Santé humaine	Hypertension
Lyncomycine	S	Santé humaine	Antibiotique
Métoprolol	S	Santé humaine	Hypertension
Naproxène	S	Santé humaine	Anti-inflammatoire
Oxazépram	S	Santé humaine	Anxiété
Paracétamol	S	Santé humaine	Anti-inflammatoire
Ramipril	S	Santé humaine	Hypertension
Ranitidine	S	Santé humaine	Antihistaminique
Rosuvastatine	S	Santé humaine	Hypolipémiant
Sotalol	S	Santé humaine	Antiarythmique
Sulfaméthoxazole	S	Santé humaine	Anti-infectieux
Tramadol	S	Santé humaine	Analgésique
Trimétazidine	S	Santé humaine	Anti-angoreux
Venlafaxine	S	Santé humaine	Anti-dépresseur
Erythromcyne	S-A	Santé humaine	Antibactérien
Furosémide	S-A	Santé humaine	Diurétique
Hydrochlorothiazide	S-A	Santé humaine	Diurétique
Kétoprofène	S-A	Santé humaine	Anti-inflammatoire

Tableau 2 : Liste des différents types de substances médicamenteuses répertoriées dans les analyses (utilité des substances pharmaceutiques définies selon la base de données de l'Université du Hertfordshire, 2006).

- Le domaine agricole (A) en vert dans le tableau : la présence de résidus de substances agricoles (*i.e* pesticides, herbicides, ...) est attestée depuis longtemps dans les eaux souterraines. Pour la plupart, ces substances agricoles sont considérées comme toxiques pour l'environnement. Les produits de dégradation sont parfois plus souvent détectés que leurs substances agricoles parentes (Stuart *et al.*, 2013 ; Water UK, 2013 ; Toccalino *et al.*, 2014).
- Les hormones en jaune dans le tableau : dans le paquet de substances médicamenteuses analysées par la SWDE, ce groupe ne comprend que la progestérone.
- Des composés dits « Lifestyle » (L-S) en gris dans le tableau : un domaine qui comprend des substances médicamenteuses usuelles telles que la nicotine ou la caféine.
- Le domaine de la santé (S) en rouge dans le tableau : la présence de substances médicamenteuses⁴ dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines (à des concentrations nettement plus faibles) est principalement liée à la gestion des eaux usées.

Le 2,6-Dichlorobenzamide est un métabolite du dichlobénil qui est un herbicide total à usage non agricole. Le dichlobénil était principalement utilisé comme désherbant dans les cimetières, les bordures de routes ou de champs, les chemins de fer, Il n'est plus autorisé depuis 2010 mais il est toujours détecté dans l'environnement en raison notamment de son temps de demi-vie élevé (État de l'Environnement wallon, 2022). Vu l'usage du dichlobénil essentiellement à des fins non agricoles, même si le 2,6-Dichlorobenzamide est classé dans l'usage agricole, il ne doit pas être spécifiquement considéré comme un indicateur d'activité agricole. Il est donc présenté en *italique* dans le Tableau 2.

Certaines substances médicamenteuses peuvent à la fois être utilisées dans le domaine agricole et la santé humaine. C'est le cas de l'érythromycine, du furosémide, de l'hydrochlorothiazide et du kétoprofène. Ces substances médicamenteuses sont donc considérées dans ces deux familles. Les composés vétérinaires ainsi que les substances médicamenteuses spécifiques au domaine agricole sont des marqueurs de fumures animales. Leurs concentrations peuvent tout de même varier au cours du temps en fonction des saisons et des cultures.

Des substances médicamenteuses telles que la caféine (un stimulant), l'ibuprofène, l'aténolol (médicament contre l'hypertension) le kétoprofène et la naproxène (des anti-inflammatoires) sont éliminées lors du passage des eaux usées dans les stations d'épuration. Selon Kasprzyk-Hordem *et al.* (2008), elles sont marqueurs d'apports bruts en eaux usées (fuites d'égouts, rejets directs, fosses septiques, ...). Contrairement à ces substances médicamenteuses, la carbamazépine (un antiépileptique), le diclofénac (un anti-inflammatoire), la cotinine (composant de la cigarette) et la tramadol (un analgésique) ne sont pas éliminés lors du passage en station d'épuration (Fenech *et al.*, 2012).

Par bassin, les statistiques descriptives globales propres aux différents types de substances médicamenteuses sont calculées (Tableau 3). Le nombre total de substances médicamenteuses appartenant à chaque catégorie y est répertorié pour les eaux souterraines ainsi que pour les eaux de surface. La présence de chaque type de substance médicamenteuse dans le milieu souterrain et dans les eaux de surface est présentée sous la forme d'un pourcentage. Sur l'ensemble des campagnes d'échantillonnage, respectivement 9, 1, 2 et 31 substances médicamenteuses différentes sont relatives au domaine de l'agriculture, à la famille des hormones, aux composés dits « Lifestyle » et au domaine de la santé humaine. Les taux de présence sont calculés sur base du nombre maximal de substances médicamenteuses potentiellement détectables (ex : sur 10 échantillonnages des eaux souterraines

⁴ Antibiotique pour la santé humaine (*ex* : sulfaméthoxazole) ; des médicaments divers (*ex* : le paracétamol), des agents de contraste (*ex* : ioméprol), ...

pour la Braunlauf, seulement 9 substances agricoles ont été détectées parmi les 90 potentiellement détectables). Les eaux de surface présentent les taux de contamination les plus élevés. À l'exception du domaine agricole pour le bassin de la Braunlauf, les moyennes et médianes pour chaque catégorie de substances médicamenteuses sont plus élevées pour les eaux de surface que pour les eaux souterraines. Cela illustre que, globalement, les eaux de surface sont plus impactées par les activités anthropiques exercées à la surface du sol en raison notamment de rejets d'eaux usées (Focazio et al., 2008 ; Lapworth et al., 2012). De plus, contrairement aux eaux souterraines, les eaux de surface ne disposent pas d'une capacité d'atténuation naturelle importante (Barnes et al., 2008).

Le massif de la Croix-Scaille présente les plus faibles médianes et moyennes pour chaque famille de substance médicamenteuse. Les concentrations les plus élevées sont observées dans le bassin de la Thyle. Ainsi au vu des statistiques descriptives générales relatives aux substances médicamenteuses, il apparaît que le massif de la Croix-Scaille présente une signature plutôt naturelle, le bassin de la Thyle plutôt anthropique, celui de la Braunlauf plutôt mixte.

	Type de substances médicamenteuses	ESO				ESU			
		Nb	%	Me _d	Moy	Nb	%	Med	Moy
BRAUNLAUF	Agronomie	9	10,00	1,47	19,85	25	34,72	2,71	8,03
	Hormone	-	-	-	-	1	12,50	0,75	0,75
	Lifestyle	20	100,00	1,98	6,73	16	100,00	14,32	81,16
	Santé humaine	36	11,61	0,95	2,11	106	42,74	4,23	88,09
THYLE	Agronomie	20	22,22	2,14	9,13	59	59,60	12,78	26,80
	Hormone	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lifestyle	16	80,00	2,28	116,74	21	95,45	55,91	201,50
	Santé humaine	17	5,48	2,00	4,61	172	50,44	20,37	111,12
CROIX-SCAILLE	Agronomie	-	-	-	-	9	20,00	2,06	2,00
	Hormone	-	-	-	-	-	-	-	-
	Lifestyle	-	-	-	-	9	90,00	11,28	80,79
	Santé humaine	-	-	-	-	28	18,06	2,71	70,20

Tableau 3 : Statistiques descriptives globales relatives aux différents types de substances médicamenteuses.

2.1.3. Développement d'une analyse multivariée (SOMs)

Dans un premier temps, une analyse multivariée basée sur la mise en place de matrices auto-organisantes permet de dégager des relations multivariées potentiellement non linéaires entre les données explorées. Dans un second temps, elle permet également d'explorer un peu plus le jeu de données et particulièrement de regrouper les échantillons selon leurs caractéristiques communes (Briers et al., 2016).

Les matrices auto-organisantes, aussi appelées Self Organizing Map (SOMs), sont réalisées via une SOM TOOLBOX sur MATLAB et sont tirées d'une méthode statistique multivariée non hiérarchique basée sur l'algorithme d'un système neuronal (Kohonen, 2001). La méthode est décrite de manière plus détaillée à l'Annexe 3. Les SOMs se présentent sous forme de matrices bi-dimensionnelles où chaque maille est liée à son voisinage propre. Chaque ouvrage est associé à celui dont la composition chimique est la plus semblable. La première matrice est dite « des composants », la deuxième est appelée la « matrice U » (Vesanto *et al.*, 2000). La matrice des composants permet de définir les corrélations entre les différents paramètres d'entrée. Ainsi, si pour au moins deux paramètres les mêmes zones du maillage sont colorées de la même couleur, alors les paramètres en question sont corrélés entre eux. La matrice U représente les distances euclidiennes entre une maille et son voisinage. Plus la distance calculée est grande, plus les nœuds voisins ont des faciès différents (et inversement). C'est cette matrice en particulier qui permet de définir les groupements d'ouvrages semblables.

Lors des choix de paramètres d'entrées pour les SOMs, il est préférable de filtrer au préalable les paramètres fortement corrélés (i.e. n'en garder qu'un pour l'ensemble de ceux-ci) dans le but de mieux visualiser les liens avec le reste des données. L'établissement d'une matrice de corrélation permet de mettre en évidence fortes corrélations pour chaque bassin (Annexe I.B). Dans le cadre de ce livrable, l'analyse par statistiques multivariées a pour but de mettre en évidence différentes signatures : naturelle, urbaine, agricole ou mixte. Il est donc préférable que les paramètres d'entrée choisis constituent des indicateurs de contamination ou bien reflètent une signature naturelle.

Dans le cadre de cette convention, l'objectif des SOMs consiste à établir pour chaque bassin :

1. le lien entre l'hydrochimie et les résultats d'analyses isotopiques
2. les substances médicamenteuses détectées dans chaque groupement issu de l'analyse SOMs.

Pour ce faire, les échantillons ciblés par l'analyse multivariée sont ceux qui présentent à la fois des résultats d'analyses isotopiques exploitables et des concentrations des substances médicamenteuses.

Les matrices auto-organisantes nécessitent un paramétrage (*cf.* Équations (1) et (2)) afin de définir les dimensions optimales des matrices bi-dimensionnelles (AxB). Ces équations sont des règles « de bonnes pratiques » permettant d'optimiser le nombre de neurones considérés dans l'algorithme. Cela permet d'éviter l'éparpillement des données dans les matrices bi-dimensionnelles et donc d'éviter la création de plusieurs clusters unitaires (*i.e.* constitué d'un seul échantillon). Les paramètres (A ; B) pour les bassins de la Braunlauf, la Thyle et le massif de la Croix-Scaille sont respectivement les suivants : (8 ; 6), (8 ; 6) et (7 ; 5).

$$A * B = 2,5 * \text{le nombre d'échantillons} \quad (1)$$

$$B = 0,75 * A \quad (2)$$

2.2. Interprétation des résultats relatifs au bassin de la Braunlauf

2.2.1. Interprétation et résultats des analyses isotopiques

2.2.1.1. Interprétation des analyses isotopiques relatives à la campagne régionale

La campagne régionale, mise en évidence par un encadré rouge, a été réalisée en septembre 2021, en période de basses eaux (Figure 5).

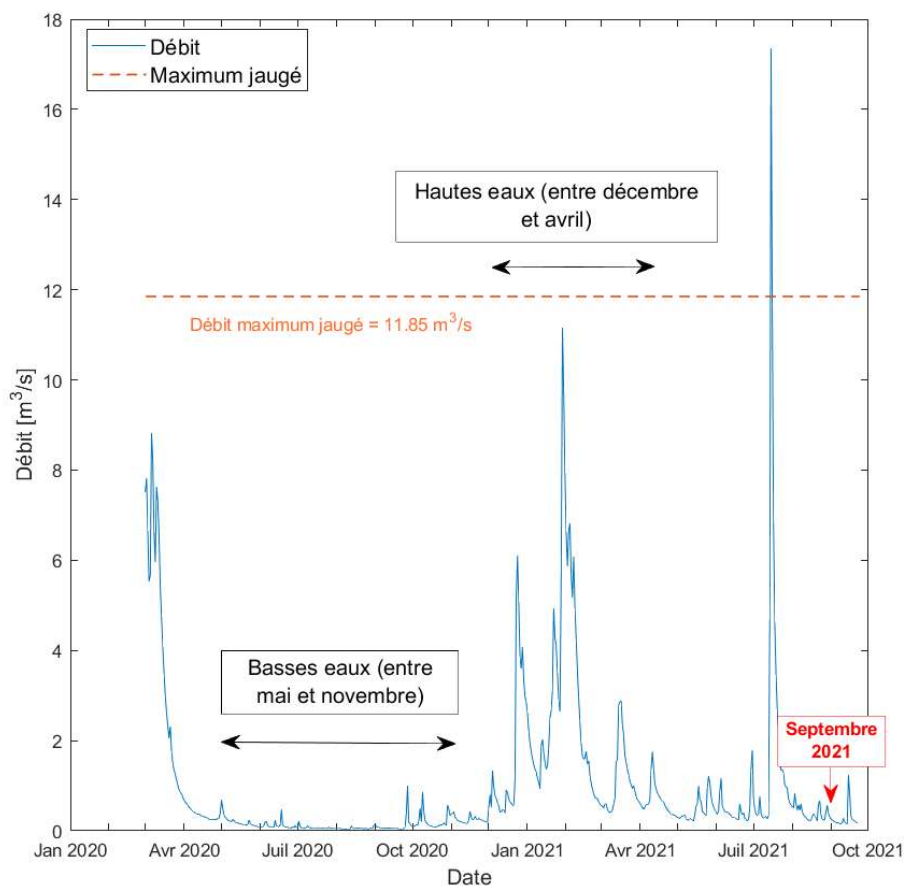


Figure 5 : Évolution temporelle du débit mesuré à la station limnimétrique située à l'exutoire du bassin de la Braunlauf avec représentation de la campagne régionale.

La majorité des échantillons présentent des rapports isotopiques similaires variant entre 3 et 10‰ pour le $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; ; entre 0 et 3‰ pour le $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ (Figure 6). Néanmoins, trois stations d'échantillonnage s'écartent du reste du jeu de données sur le graphe binaire ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) : deux ouvrages souterrains *Puits P99-1* et *Breitfeld D1 - Lommersweiler* et la station d'échantillonnage dans les eaux de surface *Hasselbach*, un petit affluent situé à l'aval du bassin (Figure 7). Ces stations d'échantillonnage sont toutes les trois situées dans des zones boisées et présentent des concentrations en nitrate inférieures à 10 mg/L. Au vu de leurs rapports isotopiques, de leurs faibles concentrations en nitrate et de leurs positions spatiales, la signature isotopique du nitrate de ces trois stations d'échantillonnage est probablement naturelle. Une quatrième station d'échantillonnage présente une signature différente : l'ouvrage souterrain *PZ1*. Cette station d'échantillonnage présente des rapports de $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ particulièrement faibles.

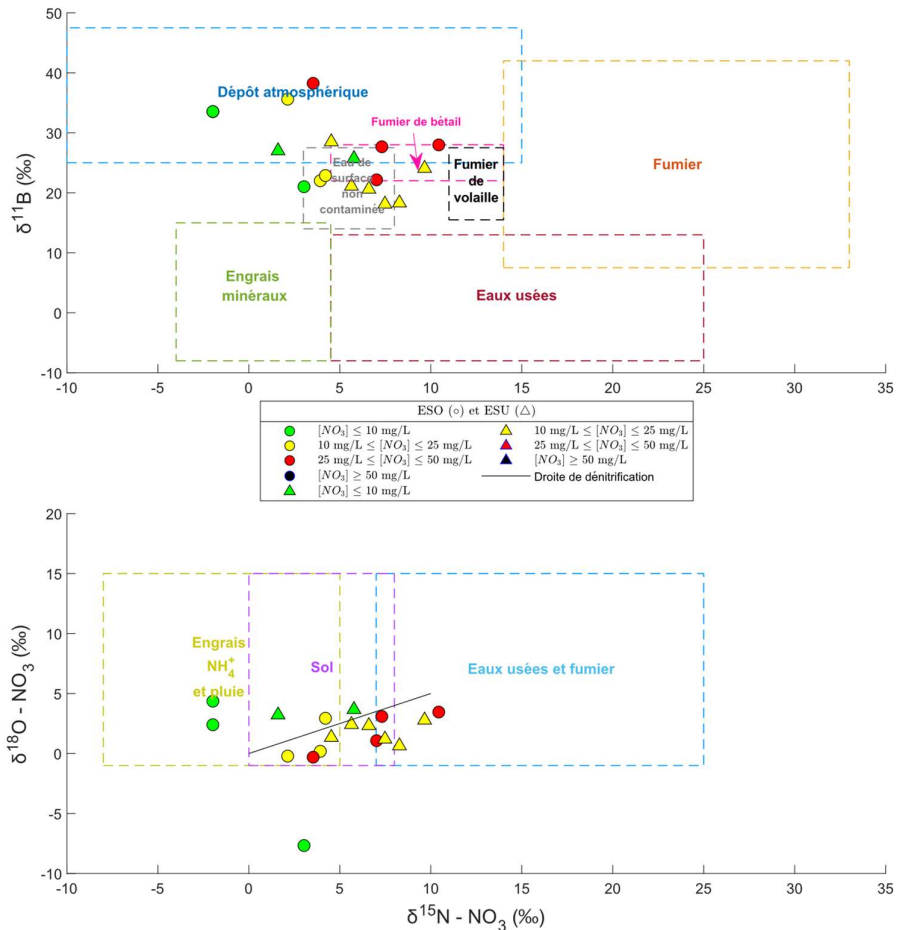


Figure 6 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) réalisés pour la campagne régionale du bassin de la Braunlauf. Le symbole distingue les échantillonnages réalisés en eaux souterraines (●) de ceux réalisés en eaux de surface (Δ) tandis que la couleur dépend de la concentration en nitrate.

Comme expliqué précédemment, à elle seule l'approche isotopique du nitrate ne suffit pas à établir de manière univoque l'origine du nitrate dans l'eau. La position des échantillons sur le graphe binaire ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) ne présente d'ailleurs pas de clusters facilement différenciables. Dans le but d'améliorer la discrimination des points, l'isotope stable $\delta^{11}\text{B}$ du bore est utilisé car il met en évidence de manière plus contrastée les différentes sources d'apports de nitrate naturelles ou anthropiques.

Le jeu de données présente une dispersion plus importante du $\delta^{11}\text{B}$, variant entre 20 et 40‰. Les stations d'échantillonnage des eaux souterraines DR2 Rodt, Puits P99-1, Rodtervenn PZ1 et Breitfeld D1 – Lommersweiler s'écartent de la tendance générale du jeu de données et présentent des rapports isotopiques plus importants en $\delta^{11}\text{B}$. Les ouvrages d'échantillonnage des eaux souterraines DR2 Rodt, Puits P99-1 et Rodtervenn PZ1 sont tous les trois proches l'un de l'autre et localisés dans une zone boisée. L'ouvrage Breitfeld D1 – Lommersweiler est également situé dans une zone boisée. La signature isotopique de ces stations d'échantillonnage pourrait refléter la présence de nitrate « naturel » dans un milieu de type forestier peu impacté par les activités anthropiques. Cependant, la station d'échantillonnage Rodtervenn PZ1 présente tout de même une concentration en nitrate de 32mg/L ce qui reste important pour un point à signature naturelle.

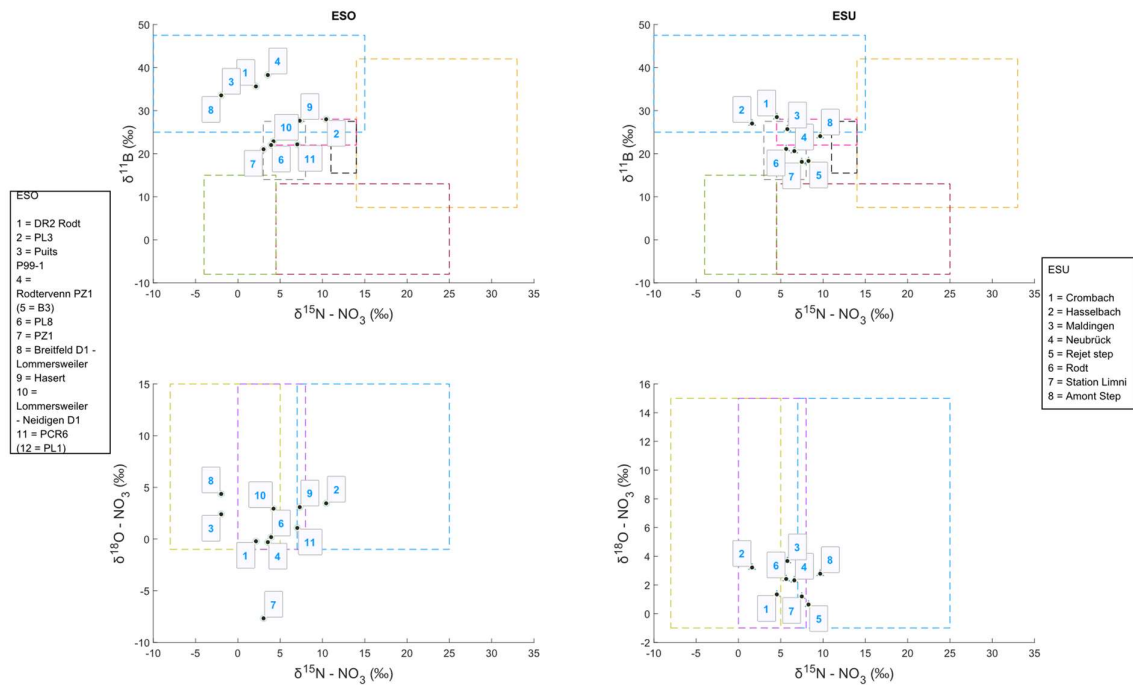


Figure 7 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{11}B \text{‰}$) et ($\delta^{15}N - NO_3\text{‰}$; $\delta^{18}O - NO_3\text{‰}$) réalisés pour la campagne régionale du bassin de la Braunlauf. L'étiquette donne le nom de la station d'échantillonnage.

Dans le but de mieux distinguer les sources de nitrate, il est également envisageable de combiner les analyses de concentrations en bore [$\mu\text{g/L}$] et nitrate [mg/L] (Widory *et al.*, 2004). Les stations échantillonnées lors de la campagne régionale présentent des concentrations globalement faibles en nitrate et bore (Tableau 4). C'est surtout le cas des ouvrages souterrains *Puits P99-1*, *B3*, *PZ1*, et *Breitfeld D1 – Lommersweiler* mais également des stations d'échantillonnage dans les eaux de surface *Hasselbach* et *Maldingen*. La majorité des stations d'échantillonnage à signature naturelle sont des ouvrages souterrains car ils bénéficient de la capacité d'atténuation naturelle du sol ce qui réduit l'impact des activités anthropiques exercées à la surface du sol. Les échantillons en eau de surface à signature naturelle sont issus des stations d'échantillonnage situées sur des petits affluents.

Ouvrage	Date	Type	[NO ₃]	[B]
Rodt	14-09-21	ESU	28,49	11,02
Crombach	14-09-21		13,55	4,90
Maldingen	14-09-21		3,87	2,87
Neubrück	14-09-21		17,90	7,68
Hasselbach	14-09-21		9,28	3,24
Station Limni	14-09-21		19,36	8,55
Amont Step	14-09-21		19,08	7,13
Rejet Step	14-09-21		22,38	20,12
PCR6	15-09-21	ESO	33,83	18,59
Hasert	15-09-21		28,37	5,54
Lommersweiler - Neidigen D1	15-09-21		19,87	4,15
Breitfeld D1 - Lommersweiler	15-09-21		5,83	4,02
B3	14-09-21		0,03	4,53
PZ1	14-09-21		4,06	2,22
PL8	14-09-21		15,15	16,96
Puits P99-1	13-09-21		7,35	2,76
Rodtervenn PZ1	13-09-21		32,02	3,57
PL1	13-09-21		0,03	3,76
DR2 Rodt	13-09-21		20,11	2,65
PL3	13-09-21		28,75	13,98

Tableau 4 : Concentrations en nitrate et bore des stations échantillonnées lors de la campagne régionale de la Braunlauf.

2.2.1.2. Interprétation des analyses isotopiques des eaux de surface en fonction du réseau hydrographique du bassin

Les résultats des rapports isotopiques des eaux de surface échantillonnées en septembre 2021 dans le bassin de la Braunlauf sont présentés sous la forme de quatre groupes. Ces derniers sont définis sur base de la position des stations d'échantillonnage par rapport au réseau hydrographique du bassin (Figure 8⁵) :

- Un groupe des « **Affluents** » constitué des stations d'échantillonnage *Crombach*, *Hasselbach*, *Maldingen* et *Rodt*. Ces stations d'échantillonnage sont potentiellement moins impactées par les rejets et activités anthropiques car elles sont situées sur des petits affluents (ex : *Hasselbach* ou *Maldingen*) ou en amont du bassin (ex : *Crombach* et *Rodt*) ce qui diminue les risques de contamination. La signature de ces stations d'échantillonnage est donc probablement naturelle.
- Un groupe uniquement constitué de la station d'échantillonnage **Neubrück** située à l'exutoire du bassin amont. Par rapport au premier groupe, cette station d'échantillonnage est potentiellement plus impactée par les activités exercées en surface du sol car elle concentre le réseau hydrographique bassin Ouest de la Braunlauf. Elle est donc susceptible de faire l'objet de diverses sources de contamination (ex : témoin d'activités agricoles, de rejets d'eaux usées, ...).

⁵ Les étiquettes des points sont indiquées à la Figure 7

- Le groupe « **Step** » regroupe les stations d'échantillonnage *Amont* et *Rejet Step*. Ces points sont intéressants car ils permettent d'observer l'influence du rejet de la station d'épuration située à Saint-Vith.

Remarque : la station d'échantillonnage « *Amont Step* » désigne un point d'échantillonnage en rivière en amont du rejet. L'eau échantillonnée n'est donc pas celle qui entre pour traitement à l'amont de la station d'épuration.

- Un groupe « **Mélange** » uniquement constitué de la *Station Limni* située à l'exutoire du bassin. Elle concentre l'ensemble du réseau hydrographique et présente donc vraisemblablement une signature mixte.

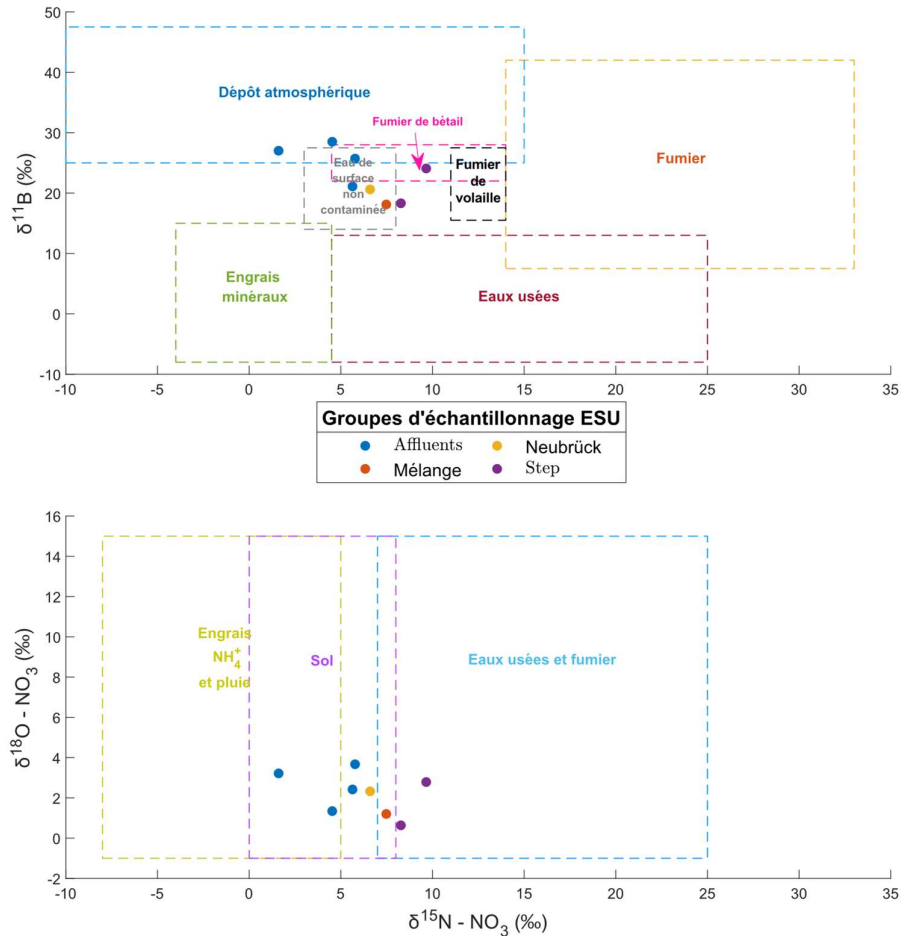


Figure 8 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) réalisés pour les points d'échantillonnage en eau de surface de la campagne régionale selon leur position dans le bassin hydrographique.

Sur les deux graphes binaires, le groupe « Affluents » présente une signature à tendance plutôt naturelle *a priori* non contaminée par les activités exercées à la surface du sol. La station d'échantillonnage *Neubrück* ne montre pas une signature fondamentalement différente de celle du premier groupe. Néanmoins, la signature de *Neubrück* est légèrement plus urbanisée et agricole. Cela s'explique par le fait que la station d'échantillonnage se situe à l'exutoire du bassin amont. Elle est donc potentiellement sujette à une plus grande diversité de sources de contamination.

Le groupe « Step » présente une signature semblable à celle observée pour les eaux usées. Ce résultat était attendu. En effet, cette station d'épuration publique a pour but d'assainir les eaux usées de Saint-Vith, la ville la plus peuplée du bassin. Il est donc normal d'observer une signature de type eaux usées. L'effet de la station d'épuration sur la signature des eaux est également observé sur le graphe binaire. En effet, par rapport à la signature de la rivière, à la fois le $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$, le $\delta^{11}\text{B}$ et le $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ diminuent après le passage par la station d'épuration. La signature de l'eau en sortie de la station d'épuration se rapproche d'une signature plus naturelle tandis que celle observée à l'aval de Saint Vith présente une signature correspondant plutôt à celle des eaux usées.

Le groupe « Mélange » présente une signature mixte. Sur le graphe binaire, le point *Station Limnimétrique* se situe entre la signature observée à *Neubrück* et celle observée au *rejet* de la station d'épuration. Cela peut s'expliquer par le fait que la *station Limnimétrique* se situe à l'exutoire du bassin et reprend donc à la fois les eaux de *Neubrück* et de la *station d'épuration*.

2.2.1.3. Analyse de l'influence de la période « hautes eaux » « basses eaux » sur la signature des eaux de surface.

Cette section a pour but d'observer si la période de « hautes eaux » ou de « basses eaux » a une influence sur la signature isotopique des eaux de surface⁶.

Les campagnes réalisées en basses et hautes eaux ont eu lieu respectivement en septembre 2021 et février 2021 (Figure 9).

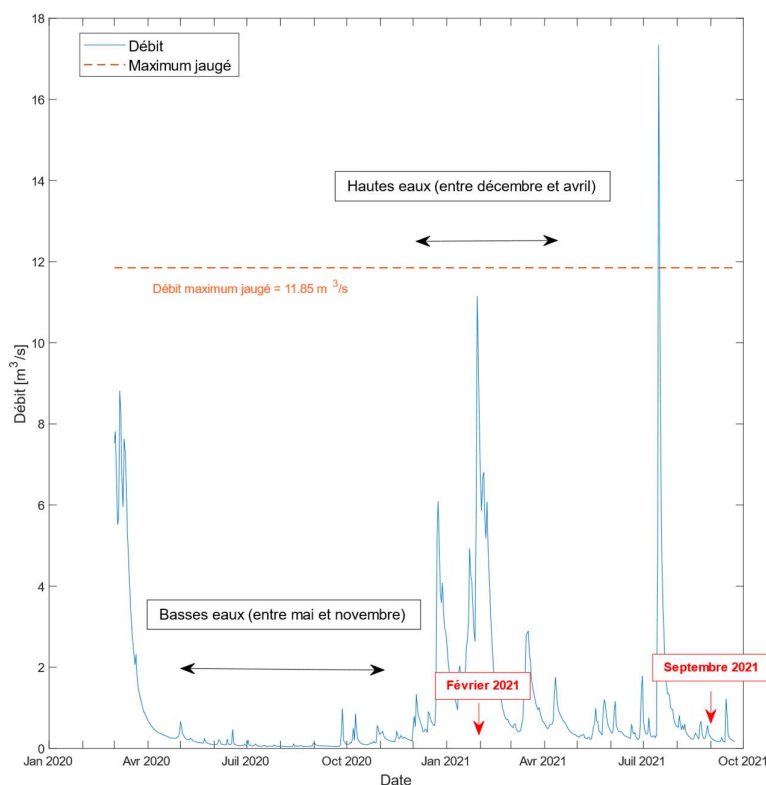


Figure 9 : Évolution temporelle du débit mesuré à la station limnimétrique située à l'exutoire du bassin de la Braunlauf et distinction entre les campagnes d'échantillonnage en hautes et basses eaux.

⁶ L'analyse n'a pas été faite pour les eaux souterraines car aucun ouvrage souterrain n'a été échantillonné en période de hautes-eaux

L'analyse des différences de concentrations en nitrate entre septembre et février 2021 (Tableau 5) montre que, à l'exception des stations d'échantillonnage ESU *Rodt* et *Station Limnimétrique*, les concentrations ont diminué en septembre par rapport au mois de février. Comme mis en évidence dans le délivrable D02 (Figure 10), les concentrations en nitrate varient au cours du temps.

	févr-21	sept-21
Crombach	14,28	13,55
Hasselbach	12,63	9,28
Maldingen	7,98	3,87
Neubrück	20,93	17,90
Rejet Step	27,93	22,38
Rodt	22,17	28,49
Station Limni	17,49	19,36
Step amont St Vith	28,33	19,08

Tableau 5 : Concentrations en nitrate mesurées en septembre et février 2021 dans les eaux de surface du bassin de la Braunlauf.

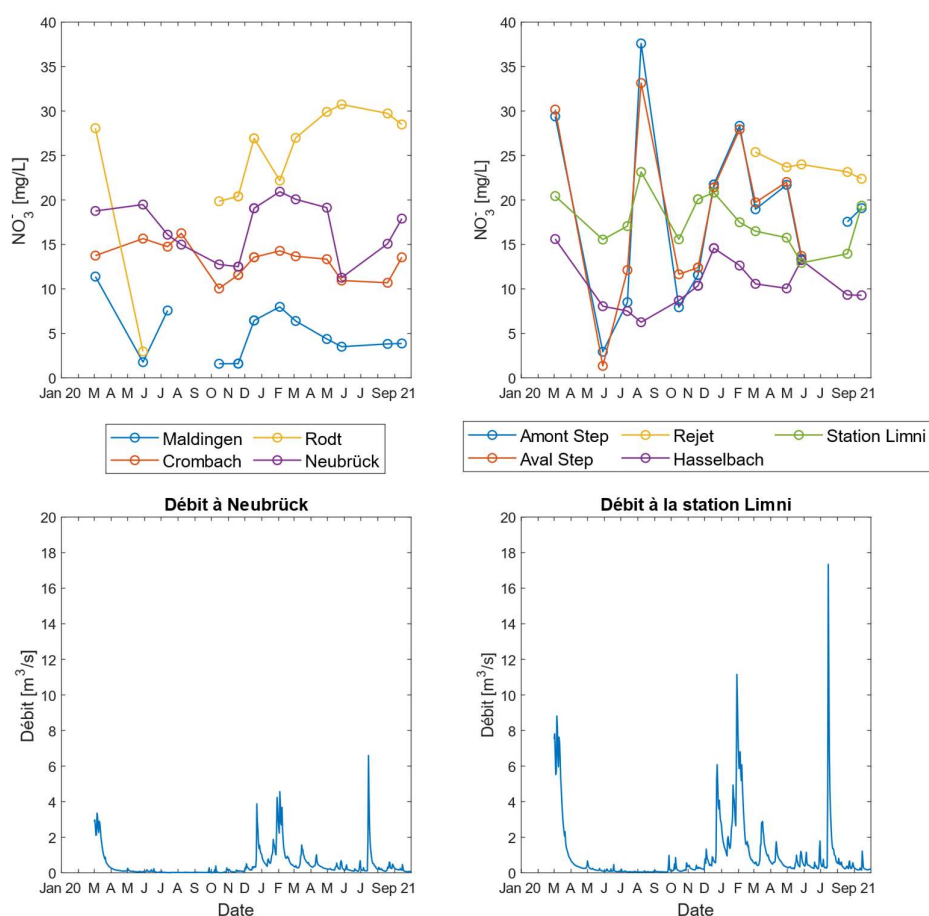


Figure 10: Évolution mensuelle des concentrations en nitrate au cours du temps dans le bassin de la Braunlauf.

L'évolution des concentrations en nitrate dans le bassin de la Braunlauf rappelle celle observée lors des investigations menées dans les bassins du Hoyoux et du Triffoiy (Brouyère et al., 2017). En été, le cours d'eau est à l'étiage et est uniquement alimenté par l'eau souterraine plus chargée en nitrate (cf. échantillonnage en août 2020). Lors de la reprise de l'infiltration, suite aux épisodes pluvieux hivernaux

(cf. échantillonnage en décembre 2020 et février 2021) le nitrate résiduel des sols agricoles est lessivé. Le nitrate transite dès lors vers les eaux souterraines qui alimentent ensuite le réseau d'eau de surface. Une hausse des concentrations de nitrate en rivière est alors observée en hiver (cf. échantillonnage en décembre 2020 et février 2021). Néanmoins, lors des épisodes de crues hivernales, le ruissellement est plus important et est susceptible d'entraîner une augmentation du débit en rivière qui provoquerait la dilution du nitrate apporté par les eaux souterraines (Briers *et al.*, 2016). Toutefois, le bassin de la Braunlauf est nettement moins infiltrant que celui du Hoyoux et du Triffooy et il est dès lors délicat de confirmer cette hypothèse avec certitude. Dans le bassin de la Braunlauf, en hiver, des concentrations inférieures à celles observées seraient normalement attendues en raison du ruissellement. La dilution des eaux de surface par les eaux de ruissellement semble donc insuffisante par rapport aux apports de nitrate par les eaux souterraines dans les eaux de surface.

À ces fluctuations des concentrations de nitrate liées aux interactions ESU-ESO ainsi qu'aux épisodes de crues hivernales s'ajoutent notamment les variations de rejets et d'émissions de nitrate.

Les rapports isotopiques pour les eaux de surface des campagnes réalisées en hautes et basses eaux (Figure 11) illustrent que les stations d'échantillonnage présentant les concentrations en nitrate les plus élevées sont celles dont la signature isotopique est la plus proche des eaux usées. Ces stations d'échantillonnage sont donc *a priori* impactées par des activités anthropiques d'origine diverses.

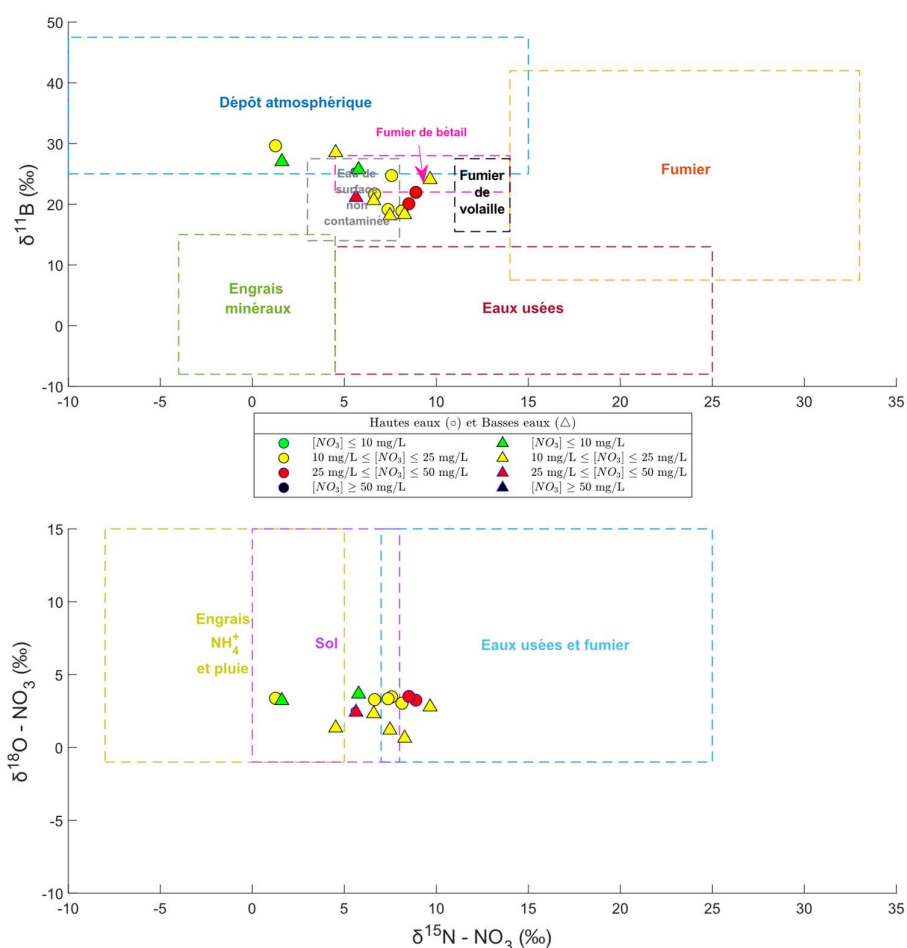


Figure 11 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour les points d'échantillonnage des eaux de surface en hautes et basses eaux. Le symbole distingue les hautes eaux (○) des basses eaux (△) tandis que la couleur dépend de la concentration en nitrate.

Pour une même station d'échantillonnage, les quelques différences de signature entre les basses et hautes eaux peuvent être liées à de multiples facteurs : différence en termes de rejet, de débit, ... Néanmoins, les petits affluents comme *Hasselbach* et *Maldingen* montrent moins de différences entre les deux saisons probablement parce qu'ils subissent moins les hausses et baisses de débits et sont sujets à de moindres rejets (Figure 12). Le point ESU *Station Limnimétrique, Amont Step* ainsi que *Crombach* montrent les plus grands écarts entre leurs signatures. Ces différences peuvent s'expliquer par une variation du rejet au cours du temps combiné à une variation de débit. Les stations d'échantillonnage dans les eaux de surface *Neubrücke* et *Rodt* présentent également des différences mais dans une plus faible mesure.

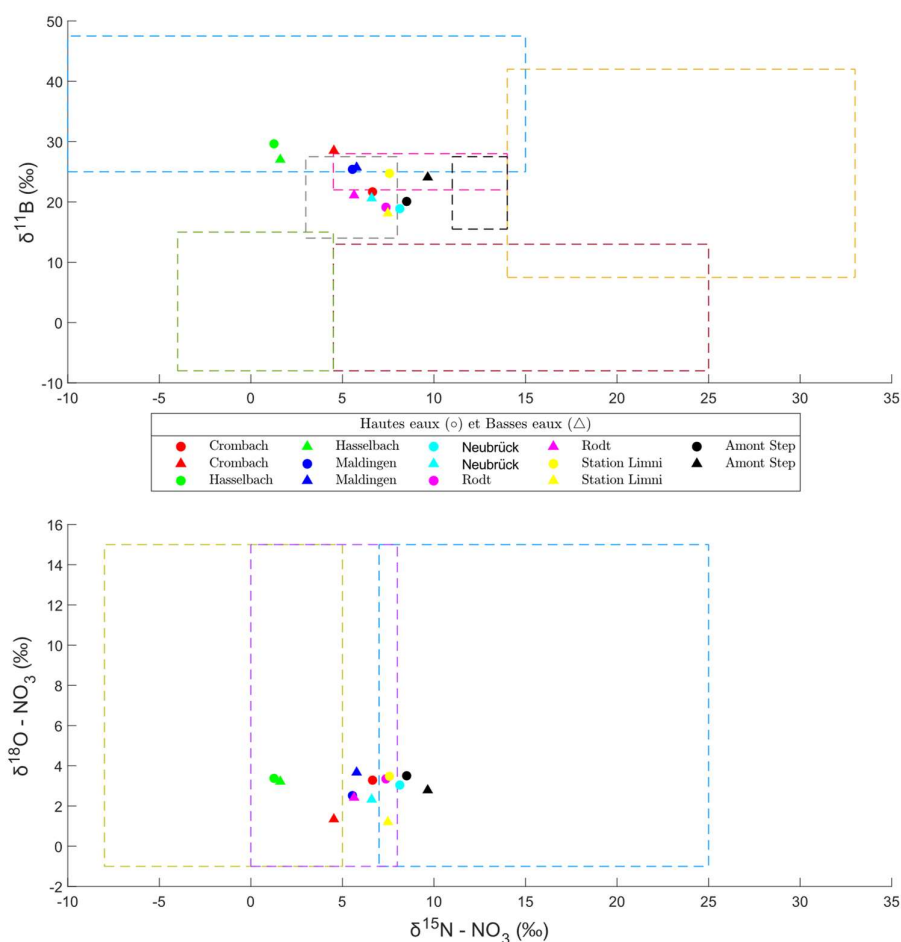


Figure 12 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour les points d'échantillonnage des eaux de surface en hautes et basses eaux. Le symbole distingue les hautes eaux (●) des basses eaux (Δ) tandis que la couleur dépend de la concentration en nitrate et la couleur des symboles donne l'étiquette de l'ouvrage.

2.2.2. Interprétation globale et résultats des analyses relatives aux substances médicamenteuses

La campagne d'échantillonnage spécifique aux substances médicamenteuses pour le bassin de la Braunlauf comprend 8 stations d'échantillonnage pour les eaux de surface, 10 pour les eaux souterraines.

La liste des substances médicamenteuses répertoriées dans le bassin de la Braunlauf (Tableau 6) laisse apparaître que certaines sont présentes dans les eaux souterraines mais pas dans les eaux de surface : l'acide fénobifrique, le diclofénac, le furosémide, l'hydroxybuprofène, l'ioméprol, l'irbesartan, le kétoprofène, le losartan, le métropolol, le naproxène et le rosuvastatine. A contrario, certaines substances médicamenteuses sont présentes dans les eaux de surface mais pas dans les eaux souterraines : l'azithromycine, le bentazone, l'ibuprofène et le trimétazidine.

Certaines substances médicamenteuses, principalement celles de type « Lifestyle », sont observées à chaque station d'échantillonnage : la caféine, la clarithromycine et la cotinine. L'omniprésence de la caféine et de la cotinine peut être expliquée par des rejets domestiques/d'eaux usées ou par les conditions d'échantillonnage/de laboratoire. Les autres substances médicamenteuses les plus souvent observées sont : la clarithromycine (18), le 2,6-dichlorobenzamide (13), la venlafaxine (11) et le paracétamol (10).

ESU (8 stations échantillonnées)						ESO (10 stations échantillonnées)							
NOM	Type	Nb	min	Med	Moy	MAX	NOM	Type	Nb	min	Med	Moy	MAX
2,6-Dichlorobenzamide	A	7	0,53	2,71	3,91	8,22	2,6-Dichlorobenzamide	A	6	0,49	4,40	29,24	121,73
Bentazone	A	0					Bentazone	A	1	0,28	0,28	0,28	0,28
Isoproturon	A	2	1,19	1,27	1,27	1,34	Isoproturon	A	0				
Furosémide	A-S	5	1,07	4,48	8,00	24,94	Furosémide	A-S	0				
Hydrochlorothiazide	A-S	7	2,2	4,95	16,94	60,23	Hydrochlorothiazide	A-S	1	2,68	2,68	2,68	2,68
Kétoprofène	A-S	3	1,63	2,01	3,63	7,24	Kétoprofène	A-S	0				
Progestérone	H	1	0,75	0,75	0,75	0,75	Progestérone	H	0				
Caféine	L	8	4,43	29,92	153,25	996,32	Caféine	L	10	1,97	3,24	12,20	45,94
Cotinine	L	8	0,61	11,02	9,08	19,58	Cotinine	L	10	0,3	1,33	1,25	2,53
Acide fénobifrique	S	3	4,07	12,74	28,37	68,31	Acide fénobifrique	S	0				
Aténolol	S	4	1,48	1,73	2,36	4,49	Aténolol	S	1	0,15	0,15	0,15	0,15
Azithromycine	S	0					Azithromycine	S	1	3,33	3,33	3,33	3,33
Carbamazépine	S	6	1,54	2,73	4,51	13,73	Carbamazépine	S	2	2,17	8,82	8,82	15,46
Carbamazépine-10,11-epoxide	S	5	0,53	0,77	0,91	1,69	Carbamazépine-10,11-epoxide	S	1	0,83	0,83	0,83	0,83
Citalopram	S	4	0,44	1,29	1,28	2,11	Citalopram	S	4	0,15	0,42	0,44	0,79
Clarithromycine	S	8	0,25	1,23	1,36	3,94	Clarithromycine	S	10	0,12	1,17	1,18	1,92
Diclofenac	S	6	3,34	11,24	30,60	77,15	Diclofenac	S	0				
Furosémide	A-S	5	1,07	4,48	8,00	24,94	Furosémide	A-S	0				
Hydrochlorothiazide	A-S	7	2,2	4,95	16,94	60,23	Hydrochlorothiazide	A-S	1	2,68	2,68	2,68	2,68
Hydroxybuprofène	S	6	9,73	36,51	51,83	134,64	Hydroxybuprofène	S	0				
Ibuprofène	S	0					Ibuprofène	S	1	0,64	0,64	0,64	0,64
Ioméprol	S	1	41,01	41,01	41,01	41,01	Ioméprol	S	0				
Iopromide	S	6	1,66	569,51	1273,52	4784,94	Iopromide	S	2	2,3	11,48	11,48	20,66
Irbesartan	S	6	1,43	4,22	8,18	27,63	Irbesartan	S	0				
Kétoprofène	A-S	3	1,63	2,01	3,63	7,24	Kétoprofène	A-S	0				
Losartan	S	4	2,43	6,25	10,47	26,93	Losartan	S	0				
Lyncomyline	A	1	1,36	1,36	1,36	1,36	Lyncomyline	A	1	0,24	0,24	0,24	0,24
Métropolol	S	3	0,83	3,91	4,19	7,82	Métropolol	S	0				
Naproxène	S	1	45,69	45,69	45,69	45,69	Naproxène	S	0				
Paracétamol	S	7	1,58	9,20	75,93	443,4	Paracétamol	S	3	2,5	2,53	2,91	3,71
Rosuvastatine	S	1	16,31	16,31	16,31	16,31	Rosuvastatine	S	0				
Sotalol	S	6	0,42	5,68	10,07	24,9	Sotalol	S	2	0,47	0,51	0,51	0,54
Sulfaméthoxazole	S	2	13,66	42,44	42,44	71,22	Sulfaméthoxazole	S	1	2,64	2,64	2,64	2,64
Tramadol	S	5	0,56	5,18	10,46	35,78	Tramadol	S	1	1,08	1,08	1,08	1,08
Trimétazidine	S	0					Trimétazidine	S	2	0,28	0,38	0,38	0,48
Venlafaxine	S	7	1,74	2,70	5,87	24,91	Venlafaxine	S	4	0,28	0,45	0,42	0,51

Tableau 6: Liste des substances médicamenteuses répertoriées dans les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin de la Braunlauf (vert : domaine agricole ; jaune : hormone ; gris : "Lifestyle" ; rouge : domaine de la santé humaine).

Les eaux de surface présentent une plus large variété de substances médicamenteuses observées à des concentrations supérieures en comparaison avec celles relevées dans les eaux souterraines. Les stations d'échantillonnage impactées par la plus large gamme de substances médicamenteuses sont : la Station d'échantillonnage *Limnimétrique*, Rodt et Neubrück. Néanmoins, le 2,6 dichlorobenzamide est observé en concentration importante dans les eaux souterraines (surtout pour la station d'échantillonnage *Lommersweiler-Neidigen D1*).

2.2.3. Interprétations détaillées des données relatives à chaque groupe de substances médicamenteuses

Dans cette section, différents tableaux sont présentés. Les cases des tableaux sont colorées en fonction de leur valeur : plus la valeur est élevée, plus la barre de coloration de la case est longue. L'ensemble des données sont présentées de deux manières différentes afin de permettre une vision globale du jeu de données :

- Dans chaque tableau supérieur⁷, les barres de couleur sont réalisées substance par substance ce qui permet de mettre en évidence les différences de concentrations entre les eaux de surface et les eaux souterraines pour une même substance médicamenteuse (*explication* : la case correspondant à la station d'échantillonnage présentant la concentration maximale d'une substance médicamenteuse est entièrement colorée ; la longueur des barres correspondant aux autres stations d'échantillonnage est pondérée sur la concentration maximale locale de la substance médicamenteuse considérée).
- Dans chaque tableau inférieur⁸, la coloration des barres est basée sur l'ensemble du jeu de données ce qui permet de mettre en évidence, sous la forme d'un tableau croisé, les stations d'échantillonnage qui présentent les concentrations les plus élevées (*explication* : la longueur de l'entièreté des barres sont pondérées sur la valeur de la concentration maximale globale du jeu de données).

2.2.3.1. Analyse détaillée concernant les substances du domaine de la santé humaine

Les eaux de surface présentent une diversité plus importante de substances médicamenteuses caractérisées par des concentrations plus importantes en comparaison avec celles observées dans les eaux souterraines (Tableau 7). La clarithromycine se retrouve autant dans les eaux de surface que les eaux souterraines. Le jeu de données présente des concentrations particulièrement importantes en iopromide [~ 2500 ng/L]. Des concentrations particulièrement élevées en paracétamol sont également observées à *Rodt* [440 ng/L].

⁷ Celui de gauche pour le groupe dit « Lifestyle »

⁸ Celui de gauche pour le groupe dit « Lifestyle »

Ouvrage	Type	Date	Ac. Fénobifrib.	Aténolol	Azithromycine	Carbamazépine	Carba-10,11 ép.	Citalopram	Clarithromy.	Diclofenac	Furosémide	Hydrochloro.	Hydroxyibu.	Ibuprofène	ioméprol
Rodt		14-09-21	68,31	1,48			1,93	0,53	1,58	1,08	77,15	5,93	60,23	75,42	
Combach		14-09-21	4,07	1,8			1,54	0,77		1,37		1,07	4,95	9,73	
Maldingen		14-09-21								1,43					
Neubrück	E	14-09-21		1,66			4,4	0,7		1,45	15	4,48	11,14	36,64	
Hasselbach	S	14-09-21								0,25	3,34		2,37		
Station limni	U	14-09-21	12,74	4,49			13,73	1,69	2,11	3,94	75,96	24,94	35,21	134,64	41,01
Amont Step		14-09-21					2,26		0,44	0,76	7,47		2,49	18,19	
Rejet step		14-09-21					3,19	0,88	1	0,56	4,69	3,59	2,2	36,37	
PCR6		15-09-21					15,46	0,83	0,54						
Hasert		15-09-21													
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21					2,17					2,68			
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21													
B3	E	14-09-21		0,15	3,33			0,79						0,64	
PZ1	S	14-09-21						0,15							
PL8	O	14-09-21						0,29							
Puits P99-1		13-09-21													
Rodtervenn PZ1		13-09-21													
PL1		13-09-21													

Ouvrage	Type	Date	Ac. Fénobifrib.	Aténolol	Azithromycine	Carbamazépine	Carba-10,11 ép.	Citalopram	Clarithromy.	Diclofenac	Furosémide	Hydrochloro.	Hydroxyibu.	Ibuprofène	ioméprol
Rodt		14-09-21	68,31	1,48			1,93	0,53	1,58	1,08	77,15	5,93	60,23	75,42	
Combach		14-09-21	4,07	1,8			1,54	0,77		1,37		1,07	4,95	9,73	
Maldingen		14-09-21								1,43					
Neubrück	E	14-09-21		1,66			4,4	0,7		1,45	15	4,48	11,14	36,64	
Hasselbach	S	14-09-21								0,25	3,34		2,37		
Station limni	U	14-09-21	12,74	4,49			13,73	1,69	2,11	3,94	75,96	24,94	35,21	134,64	41,01
Amont Step		14-09-21					2,26		0,44	0,76	7,47		2,49	18,19	
Rejet step		14-09-21					3,19	0,88	1	0,56	4,69	3,59	2,2	36,37	
PCR6		15-09-21					15,46	0,83	0,54						
Hasert		15-09-21													
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21					2,17					2,68			
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21													
B3	E	14-09-21		0,15	3,33			0,79						0,64	
PZ1	S	14-09-21						0,15							
PL8	O	14-09-21						0,29							
Puits P99-1		13-09-21													
Rodtervenn PZ1		13-09-21													
PL1		13-09-21													

Ouvrage	Type	Date	Iopromide	Irbesartan	Kétoprofène	Losartan	Lyncomycine	Métoprolol	Naproxène	Paracétamol	Rosuvastatine	Sotalol	Sulfaméthoxa.	Tramadol	Trimétazidine	Venlafaxine
Rodt		14-09-21		5,55	7,24	8,22		7,82		443,4	16,31	24,9		9,01		2,27
Combach		14-09-21	1,66	2,89						1,58		0,42		0,56		1,74
Maldingen		14-09-21								1,72						
Neubrück	E	14-09-21	83,09	9,49		4,28		0,83		9,2		9,45	71,22	5,18		1,85
Hasselbach	S	14-09-21	1055,92													2,7
Station limni	U	14-09-21	4784,94	27,63	2,01	26,93	1,36	3,91		5,62		23,21	13,66	35,78		24,91
Amont Step		14-09-21	5,48	1,43	1,63					11,1		0,56		1,78		4,23
Rejet step		14-09-21	1710,05	2,07		2,43			45,69	58,92		1,9				3,38
PCR6		15-09-21											2,64			0,39
Hasert		15-09-21														
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21	20,66											1,08		
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21														
B3	E	14-09-21								2,50		0,54			0,48	0,50
PZ1	S	14-09-21								2,53					0,28	0,28
PL8	O	14-09-21	2,3				0,24			3,71		0,47				0,51
Puits P99-1		13-09-21														
Rodtervenn PZ1		13-09-21														
PL1		13-09-21														

Ouvrage	Type	Date	Iopromide	Irbesartan	Kétoprofène	Losartan	Lyncomycine	Métoprolol	Naproxène	Paracétamol	Rosuvastatine	Sotalol	Sulfaméthoxa.	Tramadol	Trimétazidine	Venlafaxine
Rodt		14-09-21		5,55	7,24	8,22		7,82		443,4	16,31	24,9		9,01		2,27
Combach		14-09-21	1,66	2,89						1,58		0,42		0,56		1,74
Maldingen		14-09-21								1,72						
Neubrück	E	14-09-21	83,09	9,49		4,28		0,83		9,2		9,45	71,22	5,18		1,85
Hasselbach	S	14-09-21	1055,92													2,7
Station limni	U	14-09-21	4784,94	27,63	2,01	26,93	1,36	3,91		5,62		23,21	13,66	35,78		24,91
Amont Step		14-09-21	5,48	1,43	1,63					11,1		0,56		1,78		4,23
Rejet step		14-09-21	1710,05	2,07		2,43			45,69	58,92		1,9				3,38
PCR6		15-09-21											2,64			0,39
Hasert		15-09-21														
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21	20,66											1,08		
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21														
B3	E	14-09-21								2,50		0,54			0,48	0,50
PZ1	S	14-09-21								2,53					0,28	0,28
PL8	O	14-09-21	2,3				0,24			3,71		0,47				0,51
Puits P99-1		13-09-21														
Rodtervenn PZ1		13-09-21														
PL1		13-09-21														

Tableau 7 : Détail des concentrations des substances médicamenteuses observées dans le bassin de la Braunlauf.

2.2.3.2. Analyse détaillée concernant les substances du domaine agricole

Les eaux de surface sont caractérisées par une plus grande diversité de substances agricoles (Tableau 8). Néanmoins, d'importantes concentrations de 2,6 dichlorobenzamide sont observées dans les eaux souterraines particulièrement dans les stations d'échantillonnage *Lommersweiler -Neidigen D1* et, dans une moindre mesure, dans la station d'échantillonnage *PCR6*.

Ouvrage	Type	Date	Bentazone	(2,6-Dichlorobenz.)	Isoproturon	Furosémide	Hydrochlorothiaz.	Kétoprofène
Rodt		14-09-21		2,71		5,93	60,23	7,24
Combach		14-09-21		1,15		1,07	4,95	
Maldingen		14-09-21						
Neubrück	E S U	14-09-21		2,5	1,19	4,48	11,14	
Hasselbach		14-09-21		0,53			2,37	
Station limni		14-09-21		4,33	1,34	24,94	35,21	2,01
Amont Step		14-09-21		8,22			2,49	1,63
Rejet step		14-09-21		7,95		3,59	2,2	
PCR6		15-09-21		43,21				
Hasert		15-09-21		1,47				
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21	0,28	121,73			2,68	
Breitfeld D1 - Lommersweiler	E S O	15-09-21		0,49				
B3		14-09-21						
PZ1		14-09-21						
PL8		14-09-21		1,21				
Puits P99-1		13-09-21						
Rodtervenn PZ1		13-09-21		7,32				
PL1		13-09-21						

Ouvrage	Type	Date	Bentazone	(2,6-Dichlorobenz.)	Isoproturon	Furosémide	Hydrochlorothiaz.	Kétoprofène
Rodt		14-09-21		2,71		5,93	60,23	7,24
Combach		14-09-21		1,15		1,07	4,95	
Maldingen		14-09-21						
Neubrück	E S U	14-09-21		2,5	1,19	4,48	11,14	
Hasselbach		14-09-21		0,53			2,37	
Station limni		14-09-21		4,33	1,34	24,94	35,21	2,01
Amont Step		14-09-21		8,22			2,49	1,63
Rejet step		14-09-21		7,95		3,59	2,2	
PCR6		15-09-21		43,21				
Hasert		15-09-21		1,47				
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21	0,28	121,73			2,68	
Breitfeld D1 - Lommersweiler	E S O	15-09-21		0,49				
B3		14-09-21						
PZ1		14-09-21						
PL8		14-09-21		1,21				
Puits P99-1		13-09-21						
Rodtervenn PZ1		13-09-21		7,32				
PL1		13-09-21						

Tableau 8 : Détail des concentrations des substances agricoles observées dans le bassin de la Braunlauf.

2.2.3.3. Analyse détaillée concernant les substances du domaine dit « Lifestyle »

Outre le fait que les conditions de laboratoire et d'échantillonnage pourraient influencer les analyses, une tendance semble tout de même se dégager entre les eaux de surface et les eaux souterraines : Les eaux de surface présentent des concentrations plus élevées en substances « Lifestyle » que les eaux souterraines (Tableau 9). Néanmoins, une contamination à la caféine due aux conditions d'échantillonnage ou au sein même du laboratoire d'analyse est probable dans le cas de la station d'échantillonnage des eaux souterraines *Rodt*.

Ouvrage	Type	Date	Caféine	Cotinine
Rodt		14-09-21	996,32	19,58
Combach		14-09-21	21,21	1,08
Maldingen		14-09-21	4,43	0,61
Neubrück	E	14-09-21	38,63	13,73
Hasselbach	S	14-09-21	5,77	0,65
Station Ilmni	U	14-09-21	45,48	11,54
Amont Step		14-09-21	15,01	14,91
Rejet step		14-09-21	99,15	10,5
PCR6		15-09-21	5,75	1,86
Hasert		15-09-21	3,21	1,29
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21	2,85	1,36
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21	3,27	1,43
B3	E	14-09-21	45,94	1,77
PZ1	S	14-09-21	21,02	1,24
PL8	O	14-09-21	33,94	2,53
Puits P99-1		13-09-21	2,09	0,3
Rodtervenn PZ1		13-09-21	1,97	0,33
PL1		13-09-21	1,99	0,4

Tableau 9 : Détail des concentrations des substances « Lifestyle » observées dans le bassin de la Braunlauf.

2.2.4. Interprétation classique des sources de nitrate soutenue par une analyse multivariée avec développement des SOMs

Dans un premier temps, les interprétations issues de l'analyse multivariée réalisée via l'algorithme des SOMs sont décrites. Dans un second temps, ces résultats sont présentés en parallèle avec les analyses des substances médicamenteuses en vue de préciser la signature des différents clusters définis par l'algorithme. Ensuite, la position des points sur les graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{11}\text{B}$ et $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) est présentée afin de rendre compte de la ressemblance de la signature isotopique des stations d'échantillonnage de chaque cluster.

2.2.4.1. Développement des matrices des composants et clustering selon la méthode des k-means

La Figure 13 présente les matrices des composants et celle représentant les trois clusters définis par l'algorithme des SOMs développés sur MATLAB. Le nombre de clusters a été choisi arbitrairement dans le but de mettre en évidence trois signatures attendues dans le bassin de la Braunlauf : urbaine, agricole et mixte.

Les paramètres d'entrées pour les SOMs ont été définis sur base de l'analyse de la matrice de corrélation (Annexe I.B).

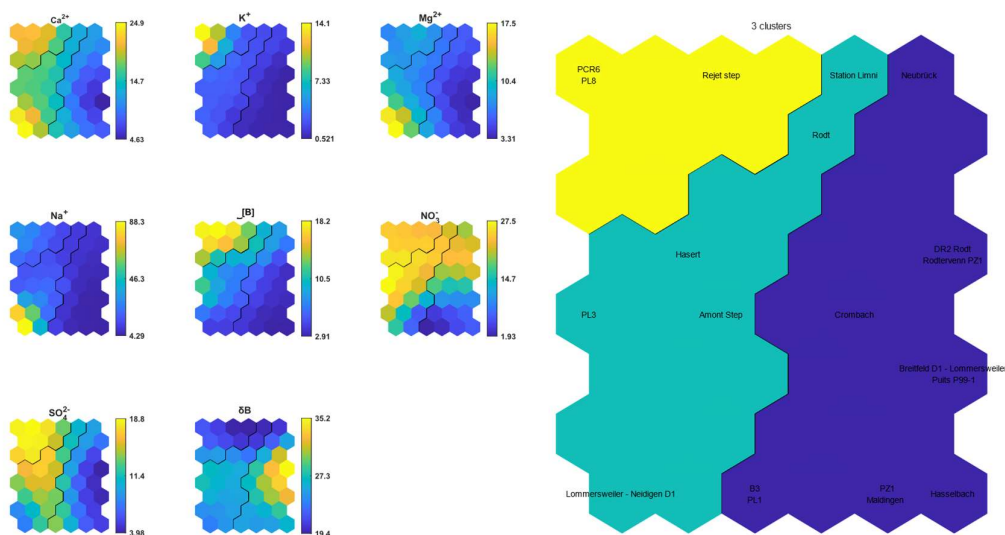


Figure 13 : Matrices des composants et groupement des données relatives à la campagne régionale réalisée dans le bassin de la Braunlauf.

Les clusters sont définis selon la ressemblance entre les paramètres d'entrée, *i.e.* les concentrations en K^+ et Na^+ (indicateurs de contamination anthropique), les concentrations en NO_3^- (paramètre à discriminer), les concentrations en SO_4^{2-} (indicateur potentiel de dénitrification) et les valeurs d'isotope $\delta^{11}B$ ainsi que les concentrations du bore (indicateur de contamination urbaine). Les concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} servent également à discriminer le jeu de données sur base de l'hydrochimie.

Les groupes définis par les SOMs sont représentés dans le Tableau 10. Globalement, le premier groupe présente les plus faibles concentrations en Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Br et SO_4^{2-} ainsi que des concentrations variées en NO_3^- et en $\delta^{11}B$. Le second groupe présente des concentrations moyennes en Ca^{2+} , Br , SO_4^{2-} et $\delta^{11}B$; des concentrations élevées en Mg^{2+} , Na^+ et NO_3^- ainsi que de faibles concentrations en K^+ . Le dernier groupe présente les concentrations les plus élevées en Ca^{2+} , Br , NO_3^- et SO_4^{2-} ; les plus faibles en $\delta^{11}B$; de faibles concentrations en Mg^{2+} et Na^+ ainsi que des concentrations élevées en K^+ .

Les groupements établis par les SOMs ne discriminent pas les échantillons selon leur provenance (eaux souterraines v.s eau de surface) mais plutôt selon leurs signatures hydrochimiques.

Il est également observé que les échantillonnages réalisés au niveau du rejet de la station d'épuration ainsi qu'à l'amont de la station d'épuration ne sont pas associés au même groupement défini par les SOMs. En effet, le rejet de la station d'épuration présente notamment des concentrations plus élevées en bore.

Nom	Type	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	B	NO_3^-	SO_4^{2-}	δB
B3		16,65	0,74	6,48	7,85	4,535	0,025	14,43	26,01
Breitfeld D1 - Lommersweiler		2,07	0,65	3,83	4,57	4,023	5,83	6,93	33,54
DR2 Rodt		7,56	0,41	2,52	5,05	2,649	20,11	3,21	35,62
PL1	ESO	13,37	0,97	11,09	5,01	3,765	0,025	16,87	25,43
Puits P99-1		2,34	0,29	1,74	2,63	2,760	7,35	0,58	33,55
PZ1		9,32	0,58	4,65	5,94	2,219	4,06	6,57	21,02
Rodtervenn PZ1		8,85	0,61	6,12	7,96	3,571	32,02	3,57	38,26
Crombach		8,57	0,78	4,21	4,93	4,896	13,55	7,68	28,499
Hasselbach	ESU	8,96	0,66	3,91	4,64	3,240	9,28	4,86	27,010
Maldingen		9,72	0,55	3,76	3,47	2,875	3,87	5,62	25,711
Neubrücke		11,52	1,62	5,28	7,49	7,679	17,9	8,8	20,606
Hasert		17,55	3	7,33	9,93	5,544	28,37	19,93	27,67
Lommersweiler - Neidigen D1	ESO	27,89	3,51	20,23	113,44	4,145	19,87	5,56	22,87
PL3		17,21	2,92	11,63	16,37	13,982	28,75	12,73	27,98
Rodt		12,15	2,94	6,88	8,96	11,024	28,49	10,96	21,107
Station Limni	ESU	12,53	2,31	6,18	12,71	8,545	19,36	10,14	18,115
Amont Step		15,79	3,1	6,95	32,43	7,128	19,08	14,67	24,075
PCR6	ESO	9,32	14,65	7,1	17,47	18,594	33,83	16,18	22,16
PL8		33,16	15,42	7,19	47,91	16,963	15,15	20,45	22,01
Rejet step	ESU	23,36	2,06	11,16	20,7	20,116	22,38	20,26	18,308

Tableau 10 : Clusters définis par les SOMs pour le bassin de la Braunlauf.

Ces tendances par groupe sont résumées dans le Tableau 11. Les symboles utilisés sont les suivants :

- ++ : concentrations ou rapports isotopiques les plus élevés du jeu de données ;
- + : concentrations ou rapports isotopiques élevés dans le jeu de données ;
- o : concentration ou rapports isotopique moyens par rapport au jeu de données ;
- - : concentrations ou rapports isotopiques bas dans le jeu de données ;
- -- : concentrations ou rapports isotopiques les moins élevés du jeu de données ;
- x : concentrations ou rapports isotopiques variés (des plus élevés aux plus bas).

GROUPES	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	B	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	δB
1	--	--	--	--	--	X	--	X
2	o	-	+	+	o	+	o	o
3	++	+	-	-	++	++	++	--

Tableau 11 : Caractéristique par paramètres de chaque groupe délimité par la méthode SOMs pour le Bassin de la Braunlauf.

2.2.4.2. Examen des substances pharmaceutiques à partir des clusters définis par les SOMs

La Figure 14 présente l'ensemble des analyses des substances médicamenteuses réalisées pour la campagne régionale du bassin de la Braunlauf en fonction des clusters définis par les SOMs.

Le **premier groupe** semble nettement moins impacté par les activités exercées à la surface du sol car il présente de faibles concentrations en substances pharmaceutiques, agricoles et de type « Lifestyle ». La clarithromycine est observée de manière indifférenciée pour les différents groupes et ce peu importe le type de l'échantillon (eau souterraine vs eau de surface).

Le **second groupe** présente un large panel de substances médicamenteuses ce qui laisse croire à la signature des eaux usées. Les stations d'échantillonnage des eaux souterraines *Rodt*, *Amont Step* et *Station Limnimétrique* sont d'ailleurs reprises dans ce groupe et font l'objet de réels rejets d'eaux usées. Cela conforte l'idée que la signature de ce groupe correspond à celle des eaux usées. Les concentrations en substance de type « Life Style » sont également plus élevées pour le second groupe ce qui pourrait refléter des rejets d'eaux usées d'origine domestique. De manière générale, le deuxième groupe est également celui qui présente les concentrations en substances agricoles les plus importantes ce qui pourrait refléter la présence d'activité humaine agricole à proximité des stations d'échantillonnage concernées.

Le **dernier groupe** présente des concentrations intermédiaires pour les trois types de substances médicamenteuses. Cela pourrait refléter des eaux mixtes ou des rejets dilués.

Toutefois, les ouvrages souterrains *Hasert* et *PL8* ainsi que, dans une moindre mesure, la station *Amont Step* ne présentent qu'une faible diversité de substances médicamenteuses alors qu'ils appartiennent aux deuxièmes et troisièmes groupes. Cela peut s'expliquer par le fait que les SOMs n'ont considéré que des paramètres d'entrée relatifs à l'hydrochimie pour distinguer les différents clusters. La définition des clusters ne se base donc pas sur la présence de substances médicamenteuses. Tant le caractère aléatoire de l'algorithme que les choix relatifs aux paramètres d'entrées font partie des limitations liées à l'utilisation des statistiques multivariées. D'autres paramètres et/ou d'autres essais auraient pu mener à l'établissement de clusters différents. Les clusters présentés dans le cadre de ce livrable constituent le meilleur résultat obtenu à l'issue de différents tests.

Ouvrage	Type	Date	Ac. Fénoibifrib.	Aténolol	Azithromycine	Carbamazépine	Carba-10,11 ép.	Citalopram	Clarithromy.	Diclofenac	Furosémide	Hydrochloro.	Hydroxyibu.	Ibuprofène	Ioméprol
B3		14-09-21		0,15	3,33			0,79	1,92					0,64	
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21							0,82						
PL1	ESO	13-09-21							1,5						
Puits P99-1		13-09-21							0,96						
PZ1		14-09-21						0,15	0,12						
Rodtervenn PZ1		13-09-21							1,12						
Combach		14-09-21	4,07	1,8		1,54	0,77		1,37	3,34	1,07	4,95	9,73		
Hasselbach	ESU	14-09-21							0,25			2,37			
Maldingen		14-09-21							1,43						
Neubrücke		14-09-21		1,66		4,4	0,7		1,45	15	4,48	11,14	36,64		
Hasert	ESO	15-09-21							1,6						
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21				2,17			1,61			2,68			
Rodt		14-09-21	68,31	1,48		1,93	0,53	1,58	1,08	77,15	5,93	60,23	75,42		
Station limni	ESU	14-09-21	12,74	4,49		13,73	1,69	2,11	3,94	75,96	24,94	35,21	134,64	41,01	
Amont Step		14-09-21				2,26		0,44	0,76	7,47		2,49	18,19		
PCR6	ESO	15-09-21				15,46	0,83	0,54	1,22						
PL8		14-09-21						0,29	0,95						
Rejet step	ESU	14-09-21				3,19	0,88	1	0,56	4,69	3,59	2,2	36,37		

Ouvrage	Type	Date	Iopromide	Irbesartan	Kétoprofène	Losartan	Lyncomycine	Métoprolol	Naproxène	Paracétamol	Rosuvastatine	Sotalol	Sulfaméthoxa.	Tramadol	Triméthazidine	Venlafaxine
B3		14-09-21								2,50		0,54			0,48	0,50
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21														
PL1	ESO	13-09-21														
Puits P99-1		13-09-21														
PZ1		14-09-21								2,53					0,28	0,28
Rodtervenn PZ1		13-09-21														
Combach		14-09-21	1,66	2,89						1,58		0,42		0,56		1,74
Hasselbach	ESU	14-09-21	1055,92													2,7
Maldingen		14-09-21								1,72						
Neubrücke		14-09-21	83,09	9,49		4,28		0,83		9,2		9,45	71,22	5,18		1,85
Hasert	ESO	15-09-21														
Lommersweiler - Neidigen D1		15-09-21	20,66												1,08	
Rodt		14-09-21		5,55	7,24	8,22		7,82		443,4	16,31	24,9			9,01	2,27
Station limni	ESU	14-09-21	4784,94	27,63	2,01	26,93		3,91		5,62		23,21	13,66	35,78	24,91	
Amont Step		14-09-21	5,48	1,43	1,63		1,36			11,1		0,56		1,78	4,23	
PCR6	ESO	15-09-21											2,64			0,39
PL8		14-09-21	2,3				0,24			3,71		0,47				0,51
Rejet step	ESU	14-09-21	1710,05	2,07		2,43			45,69	58,92		1,9				3,38

Ouvrage	Type	Date	Bentazone (2,6-Dichlorobenz.)	Isoproturon	Furoséide	Hydrochlorothiazide	Kétoprofène
B3		14-09-21					
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21		0,49			
PL1	ESO	13-09-21					
Puits P99-1		13-09-21					
PZ1		14-09-21					
Rodtervenn PZ1		13-09-21	7,32				
Combach		14-09-21	1,15		1,07		4,95
Hasselbach	ESU	14-09-21	0,53				2,37
Maldingen		14-09-21					
Neubrück		14-09-21	2,5	1,19	4,48		11,14
Hasert		15-09-21		1,47			
Lommersweiler - Neidigen D1	ESO	15-09-21	0,28	121,73			2,68
Rodt		14-09-21		2,71	5,93	60,23	7,24
Station limni	ESU	14-09-21		4,33	1,34	24,94	35,21
Amont Step		14-09-21		8,22			2,49
PCR6		15-09-21		43,21			
PL8	ESO	14-09-21		1,21			
Rejet step	ESU	14-09-21		7,95		3,59	2,2

Ouvrage	Type	Date	Caféine	Cotinine
B3		14-09-21	45,94	1,77
Breitfeld D1 - Lommersweiler		15-09-21	3,27	1,43
PL1	ESO	13-09-21	1,99	0,4
Puits P99-1		13-09-21	2,09	0,3
PZ1		14-09-21	21,02	1,24
Rodtervenn PZ1		13-09-21	1,97	0,33
Combach		14-09-21	21,21	1,08
Hasselbach	ESU	14-09-21	5,77	0,65
Maldingen		14-09-21	4,43	0,61
Neubrück		14-09-21	38,63	13,73
Hasert		15-09-21	3,21	1,29
Lommersweiler - Neidigen D1	ESO	15-09-21	2,85	1,36
Rodt		14-09-21	996,32	19,58
Station limni	ESU	14-09-21	45,48	11,54
Amont Step		14-09-21	15,01	14,91
PCR6		15-09-21	5,75	1,86
PL8	ESO	14-09-21	33,94	2,53
Rejet step	ESU	14-09-21	99,15	10,5

Figure 14: Analyses des substances médicamenteuses en fonction des clusters définis par les SOMs pour le bassin de la Braunlauf.

2.2.4.3. Développement d'une analyse croisée entre l'occupation du sol et les analyses isotopiques pour chaque cluster défini par les SOMs

La Figure 15 présente la signature isotopique de chaque cluster défini par les SOMs. Il apparaît que le groupe 1 est caractérisé par une signature plus naturelle tandis que les groupes 2 et 3 se rapprochent plus d'une signature urbaine. Cela est cohérent au vu de la répartition des substances médicamenteuses analysées précédemment.

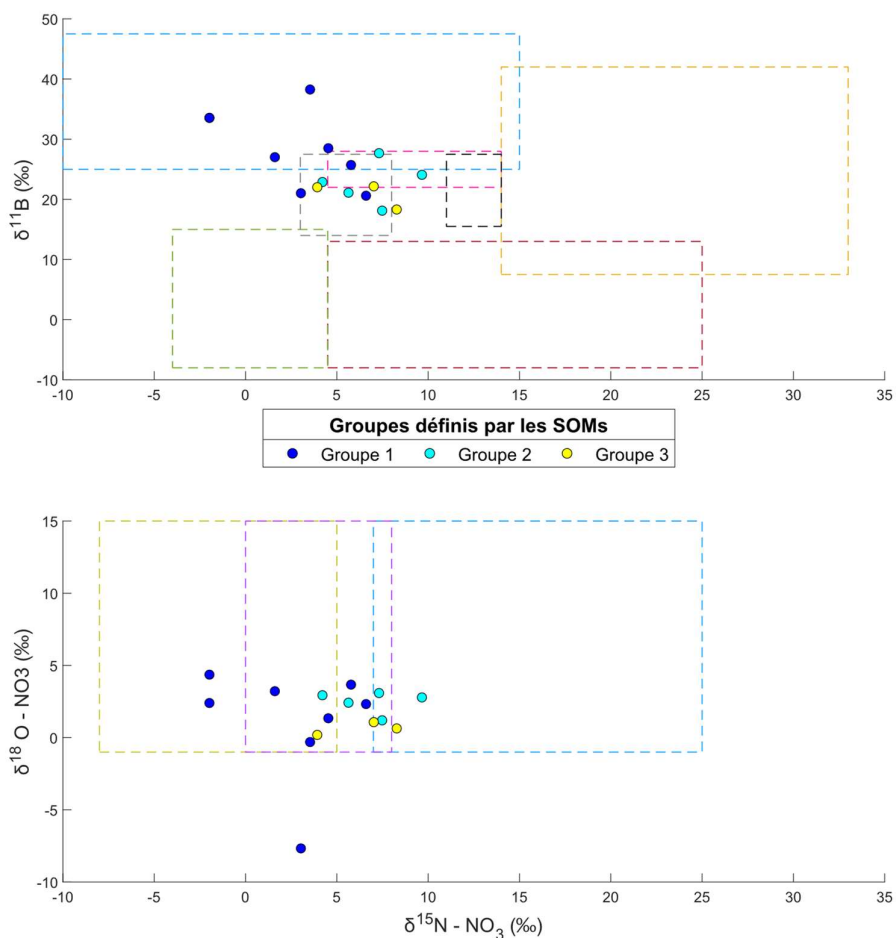


Figure 15 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour les points d'échantillonnage de la campagne régionale selon le cluster défini par les SOMs.

2.2.4.4. Interprétation de la signature des stations d'échantillonnage couplée avec l'occupation du sol et les activités exercées à la surface du sol.

La Figure 16 permet de visualiser le parallèle entre les signatures supposées et l'occupation simplifiée du sol. Globalement, les stations d'échantillonnage appartenant au premier groupe s'organisent plutôt dans les zones forestières à végétation arbustive et/ou herbacée (exemple : les ouvrages souterrains *Puits P99-1*, *Rodtervenn PZ1*, *DR2 Rodt* et *Breitfeld D1 – Lommersweiler*) ou en amont de certains affluents (exemple : *Hasselbach* et *Maldingen*). Cela conforte l'idée que la signature de ces points est plutôt naturelle.

Les stations d'échantillonnage issues des groupes 2 et 3 sont majoritairement localisées dans la partie aval du bassin de la Braunlauf dans des zones plus urbanisées. Cela semble cohérent avec les concentrations en substances médicamenteuses et les analyses isotopiques réalisées précédemment.

Bien que la station d'échantillonnage des eaux souterraines *Rodt* soit située sur un petit affluent en amont du bassin de la Braunlauf, il est cohérent qu'elle ne fasse pas partie du premier groupe. En effet, le réseau d'égouttage montre que les eaux usées sont directement rejetées en rivière à cet endroit.

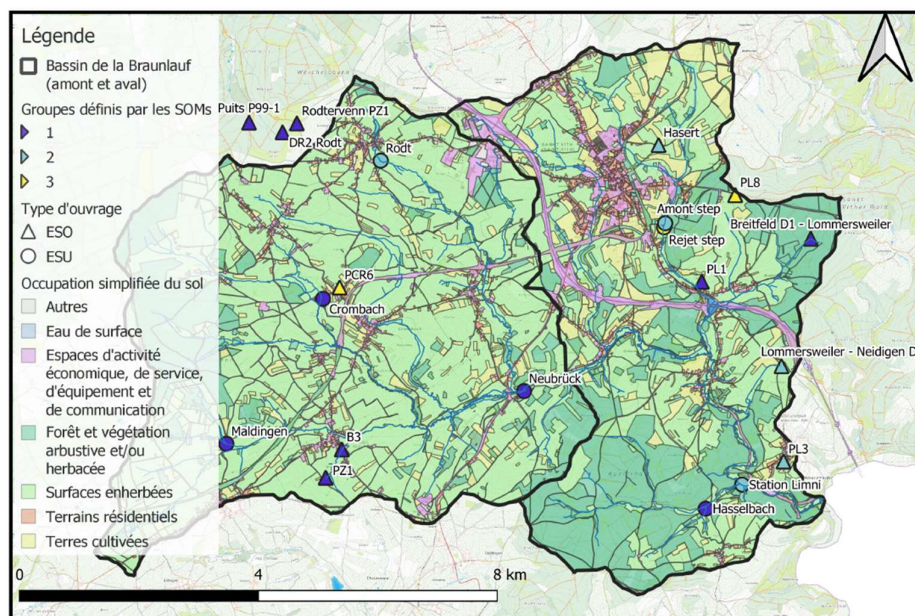


Figure 16 : Parallèle entre l'occupation du sol et la signature des points échantillonnés lors de la campagne régionale de la Braunlauf.

Précédemment, il a été montré que des concentrations particulièrement importantes en iopromide étaient observées dans les eaux de surface à *Hasselbach*, à la *Station Limni* ainsi qu'au niveau du *Rejet de la Station d'épuration*. Des concentrations importantes en paracétamol sont aussi observées à *Rodt*. Finalement, du 2,6 dichlorobenzamide est également observé en grandes concentrations dans les eaux souterraines à *Lommersweiler -Neidigen D1* et, dans une moindre mesure, dans la station d'échantillonnage *PCR6*.

L'io*p*romide est un agent de contraste pour examens radiologiques à injecter par voie intravasculaire. La dose moyenne injectée en hôpital est de l'ordre de 630 mg/L soit 630 000 ng/L tandis que la concentration en iopromide retrouvée dans les eaux de surface est de l'ordre de 2500 ng/L, le facteur de dilution est dès lors d'environ 250. Ce facteur est faible et laisse penser à une contamination locale en agent de contraste pour les stations d'échantillonnage *Hasselbach*, à la *Station Limni* ainsi qu'au niveau du *Rejet de la Station d'épuration*. Il est possible que les concentrations élevées en iopromide soient liées à la présence de la clinique située à Saint-Vith. En effet, ces agents de contraste sont utilisés à des doses très élevées en milieu hospitalier et la littérature scientifique indique que l'io*p*romide est peu, voir pas éliminé par les traitements mis en œuvre dans les STEPs (Archer *et al.*, 2017 ; Carbella *et al.*, 2004 et Clara *et al.*, 2005 ; Nott *et al.*, 2018). Toutefois, les agents de contraste iodés sont éliminés pendant une période de 24 heures après l'examen médical (Loos *et al.*, 2013 ; Nott *et al.*, 2018). Ils pourraient donc également avoir été excrétés à domicile. Néanmoins, il n'existe pas de service hospitalier à proximité de la station d'échantillonnage dans les eaux de surface *Hasselbach*, petit affluent forestier, qui pourrait expliquer de telles concentrations. La présence de l'io*p*romide à *Hasselbach* pourrait être causée par des rejets dans l'environnement à partir d'installations médicales ou industrielles utilisant ce produit, ou par une mauvaise gestion des déchets médicaux contenant de l'io*p*romide. Toutefois, la détection d'une telle substance pharmaceutique dans un tel contexte (milieu forestier) étant très surprenante, le résultat analytique peut sans doute être remis en question. En

effet, deux substances médicamenteuses différentes peuvent être caractérisées par deux pics chromatographiques semblables. Ces deux substances médicamenteuses pourraient donc être confondues. Cependant, cette valeur a été vérifiée une seconde fois par la SWDE et il apparaît qu'une interférence entre deux substances médicamenteuses soit peu probable.

Les concentrations élevées en paracétamol à Rodt combinées aux hausses de contaminations en Na^+ , K^+ et HCO_3^- au cours des mois de juillet et d'août s'expliquent par le réseau d'égouttage (Figure 17). En effet, le village de « Rodt » est actuellement sous régime d'assainissement collectif et une station d'épuration est en cours de construction. En attendant la finalisation de l'ouvrage, les eaux usées sont momentanément rejetées dans le système d'égout communal, puis captées par collecteur avant d'être déversées dans le cours d'eau, en amont de la station d'échantillonnage. Lors de l'échantillonnage, l'eau était trouble et présentait des dépôts blanchâtres. Il n'est donc pas anormal de constater des concentrations importantes en *paracétamol* (450 $\mu\text{g/L}$), *caféine* (1000 $\mu\text{g/L}$) et *diclofénac* qui sont des substances médicamenteuses marqueurs de rejets d'eaux usées. De plus, l'évolution temporelle des concentrations présentée dans le délivrable D2 montre une hausse des concentrations en sodium, potassium et bicarbonate durant la période de basses eaux. Ces hausses s'expliquent par le fait que l'apport constant d'eaux usées est beaucoup moins dilué par le débit naturel de la rivière à l'étiage. Ainsi, l'ensemble des observations laisse à croire que ce point est sujet à des rejets d'eaux usées. En plus des rejets constants d'eaux usées, qui constituent en une importante part du débit en période d'étiage, il est possible qu'une pollution ponctuelle soit émise à cet endroit.

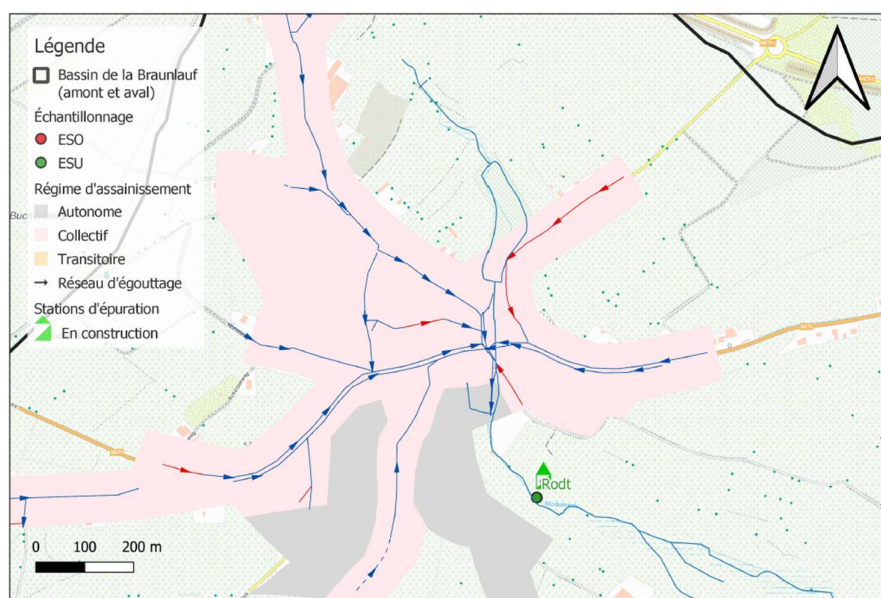


Figure 17 : Réseau d'égouttage à Rodt.

Les concentrations plus élevées en 2,6 dichlorobenzamide observées dans les eaux souterraines dans les stations d'échantillonnage dans les eaux souterraines *Lommersweiler -Neidigen D1* et *PCR6* sont délicates à expliquer car il est difficile, sans information concernant le sens de l'écoulement et des temps de transport de contaminant, de lier une activité exercée à la surface du sol avec une contamination observée dans un ouvrage souterrain. Néanmoins, étant donné que ces points se situent tous deux dans un champ, il est probable que l'origine du 2,6 dichlorobenzamide (i.e un herbicide total) soit liée à des activités de désherbage (en bordure de route, de champ ou de sentier ; pour l'entretien de cimetière ; ...).

La signature des points *Amont* et *Rejet Step* diffèrent l'une de l'autre notamment en raison du réseau d'égouttage de Saint-Vith (Figure 18). La ville fait l'objet d'un régime d'assainissement collectif. L'ensemble des eaux usées sont directement rejetées dans une station d'épuration. Directement au rejet de la station d'épuration, il est normal d'observer encore des quantités importantes en certaines substances médicamenteuses (ex : 1700 µg/L en iopromide) car ces dernières ne sont pas toutes correctement éliminées après traitement. L'échantillonnage effectué en amont de la station d'épuration n'est *a priori* pas, ou très peu, impacté par les rejets d'eaux usées de la ville car ces derniers ne sont pas rejetés en rivière. La station d'échantillonnage *Amont Step* présente donc des concentrations en substances médicamenteuses beaucoup plus faibles.

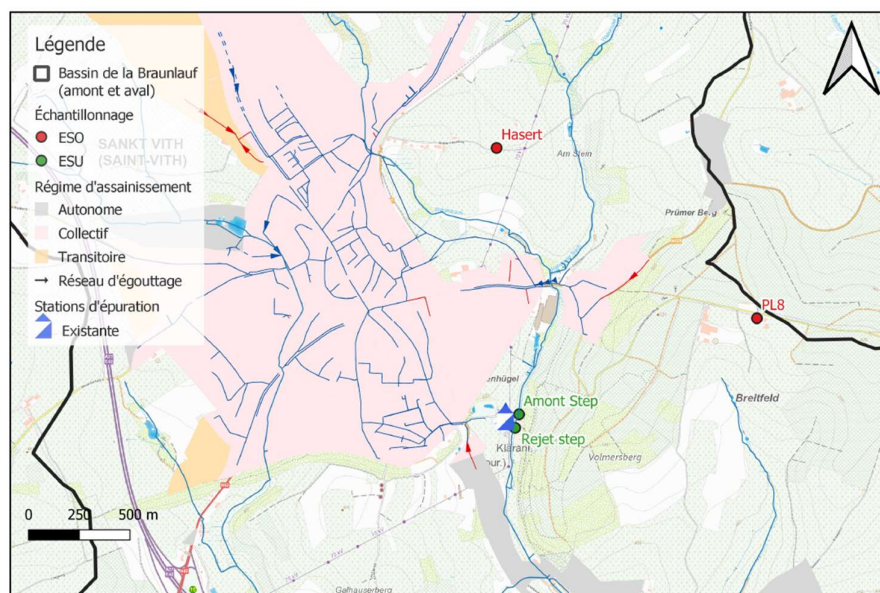


Figure 18 : Réseau d'égouttage à Saint-Vith.

2.2.5. Synthèse générale des interprétations liées au bassin de la Braunlauf

La signature isotopique de la station d'échantillonnage *Amont Step* est plutôt de type agricole. Cependant cette station d'échantillonnage ne présente pas de concentrations particulièrement élevées en substances agricoles. Les stations d'échantillonnage *Neubrück* et le point d'échantillonnage *Station Limni* présentent les concentrations les plus élevées en substances agricoles du jeu de données. Cela peut s'expliquer par leur localisation : *Neubrück* est située à l'aval du bassin amont tandis que la *Station Limni* est située à l'aval du bassin en général. Ces deux stations d'échantillonnage dans les eaux de surface sont donc plus susceptibles de collecter les eaux de ruissellement d'origine agricole.

Les points à signature urbaine sont principalement des eaux de surface (*Crombach*, *Rodt*, *Neubrück*, *Station Limnimétrique*, *Amont Step* et *Rejet Step*). Seul l'ouvrage souterrain *B3* présente également une signature urbaine. Parmi l'ensemble de ces stations d'échantillonnage, seule *Rodt* présente des substances médicamenteuses marqueuses de rejets d'eaux usées. D'ailleurs, il s'avère réellement que les eaux usées sont directement rejetées en rivière en amont du point d'échantillonnage.

La station *Hasselbach* présente une signature naturelle mais des concentrations en substances médicamenteuses de contraste anormalement élevées et inexpliquées.

Le reste des stations d'échantillonnage présente des signatures naturelles.

2.3. Interprétation des résultats relatifs au bassin de la Thyle

Avant d'interpréter les résultats des analyses isotopiques, il est important d'analyser la variation des rejets de l'entreprise 5N Plus. En effet, la figure 38 du délivrable D02 a montré que les rejets de l'entreprise conditionnent fortement les concentrations en nitrate observées dans les eaux de surface dans le bassin de la Thyle. Il est donc important de clarifier les effets des rejets avant

2.3.1. Analyse de la variation des rejets de l'entreprise 5N Plus

L'entreprise 5N Plus⁹ fait partie d'un groupe canadien international présent en Europe, aux Etats-Unis et en Chine. L'entreprise est un des leaders mondiaux de la production de bismuth mais elle produit également différents types d'alliages (alliages à bas point de fusion et alliages optiques), des prémélanges d'oligo-éléments destinés au secteur de la nourriture animale et des nitrates métalliques destinés à une gamme d'applications industrielles et catalytiques (5N Plus, 2021). Ces composés sont probablement responsables des concentrations élevées en nitrate mesurées en aval de l'entreprise.

Toutefois, il est étonnant d'observer que la station d'échantillonnage dans les eaux de surface *Aval 5N+* ne figure pas parmi celles présentant les concentrations en nitrate les plus élevées mesurées lors de la campagne régionale. En effet, il serait attendu que la station d'échantillonnage *Aval 5N+*, située directement à l'aval de l'entreprise, présente des concentrations élevées en nitrate suite aux rejets de l'entreprise (Figure 19).

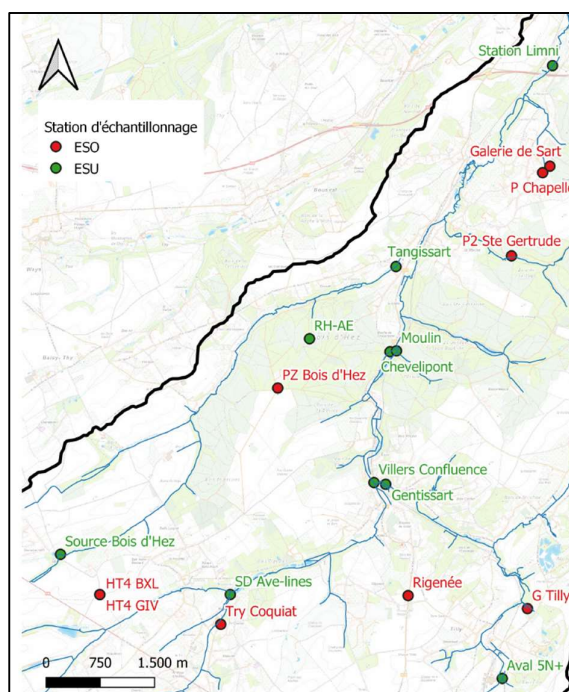


Figure 19: Position des stations d'échantillonnage par rapport à la localisation de l'entreprise 5N Plus.

⁹ Tout au long de ce rapport, l'appellation « 5N Plus » désigne l'entreprise tandis que l'appellation « Aval 5N+ » désigne la station d'échantillonnage située à l'aval de l'entreprise 5N Plus.

Cette faible concentration de nitrate observée à la station *Aval 5N+* en juin 2021 s'explique par le fait que les rejets de l'entreprise ne sont pas continus. Or, la campagne régionale d'échantillonnage a été réalisée sur trois jours (Tableau 12). Les stations d'échantillonnage impactées¹⁰ par les "éventuels" rejets de l'entreprise présentent des concentrations en nitrate plus importantes le lundi 28 juin. Ces concentrations diminuent dans le sens de l'écoulement. Le mardi 29 juin, les stations d'échantillonnage Moulin et Marbisoux, situées soit à l'amont soit dans des affluents indépendants de l'entreprise 5N Plus, présentent des concentrations en nitrate supérieures à celle mesurée directement à la station d'échantillonnage *Aval5N+*. En effet, la station d'échantillonnage *Aval5N+* située directement à l'aval de l'entreprise 5N Plus présente une faible concentration en nitrate : 11,02 mg/L. Cette faible concentration s'explique par l'absence de rejet provenant de l'usine au moment de cet échantillonnage spécifique.

Enfin, le mercredi la concentration mesurée à la *Station Limnimétrique* est de l'ordre de celles mesurées aux stations d'échantillonnage non impactées par les rejets de l'entreprise.

Date d'échantillonnage	Ouvrage	[NO ₃ ⁻]	Position par rapport à l'entreprise
lundi 28-06-21	Gentissart	127,69	Aval
	Confluence	74,89	
	SD Ave-lines	20,90	Aucun lien
	RH-AE	16,50	
	Source Bois d'Hez	2,84	
mardi 29-06-21	Chevelipont	50,93	Aval
	Marbisoux	31,96	Amont
	Moulin	19,62	Aucun lien
	Aval 5N+	11,02	Aval
mercredi 30-06-21	Station Limni	21,10	Aval
	Tangissart	13,67	Aucun lien

Tableau 12 : Échantillonnage des eaux de surface du bassin de la Thyle.

L'hypothèse selon laquelle les rejets de l'entreprise ne sont pas continus est cohérente au vu des importants écarts de concentration en nitrate mis en évidence dans le délivrable D02 (Figure 20). En absence de rejet, le point *Aval 5N+* doit donc être considéré comme le reflet de la signature des eaux de surface provenant de l'amont et non pas comme une source de rejet.

¹⁰ Par « impacté » il est entendu « se situant en aval de l'entreprise »

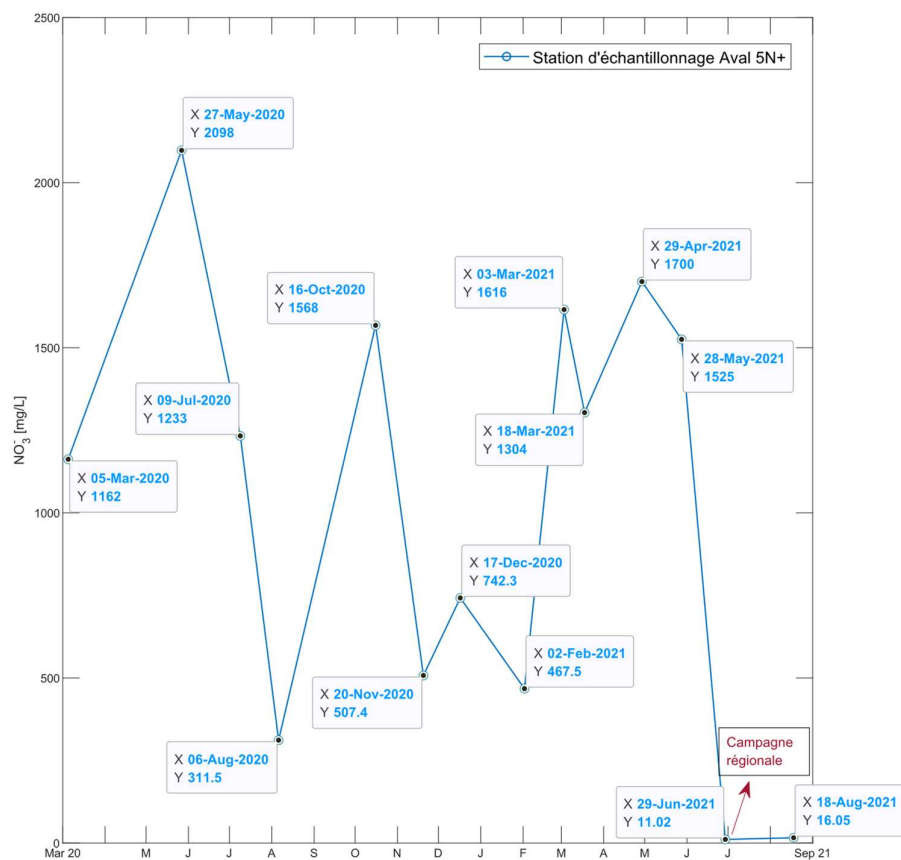


Figure 20: Évolution des concentrations en nitrate observées à la station d'échantillonnage Aval 5N+.

2.3.2. Interprétation et résultats des analyses isotopiques

2.3.2.1. Interprétation des analyses isotopiques relatives à la campagne régionale

La campagne régionale, mise en évidence par un encadré rouge, a été réalisée en juin 2021, en période de basses eaux (Figure 21).

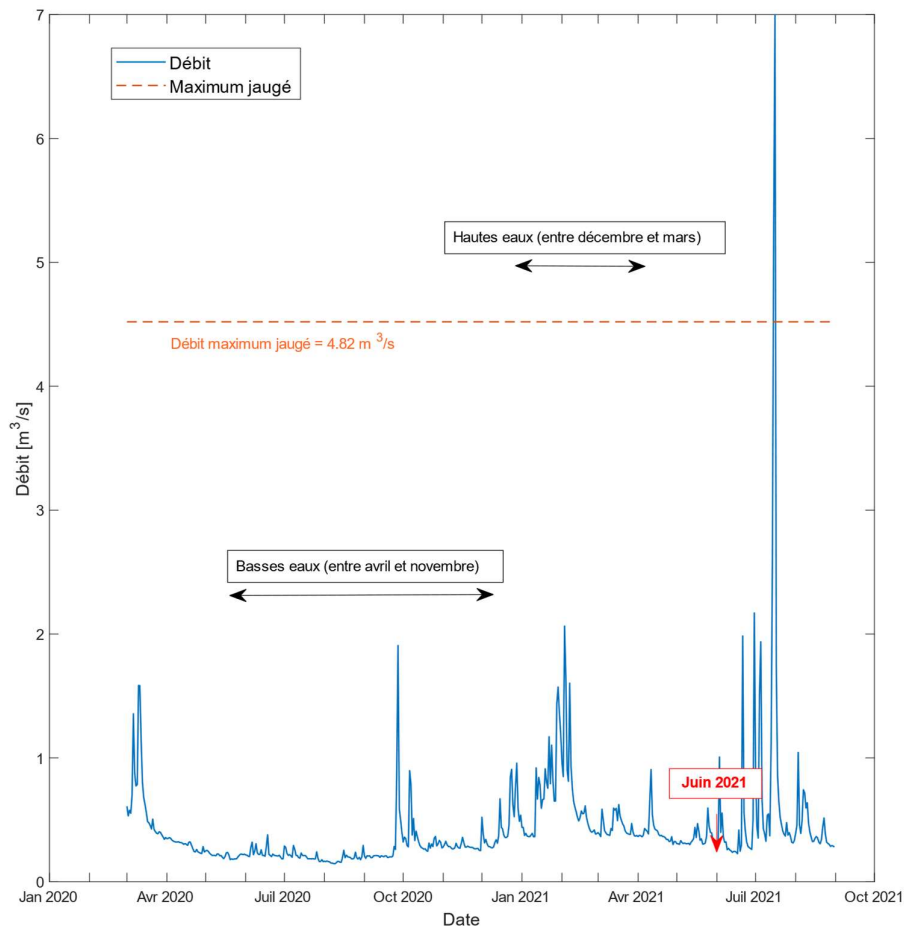


Figure 21 : Évolution temporelle du débit mesuré à la station limnimétrique située à l'exutoire du bassin de la Thyle avec représentation de la campagne régionale.

La majorité des échantillons présente des rapports isotopiques similaires variant entre 3 et 8‰ pour le $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; entre 2 et 6‰ pour le $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ (Figure 22). De manière générale, les signatures isotopiques correspondent aux eaux usées ou au fumier. Les concentrations en nitrate sont importantes, parfois supérieures à 50 mg/L.

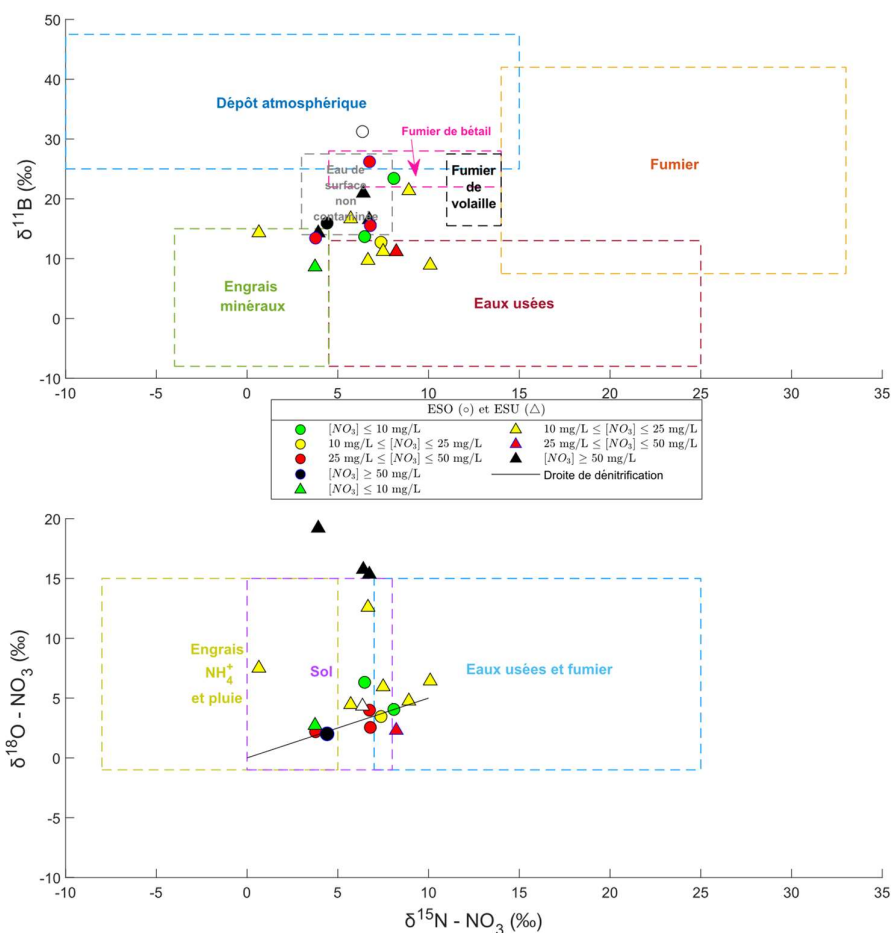


Figure 22 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) réalisés pour la campagne régionale du bassin de la Thyle. Le symbole distingue les échantillonnages réalisés en eaux souterraines (●) de ceux réalisés en eaux de surface (Δ) tandis que la couleur dépend de la concentration en nitrate.

Néanmoins, l'ouvrage souterrain RH-AE présente une signature différente de celle observée pour le reste du jeu de données. Ses rapports isotopiques en $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ sont presque nuls et ceux en $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ sont proches de 7. L'eau échantillonnée est probablement un mélange entre une signature naturelle et agricole.

Les stations d'échantillonnage dans les eaux de surface *Gentissart*, *Confluence*, *Chevelipont* et la *Station Limnimétrique* présentent également des comportements différents. Les stations d'échantillonnage des eaux de surface *Gentissart*, *Confluence* et *Chevelipont* semblent présenter une signature isotopique particulière caractérisée par un enrichissement important en $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$. L'enrichissement en $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ est plus faible pour la *Station Limnimétrique*. Étant donné que l'ensemble de ces points sont situés à l'aval de l'entreprise 5N Plus, il est probable que cette signature isotopique corresponde à un type de rejet industriel particulier. Dans le sens de l'écoulement, la signature tend vers celle des eaux usées avec un enrichissement en $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ et un appauvrissement $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$. L'enrichissement particulièrement important en $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ dans les stations d'échantillonnage des eaux de surface *Villers Confluence*, *Gentissart* et *Chevelipont* peut être lié à un apport accru d'eau d'irrigation ou de drainage par des activités industrielles utilisant des fertilisants riches en nitrate (Sebilo, 2003 ; Chang *et al.*, 2002 ; Mayer *et al.*, 2001 ; Silva *et al.*, 2000 ; Aravena *et al.*, 1993; Böttcher *et al.*, 1990; Voerkelius *et al.*, 1990).

Les stations d'échantillonnage présentant les enrichissements isotopiques $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ les plus faibles sont celles qui présentent les concentrations en nitrate les plus élevées. Cela pourrait témoigner la présence de dénitrification dans le milieu.

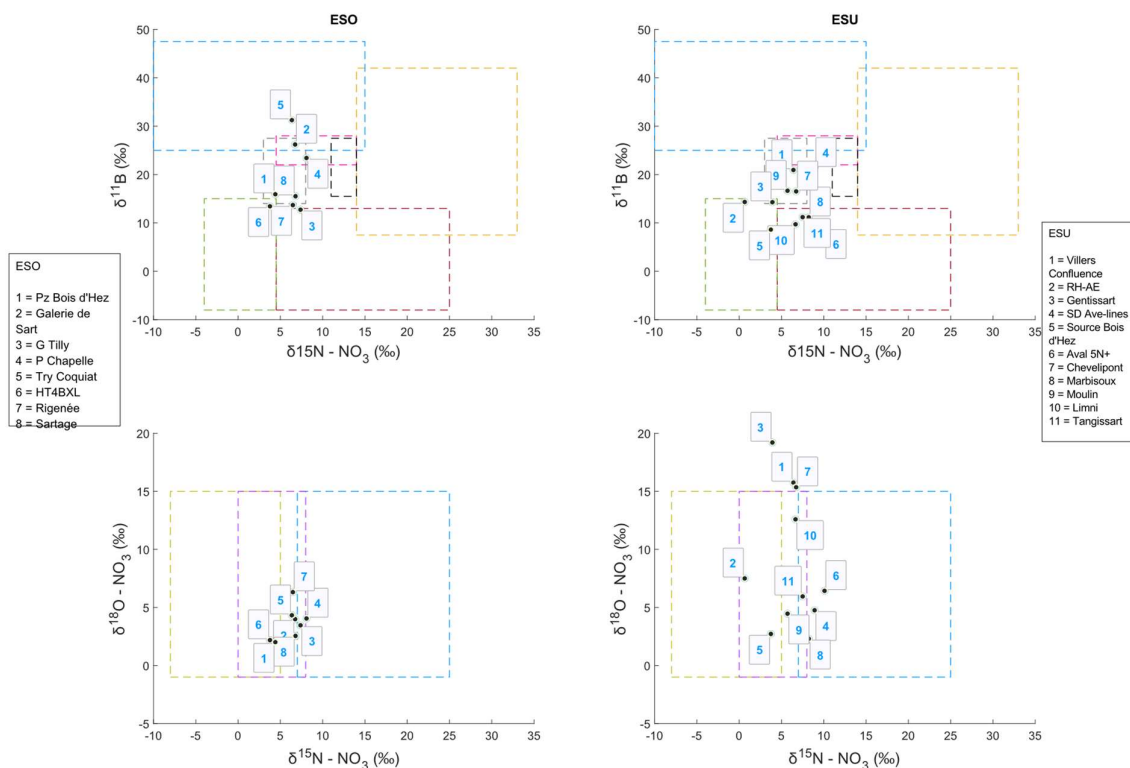


Figure 23 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) réalisés pour la campagne régionale du bassin de la Thyle ; l'étiquette donne le nom de la station d'échantillonnage.

Les concentrations les plus faibles en nitrate correspondent principalement aux ouvrages souterrains (Rigenée et P-Chapelle 1) même si la station d'échantillonnage dans les eaux de surface Source Bois d'Hez présente également des concentrations en nitrate inférieures à 10 mg/L.

Les concentrations les plus élevées en nitrate correspondent principalement aux eaux de surface Gentissart, Confluence et Chevelipont (Figure 23). Ces points sont situés à l'aval de l'entreprise 5N Plus. Les rejets de l'entreprise sont certainement responsables de ces concentrations en nitrate élevées. L'ouvrage souterrain Pz Bois d'Hez présente également des concentrations en nitrate supérieures à 50 mg/L.

Dans le but d'améliorer la discrimination des points, l'isotope stable $\delta^{11}\text{B}$ du bore est utilisé car il met en évidence de manière plus contrastée les différentes sources d'apports de nitrate, naturelles ou anthropiques.

Le jeu de données présente une dispersion plus importante du $\delta^{11}\text{B}$, variant entre 8 et 30‰ (Figure 22). Les stations d'échantillonnage présentant des concentrations importantes en nitrate ne se distinguent plus des autres. La station RH-AE présente une signature *a priori* agricole liée à la présence d'engrais tandis que la station échantillonnée directement à l'Aval de l'entreprise 5N Plus présente une signature isotopique similaire à celle des eaux usées. Seul l'ouvrage souterrain Try Coquiât, situé en zone forestière, présente un enrichissement du $\delta^{11}\text{B}$ correspondant plutôt à une signature naturelle.

Dans le but de mieux distinguer les sources de nitrate, il est également envisageable de combiner les analyses de concentrations en bore [$\mu\text{g/L}$] et nitrate [mg/L] (Widory *et al.*, 2004). Globalement, les eaux souterraines présentent des concentrations en bore inférieures à $10 \mu\text{g/L}$ et des concentrations en nitrate généralement élevées, dépassant même la limite de potabilité de 50 mg/L (Tableau 13). Par comparaison, les quelques stations échantillonnées dans les eaux de surface présentant des concentrations élevées en bore (*i.e.* Villers Confluence, SD Ave-Lines, Chevelipont, Aval 5N+ et Gentissart) indiquent probablement des rejets d'eaux usées.

Ouvrage	Date	Type	[NO ₃]	[B]
PZ Bois d'Hez	28-06-21		78,65	4,1
HT4 BXL	30-06-21		45,40	10
Galerie de Sart	29-06-21		44,65	7,4
Sartage	30-06-21	ESO	40,77	13
G Tilly	29-06-21		23,96	45
P Chapelle	29-06-21		3,06	14
Rigenée	30-06-21		1,00	8,2
Try Coquiat 1	29-06-21		-	9,8
Gentissart	28-06-21	ESU	127,69	45
Villers Confluence	28-06-21		74,89	91
Chevelipont	29-06-21		50,93	64
Marbisoux	29-06-21		31,96	26
Station Limni	30-06-21		21,10	26
SD Ave-lines	28-06-21		20,90	80
Moulin	29-06-21		19,62	7,9
RH-AE	28-06-21		16,50	6,6
Tangissart	30-06-21		13,67	14
Aval 5N+	29-06-21		11,02	51
Source Bois d'Hez	28-06-21		2,84	27

Tableau 13 : Concentrations en nitrate et bore des stations échantillonnées lors de la campagne régionale de la Thyle.

2.3.2.2. Interprétation des analyses isotopiques des eaux de surface en fonction de leur localisation par rapport au réseau hydrographique du bassin

Les résultats des rapports isotopiques des eaux de surface échantillonnées en juin 2021 dans le bassin de la Thyle sont présentés sous la forme de trois groupes définis sur base de leur position par rapport à l'entreprise 5N Plus (Figure 24¹¹) :

- Un groupe « entreprise 5N Plus en absence de rejet » constitué uniquement de la station d'échantillonnage *Aval 5N+* sachant qu'elle n'a pas fait l'objet de rejet lors de son échantillonnage. En toute logique, ce point présente une signature correspondant plutôt à celle des échantillonnages effectués en amont de l'entreprise ;
- Un groupe constitué des « Stations d'échantillonnage impactées » par l'entreprise, *i.e.* celles situées à l'aval de l'entreprise ;
- Un groupe des « Stations d'échantillonnage non impactées » par l'entreprise, *i.e.* celles situées soit en amont soit sur des affluents indépendants.

¹¹ Les étiquettes des points sont indiquées à la Figure 23.

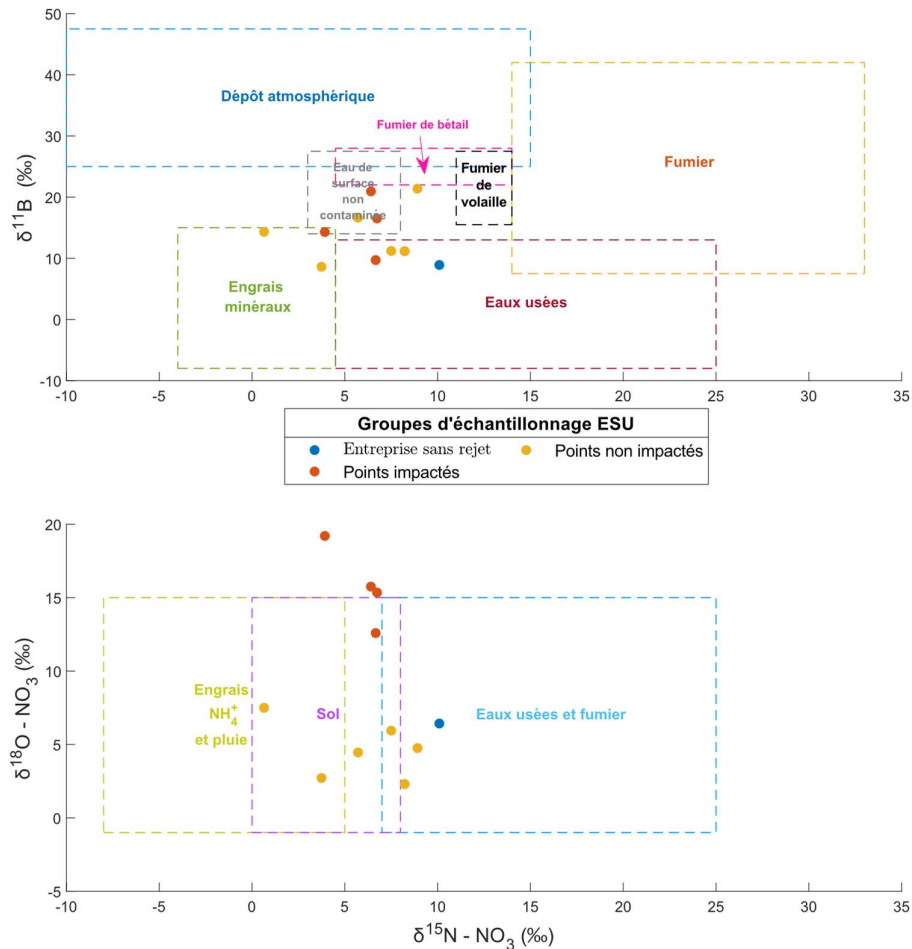


Figure 24 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) réalisés pour les points d'échantillonnage en eau de surface de la campagne régionale selon leur position dans le bassin hydrographique.

Le groupe constitué des points impactés par l'entreprise forme un cluster dans le graphe binaire $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$). Dans le sens de l'écoulement, il y a enrichissement en $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ et un appauvrissement en $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ avec également une diminution des concentrations en nitrate.

Les différents groupes sont nettement moins différenciés dans le graphe binaire ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{11}\text{B}$). Dans le cas de ce bassin, le rejet 5N Plus est clairement caractérisé par une signature atypique, avec un très fort enrichissement du $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$.

Le point bleu correspond à l'échantillonnage effectué à l'aval de l'entreprise 5N Plus. Comme attendu, la signature en aval de l'entreprise correspond à celle des eaux usées.

2.3.2.3. Analyse de l'influence de la période « hautes eaux » « basses eaux » sur la signature des eaux de surface.

Cette section a pour but d'observer si la période de « hautes eaux » ou de « basses eaux » influence la signature isotopique des eaux de surface¹².

¹² L'analyse n'a pas été faite pour les eaux souterraines car aucun ouvrage souterrain n'a été échantillonné en période de hautes-eaux

Les campagnes réalisées en hautes et basses eaux ont eu lieu respectivement en février et juin 2021 (Figure 25).

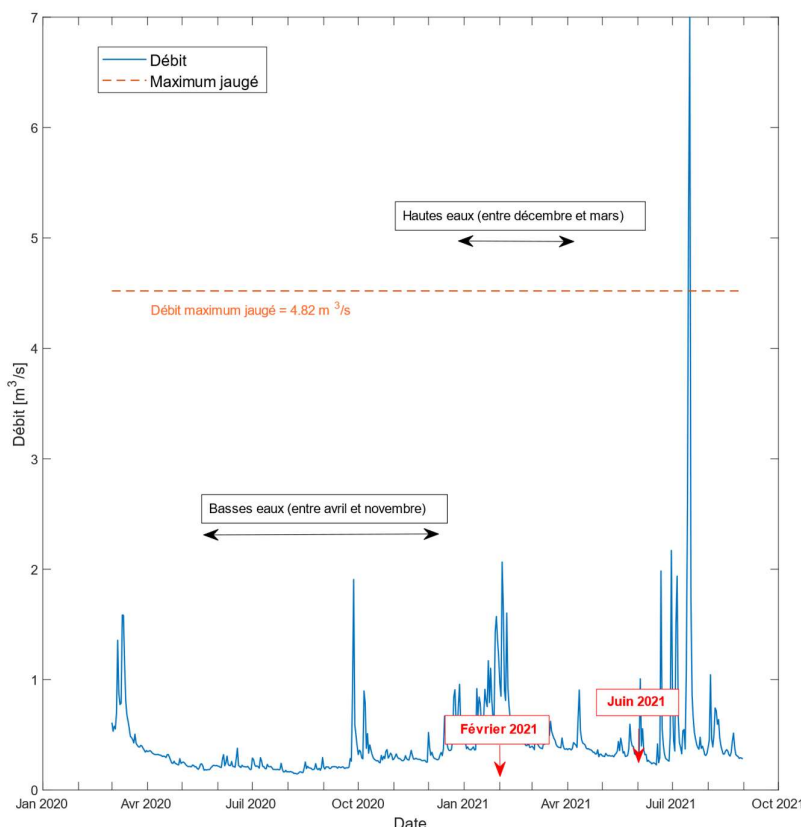


Figure 25 : Évolution temporelle du débit mesuré à la station limnimétrique située à l'exutoire du bassin de la Thyle et distinction entre les campagnes d'échantillonnage en hautes et basses eaux.

Comme mis en évidence dans le délivrable D02, les concentrations en nitrate varient au cours du temps probablement en raison des variations des rejets issus de l'entreprise 5N Plus. L'analyse des différences de concentrations en nitrate entre février et juin 2021 (Tableau 14) montre que l'entreprise 5N Plus présente des concentrations en nitrate en juin 2021 nettement inférieures à celles observées en février 2021. L'entreprise ne rejetait donc vraisemblablement pas lors de l'échantillonnage de juin 2021.

		févr-21	juin-21
Pas de lien avec les rejets de l'entreprise	RH-AE	-	16,50
	SD Ave-lines	22,48	20,90
	Source Bois d'Hez	22,74	2,84
	Marbisoux	28,90	31,96
	Moulin	13,20	19,62
	Tangissart	28,97	13,67
Potentiellement impacté car situées en aval de l'entreprise	Villers Confluence	51,90	74,89
	Gentissart	103,00	127,69
	Aval 5N+	467,52	11,02
	Chevelipont	49,00	50,93
	Station Limni	36,35	21,10

Tableau 14 : Concentrations en nitrate mesurées en février et juin 2021 dans les eaux de surface du bassin de la Thyle

Les concentrations en nitrate les plus élevées sont observées à l'aval de l'entreprise 5N Plus (Figure 26). Ces stations d'échantillonnage présentent des valeurs de $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ supérieures à 15 ‰ et du $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ compris en 0 et 8 ‰. Les rejets de l'entreprise sont donc bien corrélés avec une hausse des concentrations de nitrates associées avec un enrichissement des isotopes $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$.

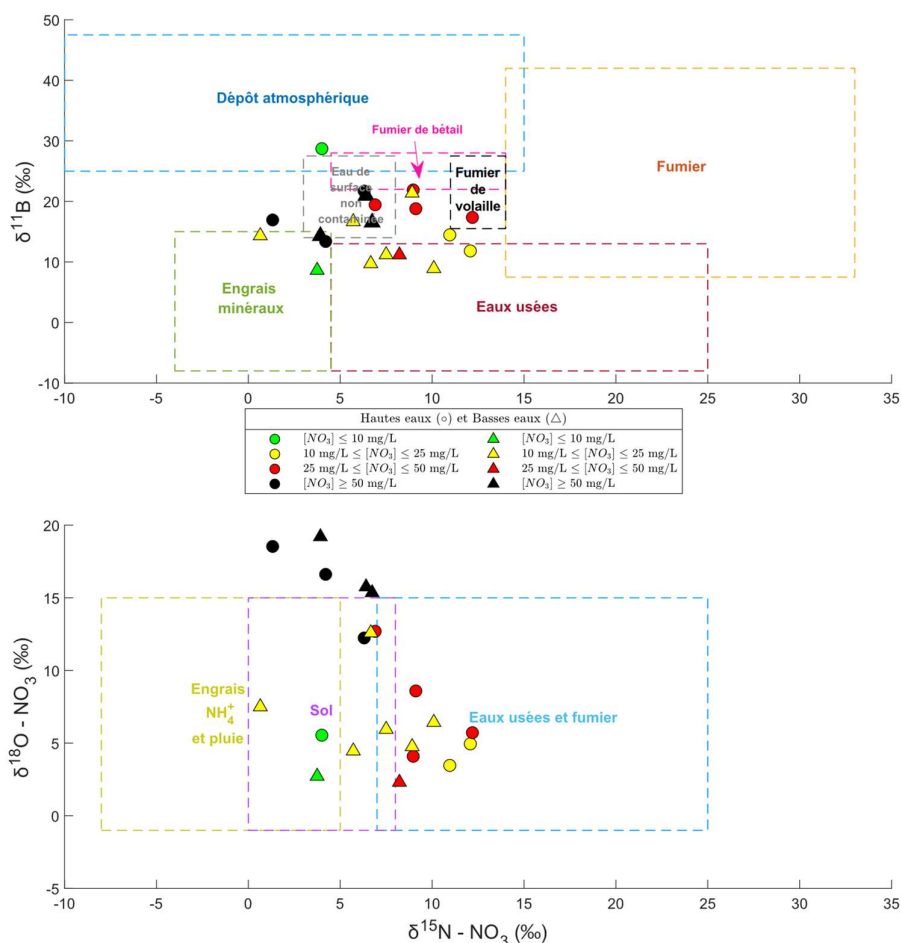


Figure 26 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour les points d'échantillonnage des eaux de surface en hautes et basses eaux. Le symbole distingue les hautes-eaux (●) des basses-eaux (△) tandis que la couleur dépend de la concentration en nitrate.

Pour une même station d'échantillonnage, les quelques différences de signature entre les basses et hautes eaux peuvent être liées à de multiples facteurs : différence en termes de rejet, de débit, Les signatures isotopiques de la station d'échantillonnage *Aval 5N+* en hautes et basses eaux sont complètement différentes (Figure 27) parce qu'en février 2021 l'entreprise rejetait pendant l'échantillonnage, tandis qu'en juin 2021, elle ne rejetait pas. Les stations d'échantillonnage pour lesquelles la concentration en nitrate reste approximativement inchangée entre février et juin 2021 présentent des écarts de signature beaucoup plus faibles (ex : les stations d'échantillonnage *Moulin* et *Chevelipont*). Globalement, les stations d'échantillonnage potentiellement impactées (Tableau 14) par l'entreprise présentent de faibles contrastes entre leurs signatures en hautes ou basses eaux (exemple : *Confluence*, *Gentissart* et *Chevelipont*). Cela est certainement dû au fait que les rejets de l'entreprise influencent fortement la signature isotopique des échantillons.

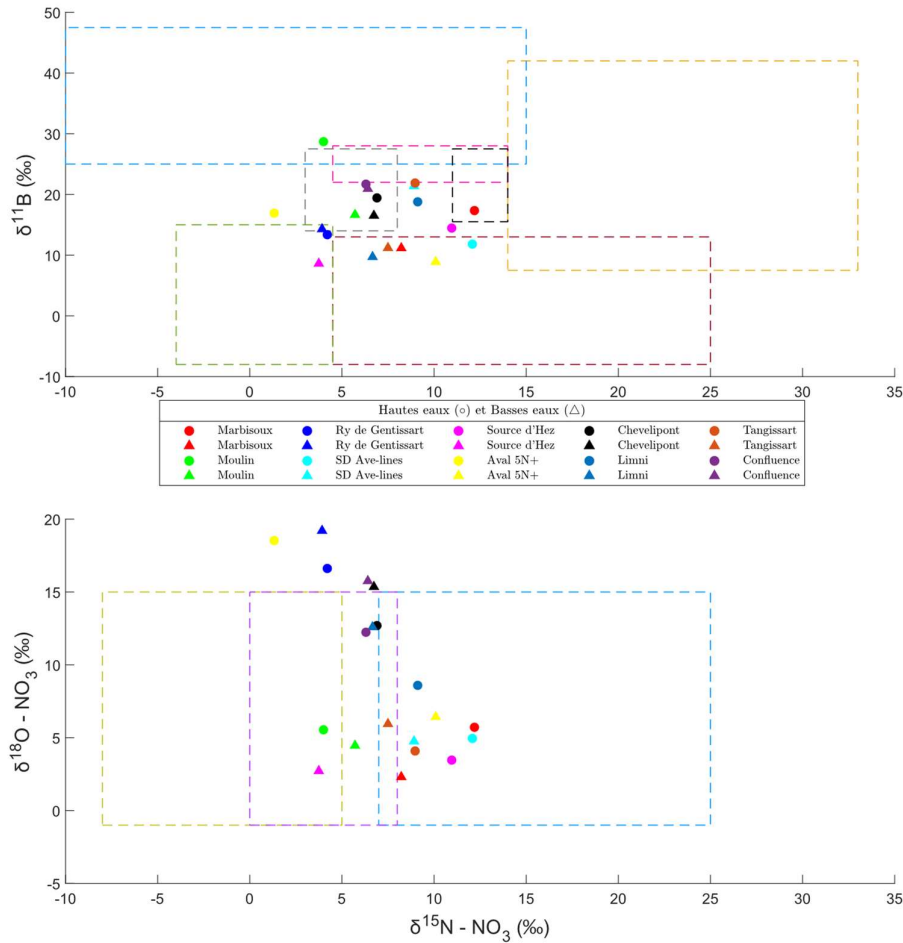


Figure 27 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour les points d'échantillonnage des eaux de surface en hautes et basses eaux. Le symbole distingue les hautes-eaux (●) des basses-eaux (Δ) tandis que la couleur des symboles donne l'étiquette de l'ouvrage.

2.3.3. Interprétation globale et résultats des analyses relatives aux substances médicamenteuses

La campagne d'échantillonnage comprend 11 stations d'échantillonnage pour les eaux de surface, 10 pour les eaux souterraines.

La liste des différents types substances médicamenteuses répertoriées dans le bassin de la Thyle (Tableau 15) laisse apparaître que certaines substances médicamenteuses sont présentes dans les eaux de surface mais pas dans les eaux souterraines : l'acide fénofibrique, le carbamazépine, du carbamazépine-10,11-epoxide, le diclofénac, l'érythromycine, le furosémide, l'hydroxibuprofène, l'ibuprofène, l'iopromide, l'irbesartan, le kétoprofène, le losartan, le lyncomycine, le MCPA, le naproxène, l'oxazépram, le ramipril, le ramiprilate, le rosuvastatine, le sulfadiazine, le sulfaméthoxazole, le trimétazidine et le venlafaxine.

Les substances médicamenteuses le plus souvent observées sont : la caféine (19), la cotinine (18), le bentazone (16), l'isoproturon (15), le paracétamol (13), le sotalol (12) et l'aténolol (12). Les deux premières substances médicamenteuses font partie du groupe « Lifestyle ». Leur présence dans les stations échantillonnées peut s'expliquer par le rejet d'eaux usées domestique ou par les conditions d'échantillonnage/de laboratoire (ex : pause-café avant manipulation des échantillons, ...).

Le bentazone et l'isoproturon sont des herbicides utilisés dans différentes sortes de cultures (luzerne, maïs, de pois, de soja, blé ...). Ces deux substances médicamenteuses sont des marqueurs d'activités agricoles. Le paracétamol, le sotalol et l'aténolol sont des substances médicamenteuses marqueuses d'activité urbaines.

Les stations d'échantillonnage impactées par la plus grande variété de substances médicamenteuses sont : *SD Ave-lines* (34), *Villers Confluence* (31), la *station Limnimétrique* (31), *Chevelipont* (29) et *Source Bois d'Hez* (29). Les eaux de surface présentent une plus large variété de substances médicamenteuses observées à des concentrations supérieures en comparaison avec celles relevées dans les eaux souterraines. En effet, les eaux de surface sont plus sujettes à la présence d'intrants agricoles et de substances médicamenteuses car elles ne bénéficient pas de l'atténuation naturelle du sol.

ESU (11 stations échantillonnées)						ESO (10 stations échantillonnées)							
Nom	Type	Nb	min	Med	Moy	MAX	Nom	Type	Nb	min	Med	Moy	MAX
Bentazone	A	9	2,5	12,5	11,35889	16,25	Bentazone	A	7	1,05	5,18	13,35714	60,18
(2,6-Dichlorobenzamide)	A	10	5,77	43,2	38,964	60,68	(2,6-Dichlorobenzamide)	A	5	3,87	10,38	16,564	51,44
Isoproturon	A	9	0,5	1,39	6,352222	48,2	Isoproturon	A	6	0,5	0,5	0,5	0,5
MCPA	A	9	15,22	51,25	66,04556	140,07	MCPA	A					
Sulfadiazine	A	5	0,5	1,19	1,038	1,75	Sulfadiazine	A					
Erythromcyne	S-A	3	2,11	2,44	3,01	4,48	Erythromcyne	S-A					
Furosémide	S-A	1	26,17	26,17	26,17	26,17	Furosémide	S-A					
Hydrochlorothiazide	S-A	9	4,04	34,9	42,21889	119,63	Hydrochlorothiazide	S-A	2	1,08	1,6	1,6	2,12
Kétoprofène	S-A	2	6,92	7,35	7,35	7,78	Kétoprofène	S-A					
Caféine	L	10	0,5	193,315	396,995	1174	Caféine	L	9	0,5	7,2	205,6589	1776
Cotinine	L	11	0,5	16,28	23,78455	87,16	Cotinine	L	7	0,5	0,5	2,414286	13,25
Acide fénobifrique	S	4	74,43	228,005	312,81	720,8	Acide fénobifrique	S					
Aténolol	S	10	0,5	4,42	5,762	20,37	Aténolol	S	2	0,5	0,5	0,5	0,5
Carbamazépine	S	4	25	25	35,075	65,3	Carbamazépine	S					
Carbamazépine-10,11-epoxide	S	4	1,93	2,895	3,32	5,56	Carbamazépine-10,11-epoxide	S					
Citalopram	S	8	0,5	2,225	3,25375	10,15	Citalopram	S	1	0,5	0,5	0,5	0,5
Clarithromycine	S	8	2	8,475	7,815	14,27	Clarithromycine	S	2	2	3,565	3,565	5,13
Diclofenac	S	9	2	55,08	58,34444	192,44	Diclofenac	S					
Erythromcyne	S-A	3	2,11	2,44	3,01	4,48	Erythromcyne	S-A					
Furosémide	S-A	1	26,17	26,17	26,17	26,17	Furosémide	S-A					
Hydrochlorothiazide	S-A	9	4,04	34,9	42,21889	119,63	Hydrochlorothiazide	S-A	2	1,08	1,6	1,6	2,12
Hydroxyibuprofène	S	9	55,32	188,19	321,8722	1418	Hydroxyibuprofène	S					
Ibuprofène	S	8	21,1	73,895	123,86	437,09	Ibuprofène	S					
Ioméprol	S	8	20,65	165,985	682,8338	2372,6	Ioméprol	S	1	34,09	34,09	34,09	34,09
Iopromide	S	4	52,16	222,46	308,02	735	Iopromide	S					
Irbesartan	S	6	25	116,435	157,4633	354,83	Irbesartan	S					
Kétoprofène	S-A	2	6,92	7,35	7,35	7,78	Kétoprofène	S-A					
Losartan	S	9	3,85	25,49	31,91	123,31	Losartan	S					
Lyncomycine	S	2	1,21	1,435	1,435	1,66	Lyncomycine	S					
Métropolol	S	7	0,5	5,38	5,87	11,18	Métropolol	S	1	0,5	0,5	0,5	0,5
Naproxène	S	5	16,42	69,4	59,338	100,04	Naproxène	S					
Oxazépram	S	1	28,44	28,44	28,44	28,44	Oxazépram	S					
Paracétamol	S	9	2	102,47	216,2111	599,8	Paracétamol	S	4	2	6,19	6,85	13,02
Ramipril	S	1	0,5	0,5	0,5	0,5	Ramipril	S					
Ramiprilate	S	5	6	6	7,276	12,38	Ramiprilate	S					
Rosuvastatine	S	6	3,32	13,22	23,19833	71,57	Rosuvastatine	S					
Sotalol	S	9	8,21	59,09	236,11	1466,8	Sotalol	S	3	0,5	0,5	0,843333	1,53
Sulfaméthoxazole	S	3	2,28	4,2	5,486667	9,98	Sulfaméthoxazole	S					
Tramadol	S	8	6,06	46,38	78,4775	270,99	Tramadol	S	1	2	2	2	2
Trimétazidine	S	3	0,5	1,94	1,526667	2,14	Trimétazidine	S					
Venlafaxine	S	9	2	15,91	33,37889	149,97	Venlafaxine	S					

Tableau 15 : Liste des substances médicamenteuses répertoriées dans les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin de la Thyle (vert : domaine agricole ; jaune : hormone ; gris : "Lifestyle" ; rouge : domaine de la santé humaine).

2.3.4. Interprétations détaillées des données relatives à chaque groupe de substances (i.e la santé humaine, le domaine agricole et le groupe dit « Lifestyle »)

Dans cette section, différents tableaux sont présentés. Les cases des tableaux sont colorées en fonction de leur valeur : plus la valeur est élevée, plus la barre de coloration de la case est longue. L'ensemble des données est présenté de deux manières différentes afin de permettre une vision globale du jeu de données :

- Dans chaque tableau supérieur¹³, les barres de couleur sont réalisées substance par substance ce qui permet de mettre en évidence les différences de concentrations entre les eaux de surface et les eaux souterraines pour une même substance médicamenteuse (*explication* : la case correspondant à la station d'échantillonnage présentant la concentration maximale d'une substance médicamenteuse est entièrement colorée ; la longueur des barres correspondant aux autres stations d'échantillonnage est pondérée sur la concentration maximale locale de la substance médicamenteuse considérée).
- Dans chaque tableau inférieur¹⁴, la coloration des barres est basée sur l'ensemble du jeu de données ce qui permet de mettre en évidence, sous la forme d'un tableau croisé, les stations d'échantillonnage qui présentent les concentrations les plus élevées (*explication* : la longueur de l'entièreté des barres sont pondérées sur la valeur de la concentration maximale globale du jeu de données).

2.3.4.1. Analyse détaillée concernant les substances du domaine de la santé humaine

Les eaux de surface présentent une diversité plus importante de substances médicamenteuses caractérisées par des concentrations nettement plus importantes que celles observées dans les eaux souterraines (Tableau 16). Le jeu de données présente des concentrations particulièrement importantes en ioméprol (de l'ordre de 2300 ng/L), en hydroxybuprofène (de l'ordre de 1400 ng/L), en sotalol (de l'ordre de 1400 ng/L) et, dans une moindre mesure, en acide fénofibrique et paracétamol (de l'ordre de 650 ng/L). Les ouvrages les plus impactés par ces substances médicamenteuses sont : *Source Bois d'Hez, SD Ave-Lines et Chevelipont*.

Les stations échantillonnées dans les eaux de surface *Moulin* et *RH-AE* ne présentent presque qu'aucune substance médicamenteuse certainement car ces points ont été échantillonnés dans de petits affluents.

¹³ Celui de gauche pour le groupe dit « Lifestyle »

¹⁴ Celui de gauche pour le groupe dit « Lifestyle »

Ouvrage	Type	Date	Ac. Fénoibifrib.	Aténolol	Carbamaz.	Carb. _{10,11} ép.	Citalopram	Clarithromy.	Diclofenac	Erythromcyne	Furosémide	Hydrochloro.	Hydroxyibu.	Ibuprofène	Ioméprol	Iopromide	Irbesartan
Station Limni		30-06-21	358,87	8,31	25	2,34	1,89	4,32	75,28	2,11		56,46	322,96	166,66	204,66	348,17	83,05
Tangissart		30-06-21		0,5				2	5,86			6,94	55,32	26,04	20,65		
Marbisoux		29-06-21		0,5			1,96		4,7			13,87	228,14	49,3	67,38		
Aval 5 N+		29-06-21		0,5			0,5	2	2			4,04	106,14		35,27		25
Chevelipont	E	29-06-21		5,53	25	3,45	4,51	13,52	103,05	4,48		66,66	125,21	55,38	2372,6		149,82
Moulin	S	29-06-21															
SD Ave-lines	U	29-06-21	720,8	10,8	65,3	5,56	10,15	9,46	192,44			119,63	354,73	142,9	298,2	96,75	261,39
Source Bois d'Hez		29-06-21	74,43	20,37			2,49	14,27	81,84	2,44		72,79	1418	437,09	2336,6	735	354,83
RH-AE		29-06-21		0,5													
Villers Confluence		29-06-21	97,14	7,3	25	1,93	3,09	7,53	55,08		26,17	34,9	188,19	92,41	127,31	52,16	70,69
Gentissart		29-06-21		3,31			1,44	9,42	4,85			4,68	98,16	21,1			
Sartage		30-06-21															
HT4 GIV		30-06-21															
HT4 BXL		30-06-21															
Rigenée		30-06-21										2,12					
Try Coquiat 1	E	29-06-21															
P2 Ste Gertrude	S	29-06-21		0,5			0,5					1,08			34,09		
Galerie de Sart	O	29-06-21															
P Chapelle		29-06-21		0,5					2								
G Tilly		29-06-21															
Pz Bois d'Hez		29-06-21							5,13								

Ouvrage	Type	Date	Ac. Fénoibifrib.	Aténolol	Carbamaz.	Carb. _{10,11} ép.	Citalopram	Clarithromy.	Diclofenac	Erythromcyne	Furosémide	Hydrochloro.	Hydroxyibu.	Ibuprofène	Ioméprol	Iopromide	Irbesartan
Station Limni		30-06-21	358,87	8,31	25	2,34	1,89	4,32	75,28	2,11		56,46	322,96	166,66	204,66	348,17	83,05
Tangissart		30-06-21		0,5				2	5,86			6,94	55,32	26,04	20,65		
Marbisoux		29-06-21		0,5			1,96		4,7			13,87	228,14	49,3	67,38		
Aval 5 N+		29-06-21		0,5			0,5	2	2			4,04	106,14		35,27		25
Chevelipont	E	29-06-21		5,53	25	3,45	4,51	13,52	103,05	4,48		66,66	125,21	55,38	2372,6		149,82
Moulin	S	29-06-21															
SD Ave-lines	U	29-06-21	720,8	10,8	65,3	5,56	10,15	9,46	192,44			119,63	354,73	142,9	298,2	96,75	261,39
Source Bois d'Hez		29-06-21	74,43	20,37			2,49	14,27	81,84	2,44		72,79	1418	437,09	2336,6	735	354,83
RH-AE		29-06-21		0,5													
Villers Confluence		29-06-21	97,14	7,3	25	1,93	3,09	7,53	55,08		26,17	34,9	188,19	92,41	127,31	52,16	70,69
Gentissart		29-06-21		3,31			1,44	9,42	4,85			4,68	98,16	21,1			
Sartage		30-06-21															
HT4 GIV		30-06-21															
HT4 BXL		30-06-21															
Rigenée		30-06-21										2,12					
Try Coquiat 1	E	29-06-21															
P2 Ste Gertrude	S	29-06-21		0,5			0,5					1,08			34,09		
Galerie de Sart	O	29-06-21															
P Chapelle		29-06-21		0,5					2								
G Tilly		29-06-21															
Pz Bois d'Hez		29-06-21							5,13								

Ouvrage	Type	Date	Kétoprofène	Losartan	Lyncomycine	Metroprolol	Naproxène	Oxazépram	Paracétamol	Ramipril	Ramiprilate	Rosuvastatine	Sotalol	Sulfaméthoxa.	Tramadol	Trimétazidine	Venlafaxine
Station Limni		30-06-21	6,92	28,82		6,81			599,8		6	34,15	70,74	4,2	54,87		15,91
Tangissart		30-06-21		3,85		0,5			53,18			3,71	8,21		13,19	0,5	2
Marbisoux		29-06-21		11,64			100,04		406,36			5,97	44		15,57		7,98
Aval 5 N+		29-06-21		9,86					50,95				10,85				8,5
Chevelipont	E	29-06-21		25,82		8,96	24,81		296,32		12,38		132,42	9,98	109,42	2,14	39,51
Moulin	S	29-06-21															
SD Ave-lines	U	29-06-21	7,78	52,63	1,66	5,38	86,02		412	0,5	6	71,57	317,38	2,28	119,83	1,94	52,25
Source Bois d'Hez		29-06-21		123,31		11,18	69,4	28,44	2		6	3,32	1466,8		270,99		149,97
RH-AE		29-06-21															
Villers Confluence		29-06-21		25,49	1,21	4,6	16,42		102,47		6	20,47	59,09		37,89		17,27
Gentissart		29-06-21		5,77		3,66			22,82				15,5		6,06		7,02
Sartage		30-06-21															
HT4 GIV		30-06-21															
HT4 BXL		30-06-21															
Rigenée		30-06-21							10,38				0,5				
Try Coquiât 1	E	29-06-21							2								
P2 Ste Gertrude	S	29-06-21				0,5			2				1,53		2		
Galerie de Sart	O	29-06-21							13,02								
P Chapelle		29-06-21															
G Tilly		29-06-21															
Pz Bois d'Hez		29-06-21											0,5				

Ouvrage	Type	Date	Kétoprofène	Losartan	Lyncomycine	Metroprolol	Naproxène	Oxazépram	Paracétamol	Ramipril	Ramiprilate	Rosuvastatine	Sotalol	Sulfaméthoxa.	Tramadol	Trimétazidine	Venlafaxine
Station Limni		30-06-21	6,92	28,82		6,81			599,8		6	34,15	70,74	4,2	54,87		15,91
Tangissart		30-06-21		3,85		0,5			53,18			3,71	8,21		13,19	0,5	2
Marbisoux		29-06-21		11,64			100,04		406,36			5,97	44		15,57		7,98
Aval 5 N+		29-06-21		9,86					50,95				10,85				8,5
Chevelipont	E	29-06-21		25,82		8,96	24,81		296,32		12,38		132,42	9,98	109,42	2,14	39,51
Moulin	S	29-06-21															
SD Ave-lines	U	29-06-21	7,78	52,63	1,66	5,38	86,02		412	0,5	6	71,57	317,38	2,28	119,83	1,94	52,25
Source Bois d'Hez		29-06-21		123,31		11,18	69,4	28,44	2		6	3,32	1466,8		270,99		149,97
RH-AE		29-06-21															
Villers Confluence		29-06-21		25,49	1,21	4,6	16,42		102,47		6	20,47	59,09		37,89		17,27
Gentissart		29-06-21		5,77		3,66			22,82				15,5		6,06		7,02
Sartage		30-06-21															
HT4 GIV		30-06-21															
HT4 BXL		30-06-21															
Rigenée		30-06-21							10,38				0,5				
Try Coquiât 1	E	29-06-21							2								
P2 Ste Gertrude	S	29-06-21				0,5			2				1,53		2		
Galerie de Sart	O	29-06-21							13,02								
P Chapelle		29-06-21															
G Tilly		29-06-21															
Pz Bois d'Hez		29-06-21											0,5				

Tableau 16 : Détail des concentrations des substances médicamenteuses observées dans le bassin de la Thyle

2.3.4.2. Analyse détaillée concernant les substances du domaine agricole

Les eaux de surface sont caractérisées par une plus grande diversité de substances agricoles (Tableau 17). Néanmoins, d'importantes concentrations en herbicides tels que le 2,6 dichlorobenzamide et le bentazone sont observées dans les eaux souterraines particulièrement dans la station d'échantillonnage des eaux souterraines *Try Coquiat 1*.

La station d'échantillonnage dans les eaux de surface *Aval 5N+* présente des concentrations particulièrement élevées en MCPA, un herbicide bon marché utilisé tant par les particuliers qu'en agriculture. La *Station Limnimétrique* ainsi que *SD Ave-lines* présentent également des concentrations élevées en MCPA mais dans une moindre mesure.

Presque l'entièreté des points d'échantillonnage présente des traces en 2,6-Dichlorobenzamide. Seulement les stations d'échantillonnage *RAS* et *Moulin*, deux petits affluents, présentent très peu de substances agricoles.

Ouvrage	Type	Date	Bentazone (2,6-Dichloro.)	Isoproturon	MCPA	Sulfadiazine	Erythromcyne	Furosémide	Hydrochloro.	Kétoprofène
Station Limni		30-06-21	10,26	33,49	1,49	114,18	1,75	2,11	56,46	6,92
Tangissart		30-06-21	15,2	19,99	1,39	51,25			6,94	
Marbisoux		29-06-21	12,5	28,22		15,22			13,87	
Aval 5 N+		29-06-21	9	43,57	0,5	140,07			4,04	
Chevelipont	E	29-06-21	12,78	51,26	1,62	34,23	1,25	4,48	66,66	
Moulin	S	29-06-21		5,77	0,5					
SD Ave-lines	U	29-06-21	16,25	60,68	1,03	93,05	1,19		119,63	7,78
Source Bois d'Hez		29-06-21	2,5	46,41	48,2	78,03	0,5	2,44	72,79	
RH-AE		29-06-21								
Villers Confluence		29-06-21	14,56	57,42	1,94	34,77	0,5	26,17	34,9	
Gentissart		29-06-21	9,18	42,83	0,5	33,61			4,68	
Sartage		30-06-21								
HT4 GIV		30-06-21								
HT4 BXL		30-06-21			0,5					
Rigenée		30-06-21	2,15	5,68					2,12	
Try Coquiât 1	E	29-06-21	60,18	51,44	0,5					
P2 Ste Gertrude	S	29-06-21	5,18		0,5				1,08	
Galerie de Sart	O	29-06-21	15,07	3,87						
P Chapelle		29-06-21	1,05	10,38	0,5					
G Tilly		29-06-21	1,39	11,45	0,5					
Pz Bois d'Hez		29-06-21	8,48		0,5					

Ouvrage	Type	Date	Bentazone (2,6-Dichloro.)	Isoproturon	MCPA	Sulfadiazine	Erythromcyne	Furosémide	Hydrochloro.	Kétoprofène
Station Limni		30-06-21	10,26	33,49	1,49	114,18	1,75	2,11	56,46	6,92
Tangissart		30-06-21	15,2	19,99	1,39	51,25			6,94	
Marbisoux		29-06-21	12,5	28,22		15,22			13,87	
Aval 5 N+		29-06-21	9	43,57	0,5	140,07			4,04	
Chevelipont	E	29-06-21	12,78	51,26	1,62	34,23	1,25	4,48	66,66	
Moulin	S	29-06-21		5,77	0,5					
SD Ave-lines	U	29-06-21	16,25	60,68	1,03	93,05	1,19		119,63	7,78
Source Bois d'Hez		29-06-21	2,5	46,41	48,2	78,03	0,5	2,44	72,79	
RH-AE		29-06-21								
Villers Confluence		29-06-21	14,56	57,42	1,94	34,77	0,5	26,17	34,9	
Gentissart		29-06-21	9,18	42,83	0,5	33,61			4,68	
Sartage		30-06-21								
HT4 GIV		30-06-21								
HT4 BXL		30-06-21			0,5					
Rigenée		30-06-21	2,15	5,68					2,12	
Try Coquiât 1	E	29-06-21	60,18	51,44	0,5					
P2 Ste Gertrude	S	29-06-21	5,18		0,5				1,08	
Galerie de Sart	O	29-06-21	15,07	3,87						
P Chapelle		29-06-21	1,05	10,38	0,5					
G Tilly		29-06-21	1,39	11,45	0,5					
Pz Bois d'Hez		29-06-21	8,48		0,5					

Tableau 17 : Détail des concentrations des substances agricoles observées dans le bassin de la Thyle.

2.3.4.3. Analyse détaillée concernant les substances du domaine dit « Lifestyle »

À l'exception de l'ouvrage *Rigenée* qui présente des concentrations élevées en caféine, les eaux de surface présentent globalement des concentrations supérieures à celles des eaux souterraines (Tableau 18). Outre le fait que les conditions de laboratoire et d'échantillonnage pourraient influencer les analyses, une tendance semble tout de même se dégager entre les eaux de surface et les eaux souterraines : les eaux de surface présentent en moyenne des concentrations en caféine et cotinine plus élevées que les eaux souterraines. Étant donné cette tendance, il est probable que les concentrations élevées en substance de type « Lifestyle » mesurées dans les eaux de surface soit liée à l'urbanisation du bassin ainsi qu'au rejet d'eaux usées domestique plutôt qu'à une contamination « parasite » en laboratoire/au cours de l'échantillonnage.

Les stations d'échantillonnage dans les eaux de surface qui présentent les concentrations les plus élevées en caféine sont la *Station Limnimétrique, SD Ave-lines, Chevelipont* et *Villers Confluence*.

Ouvrage	Type	Date	Caféine	Cotinine	Ouvrage	Type	Date	Caféine	Cotinine
Station Limni		30-06-21	1174	57,67	Station Limni		30-06-21	1174	57,67
Tangissart		30-06-21	175,26	11,4	Tangissart		30-06-21	175,26	11,4
Marbisoux		29-06-21	137,01	9,13	Marbisoux		29-06-21	137,01	9,13
Aval 5 N+		29-06-21	172,6	14,27	Aval 5 N+		29-06-21	172,6	14,27
Chevelipont	E	29-06-21	595,2	29,64	Chevelipont	E	29-06-21	595,2	29,64
Moulin	S	29-06-21		0,5	Moulin	S	29-06-21		0,5
SD Ave-lines	U	29-06-21	855,5	16,64	SD Ave-lines	U	29-06-21	855,5	16,64
Source Bois d'Hez		29-06-21	55,91	18,44	Source Bois d'Hez		29-06-21	55,91	18,44
RH-AE		29-06-21	0,5	0,5	RH-AE		29-06-21	0,5	0,5
Villers Confluence		29-06-21	592,6	87,16	Villers Confluence		29-06-21	592,6	87,16
Gentissart		29-06-21	211,37	16,28	Gentissart		29-06-21	211,37	16,28
Sartage		30-06-21	1,93	0,5	Sartage		30-06-21	1,93	0,5
HT4 GIV		30-06-21			HT4 GIV		30-06-21		
HT4 BXL		30-06-21	5,59	0,5	HT4 BXL		30-06-21	5,59	0,5
Rigenée		30-06-21	1776	13,25	Rigenée		30-06-21	1776	13,25
Try Coquiat 1	E	29-06-21	27,13	0,5	Try Coquiat 1	E	29-06-21	27,13	0,5
P2 Ste Gertrude	S	29-06-21	17,02	1,15	P2 Ste Gertrude	S	29-06-21	17,02	1,15
Galerie de Sart	O	29-06-21	12,93	0,5	Galerie de Sart	O	29-06-21	12,93	0,5
P Chapelle		29-06-21	7,2		P Chapelle		29-06-21	7,2	
G Tilly		29-06-21	0,5		G Tilly		29-06-21	0,5	
Pz Bois d'Hez		29-06-21	2,63	0,5	Pz Bois d'Hez		29-06-21	2,63	0,5

Tableau 18 : Détail des concentrations des substances « Lifestyle » observées dans le bassin de la Thyle.

2.3.5. Interprétation classique des sources de nitrate soutenue par une analyse multivariée avec développement des SOMs

La Figure 28 présente les matrices des composants et celle représentant les trois clusters définis par l'algorithme des SOMs développés sur MATLAB. Le nombre de clusters a été choisi arbitrairement dans le but de mettre en évidence trois signatures attendues dans le bassin de la Thyle : urbaine, agricole et mixte.

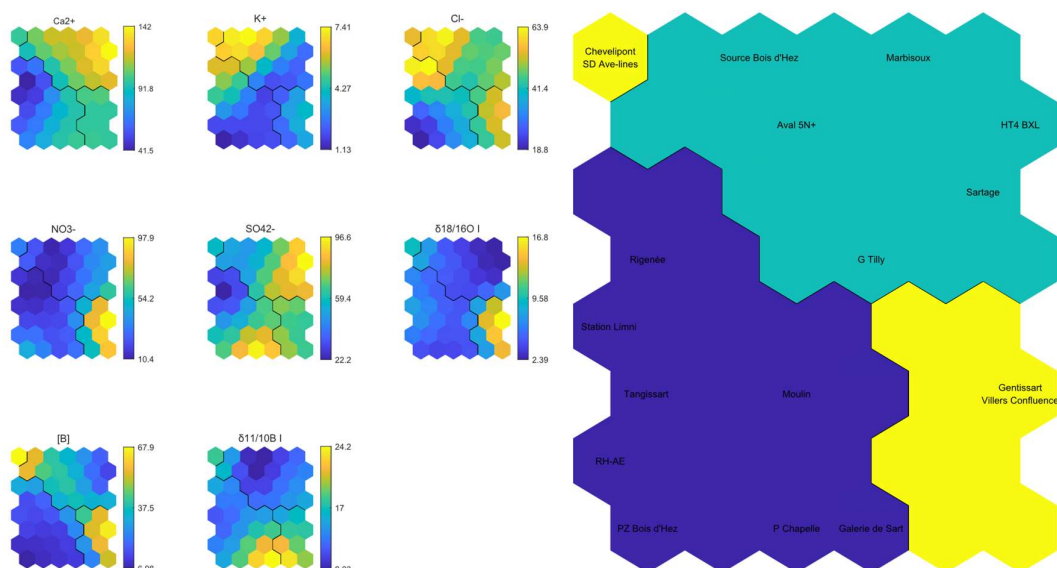


Figure 28 : Matrices des composants et groupement des données relatives à la campagne régionale réalisée dans le bassin de la Thyle.

Les clusters sont définis selon la ressemblance entre les paramètres d'entrée, *i.e* les concentrations en K^+ et Cl^- (indicateurs de contamination anthropique), les concentrations en NO_3^- (paramètre à discriminer), les concentrations en SO_4^{2-} (indicateur de dénitrification), les valeurs de concentration d'isotope du bore $\delta^{11}B$ (indicateur de contamination urbaine) ainsi que les valeurs isotopiques $\delta^{18}O - NO_3$ dans le but de discriminer les clusters selon leur réponse isotopique. Les concentrations en Ca^{2+} servent également à discriminer le jeu de données sur base de l'hydrochimie.

Les paramètres d'entrées pour les SOMs ont été définis sur base de l'analyse de la matrice de corrélation (Annexe I.B).

Les groupes définis par les SOMs sont représentés dans le Tableau 19. Globalement, le premier groupe présente les concentrations en Ca^{2+} et bore les plus faibles du jeu de données. En revanche, les valeurs isotopiques du $\delta^{11}B$ sont les plus élevées. Le reste des paramètres présentent des concentrations et valeurs variées. Le second groupe présente les concentrations en Ca^{2+} les plus élevées tandis que les valeurs isotopiques pour $\delta^{18}O - NO_3$ et le $\delta^{11}B$ figurent parmi les plus faibles. Dans ce même groupe, les concentrations en Cl^- et SO_4^{2-} sont élevées tandis que les concentrations en bore sont plutôt faibles. Dans le troisième groupe, les concentrations en NO_3^- , bore et Cl^- sont en général particulièrement élevées. Les concentrations en Ca^{2+} , SO_4^{2-} ainsi que les valeurs isotopiques du bore sont moyennes par rapport au jeu de données.

Les concentrations élevées en potassium et chlorure dans les groupes 2 et 3 pourraient laisser à croire que ces stations d'échantillonnage présentent des signatures urbaines (Jiang *et al.*, 2009).

Nom	Type	Ca ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	δ ^{18/16} O	[B]	δ ^{11/10} B
Galerie de Sart	ESO	102,17	1,8	42,98	44,65	66,84	4,0	7,4	26
P Chapelle		97	2,09	27,12	3,06	128,27	4,1	14	23
PZ Bois d'Hez		82,47	0,49	15,12	78,65	62,93	2,0	4,1	16
Rigenée	ESU	23,88	5,52	84,92	1	3,74	2,0	4,1	16
Moulin		87,83	1,52	41,04	19,62	54,41	4,5	7,9	17
RH-AE		47,54	0,89	20,34	16,5	73,96	7,5	6,6	14
Station Limni		51,22	6,21	28,34	21,1	34,6	12,6	26	9,7
Tangissart		54,88	3,26	19,72	13,67	40,69	5,9	14	11
G Tilly	ESO	104,08	1,16	38,78	23,96	80,93	3,5	4,5	13
HT4 BXL		157,06	2	46,29	45,4	110,62	2,2	10	13
Sartage		129,93	1,98	52,61	40,77	86,18	2,5	13	16
Aval 5N+	ESU	103,71	6,04	42,87	11,02	60,16	6,4	5,1	8,9
Marbisoux		117,09	6,28	41,05	31,96	66,9	2,3	26	11
Source Bois d'Hez		132,18	8,71	80,88	2,84	34,48	2,7	27	8,6
Chevellpont	ESU	91,98	6,71	57,41	50,93	60,86	15,4	64	17
Gentissart		96,49	3,93	58,78	127,69	65,91	19,2	45	14
SD Ave-lines		103,07	6,64	48,28	20,9	58,19	4,8	80	21
Villers Confluence		96,96	4,45	54,44	74,89	60,86	15,8	91	21

Tableau 19 : Clusters définis par les SOMs pour le bassin de la Thyle.

Ces tendances par groupe sont résumées dans le

GROUPES	Ca ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	δ ^{18/16} O	[B]	δ ^{11/10} B
1	--	X	X	--	X	-	--	X
2	++	X	+	-	+	--	-	--
3	o	-	+	++	o	++	++	o

Tableau 20. Les symboles utilisés sont les suivants :

- ++ : concentrations ou rapports isotopiques les plus élevés du jeu de données ;
- + : concentrations ou rapports isotopiques élevés dans le jeu de données ;
- o : concentration ou rapport isotopique moyens par rapport au jeu de données ;
- - : concentrations ou rapports isotopiques bas dans le jeu de données ;
- -- : concentrations ou rapports isotopiques les moins élevés du jeu de données ;
- x : concentrations ou rapports isotopiques variés (des plus élevés aux plus bas).

GROUPES	Ca ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	δ ^{18/16} O	[B]	δ ^{11/10} B
1	--	X	X	--	X	-	--	X
2	++	X	+	-	+	--	-	--
3	o	-	+	++	o	++	++	o

Tableau 20 : Caractéristique par paramètres de chaque groupe délimité par la méthode SOMs pour le Bassin de la Thyle.

2.3.5.1. Examen des substances médicamenteuses à partir des clusters définis par les SOMs

La Figure 29 présente l'ensemble des analyses des substances médicamenteuses pour la campagne régionale du bassin de la Thyle en fonction des clusters définis par les SOMs.

À l'exception de la *Station Limnimétrique*, les échantillons issus du premier groupement désigné par les SOMs présentent très peu de substances pharmaceutiques, agricoles et de type « Lifestyle ». Cela laisse penser à des signatures plutôt naturelles. Il est normal que la *Station Limnimétrique* présente des concentrations plus élevées car cette station d'échantillonnage se situe à l'embouchure du bassin. Elle est donc potentiellement sujette à plus de contamination.

Le second groupe présente des concentrations en substances médicamenteuses et agricoles légèrement supérieures à celles du premier groupe.

Par contre le dernier groupe est celui qui présente les concentrations les plus élevées en substances médicamenteuses et agricoles. Cela pourrait refléter l'impact d'activités anthropiques exercées à la surface du sol.

L'ouvrage souterrain *HT4BXL* a bien été échantillonné mais ne présente aucune substance médicamenteuse et agricole. Globalement, les eaux souterraines présentent une diversité plus faible en substances médicamenteuses, toujours identifiées en faibles concentrations. Les substances médicamenteuses semblent être éliminées lors du transfert des eaux vers les nappes souterraines.

Nom	Type	Date	Ac. Fénoibífríb.	Aténolol	Carbamaz.	Carb. _{10,11} ép.	Citalopram	Clarithromy.	Diclofenac	Erythromcyne	Furosémidé	Hydrochloro.	Hydroxyibu.	Ibuprofène	loméprol	lopromide	Irbesartan
Galerie de Sart		29-06-21															
P Chapelle	ESO	29-06-21		0,5				2									
PZ Bois d'Hez		29-06-21						5,13									
Rigenée		30-06-21															
Moulin		29-06-21										2,12					
RH-AE		29-06-21		0,5													
Station Limni	ESU	30-06-21	358,87	8,31	25	2,34	1,89	4,32	75,28	2,11		56,46	322,96	166,66	204,66	348,17	83,05
Tangissart		30-06-21		0,5				2	5,86			6,94	55,32	26,04	20,65		
G Tilly		29-06-21															
HT4 BXL	ESO	30-06-21															
Sartage		30-06-21															
Aval 5N+		29-06-21		0,5			0,5	2				4,04	106,14		35,27		25
Marbisoux	ESU	29-06-21		0,5			1,96		4,7			13,87	228,14	49,3	67,38		
Source Bois d'Hez		29-06-21	74,43	20,37			2,49	14,27	81,84	2,44		72,79	1418	437,09	2336,6	735	354,83
Chevellpont		29-06-21		5,53	25	3,45	4,51	13,52	103,05	4,48		66,66	125,21	55,38	2372,6		149,82
Gentissart	ESU	29-06-21		3,31			1,44	9,42	4,85			4,68	98,16	21,1			
SD Ave-lines		29-06-21	720,8	10,8	65,3	5,56	10,15	9,46	192,44			119,63	354,73	142,9	298,2	96,75	261,39
Villers Confluence		29-06-21	97,14	7,3	25	1,93	3,09	7,53	55,08		26,17	34,9	188,19	92,41	127,31	52,16	70,69

Nom	Type	Date	Kétoprofène	Losartan	Lyncomycine	Metroprolol	Naproxène	Oxazépram	Paracétamol	Ramipril	Ramiprilate	Rosuvastatine	Sotalol	Sulfaméthoxa.	Tramadol	Trimétazidine	Venlafaxine
Galerie de Sart		29-06-21							13,02								
P Chapelle	ESO	29-06-21															
PZ Bois d'Hez		29-06-21												0,5			
Rigenée		30-06-21							10,38				0,5				
Moulin		29-06-21															
RH-AE		29-06-21															
Station Limni	ESU	30-06-21	6,92	28,82		6,81			599,8		6	34,15	70,74	4,2	54,87		15,91
Tangissart		30-06-21		3,85		0,5			53,18			3,71	8,21		13,19	0,5	2
G Tilly		29-06-21															
HT4 BXL	ESO	30-06-21															
Sartage		30-06-21															
Aval 5N+		29-06-21		9,86					50,95				10,85				8,5
Marbisoux	ESU	29-06-21		11,64			100,04		406,36			5,97	44		15,57		7,98
Source Bois d'Hez		29-06-21		123,31		11,18	69,4	28,44	2		6	3,32	1466,8		270,99		149,97
Chevellpont		29-06-21		25,82		8,96	24,81		296,32		12,38		132,42	9,98	109,42	2,14	39,51
Gentissart	ESU	29-06-21		5,77			3,66		22,82				15,5		6,06		7,02
SD Ave-lines		29-06-21	7,78	52,63	1,66	5,38	86,02		412	0,5	6	71,57	317,38	2,28	119,83	1,94	52,25
Villers Confluence		29-06-21		25,49	1,21	4,6	16,42		102,47		6	20,47	59,09		37,89		17,27

Nom	Type	Date	Bentazone (2,6-Dichloro.)	Isoproturon	MCPA	Sulfadiazine	Erythromcyne	Furosémide	Hydrochloro.	Kétoprofène
Galerie de Sart		29-06-21	15,07	3,87						
P Chapelle	ESO	29-06-21	1,05	10,38	0,5					
PZ Bois d'Hez		29-06-21	8,48		0,5					
Rigenée		30-06-21	2,15	5,68					2,12	
Moulin		29-06-21		5,77	0,5					
RH-AE		29-06-21								
Station Limni	ESU	30-06-21	10,26	33,49	1,49	114,18	1,75	2,11	56,46	6,92
Tangissart		30-06-21	15,2	19,99	1,39	51,25			6,94	
G Tilly		29-06-21	1,39	11,45	0,5					
HT4 BXL	ESO	30-06-21			0,5					
Sartage		30-06-21								
Aval 5N+		29-06-21	9	43,57	0,5	140,07			4,04	
Marbisoux	ESU	29-06-21	12,5	28,22		15,22			13,87	
Source Bois d'Hez		29-06-21	2,5	46,41	48,2	78,03	0,5	2,44	72,79	
Chevelipont		29-06-21	12,78	51,26	1,62	34,23	1,25	4,48	66,66	
Gentissart	ESU	29-06-21	9,18	42,83	0,5	33,61			4,68	
SD Ave-lines		29-06-21	16,25	60,68	1,03	93,05	1,19		119,63	7,78
Villers Confluence		29-06-21	14,56	57,42	1,94	34,77	0,5	26,17	34,9	

Nom	Type	Date	Caféine	Cotinine
Galerie de Sart		29-06-21	12,93	0,5
P Chapelle	ESO	29-06-21	7,2	
PZ Bois d'Hez		29-06-21	2,63	0,5
Rigenée		30-06-21	1776	13,25
Moulin		29-06-21		0,5
RH-AE		29-06-21		0,5
Station Limni	ESU	30-06-21	1174	57,67
Tangissart		30-06-21	175,26	11,4
G Tilly		29-06-21	0,5	
HT4 BXL	ESO	30-06-21	5,59	0,5
Sartage		30-06-21	1,93	0,5
Aval 5N+		29-06-21	172,6	14,27
Marbisoux	ESU	29-06-21	137,01	9,13
Source Bois d'Hez		29-06-21	55,91	18,44
Chevelipont		29-06-21	595,2	29,64
Gentissart	ESU	29-06-21	211,37	16,28
SD Ave-lines		29-06-21	855,5	16,64
Villers Confluence		29-06-21	592,6	87,16

Figure 29: Examen des substances médicamenteuses en fonction des clusters définis par les SOMs pour le bassin de la Thyle.

2.3.5.2. Développement d'une analyse croisée entre l'occupation du sol et les analyses isotopiques pour chaque cluster défini par les SOMs

La Figure 30 présente la signature isotopique de chaque cluster défini par les SOMs.

Sur le graphe binaire ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{11}\text{B}$), la signature des différents groupements définis par les SOMs n'est pas facilement différenciable. Toutefois, le troisième groupe semble tout de même tendre vers une signature semblable à celle des eaux usées. Contrairement aux signatures isotopiques observées dans le bassin de la Braunlauf, la signature des eaux de la Thyle est beaucoup moins naturelle.

Le graphe binaire ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) regroupe dans le même cluster (*i.e* le groupe 3) les stations d'échantillonnage à signature isotopique correspondant au type de rejet industriel spécifique à l'entreprise (enrichissement en $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$). Cependant, la signature de la station d'échantillonnage *SD Avelines* s'écarte fortement de la signature des eaux observées directement à l'aval de l'entreprise. Cela peut s'expliquer par le fait que l'algorithme des SOMs n'a considéré que certains paramètres relatifs à l'hydrochimie des échantillons pour distinguer les différents clusters. Les différents types de substances médicamenteuses n'ont pas été pris en compte.

Sur les deux graphes binaires, le premier groupe est caractérisé par une signature isotopique naturelle ainsi que des eaux de surface non contaminée. Cela paraît cohérent au vu des faibles concentrations en substances médicamenteuses observées pour ce groupe.

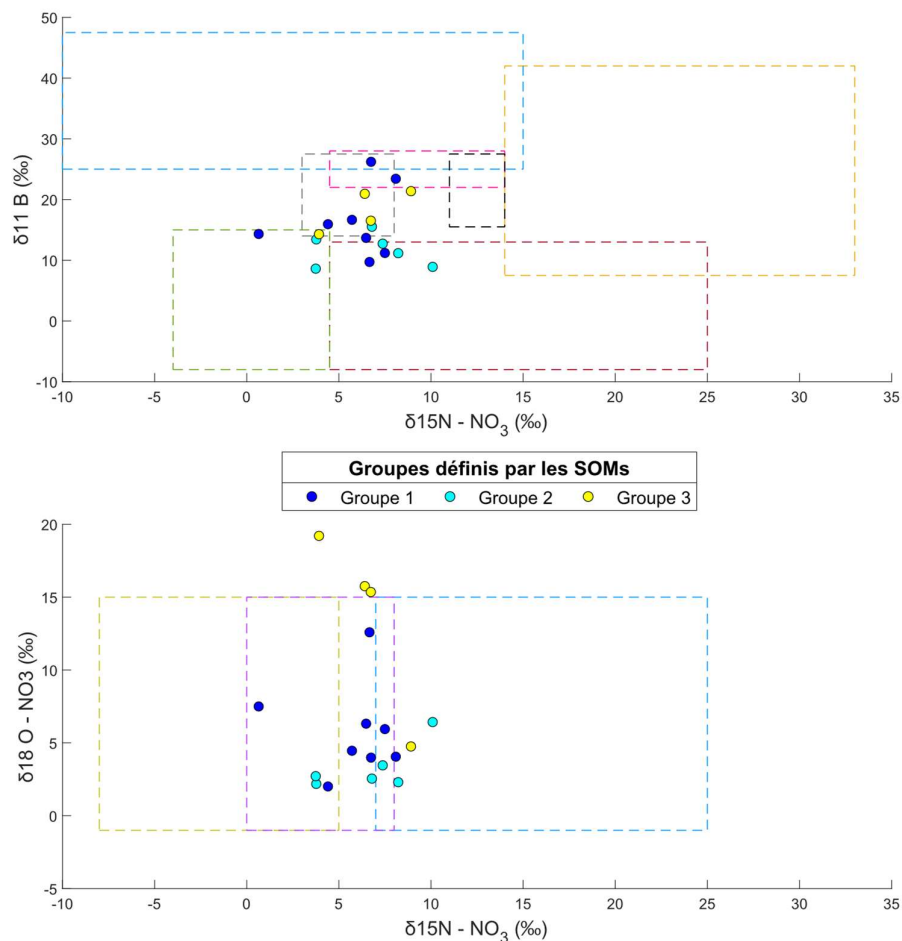


Figure 30: Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour les points d'échantillonnage de la campagne régionale selon le cluster défini par les SOMs.

2.3.5.3. *Interprétation de la signature des stations d'échantillonnage couplée avec l'occupation du sol et les activités exercées à la surface du sol.*

La Figure 31 permet de comparer les signatures isotopiques avec l'occupation simplifiée du sol. La majorité des régimes d'assainissement mis en place dans le bassin de la Thyle sont de type collectifs (Figure 32). Les eaux usées sont acheminées vers des collecteurs puis vers des stations d'épuration. Ainsi, directement à l'aval des stations d'épuration (exemple : Station Limnimétrique, Source Bois d'Hez et Chevelipont), il est attendu d'observer certaines substances médicamenteuses considérées comme marqueurs d'activité et de rejets urbains (ex : caféine, diclofénac et de l'ioméprol).

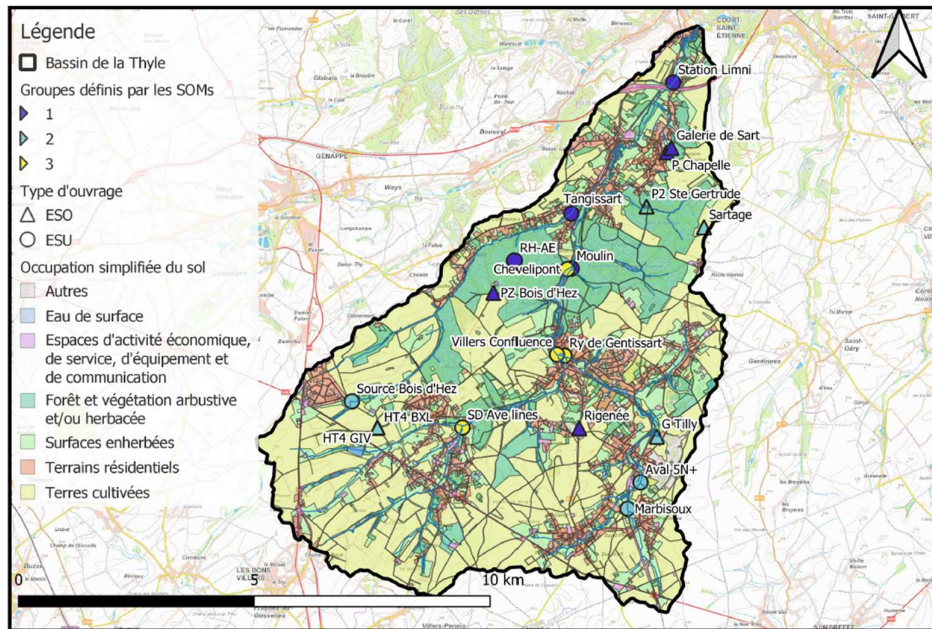


Figure 31: Parallèle entre l'occupation du sol et la signature des points échantillonnés lors de la campagne régionale de la Thyle.

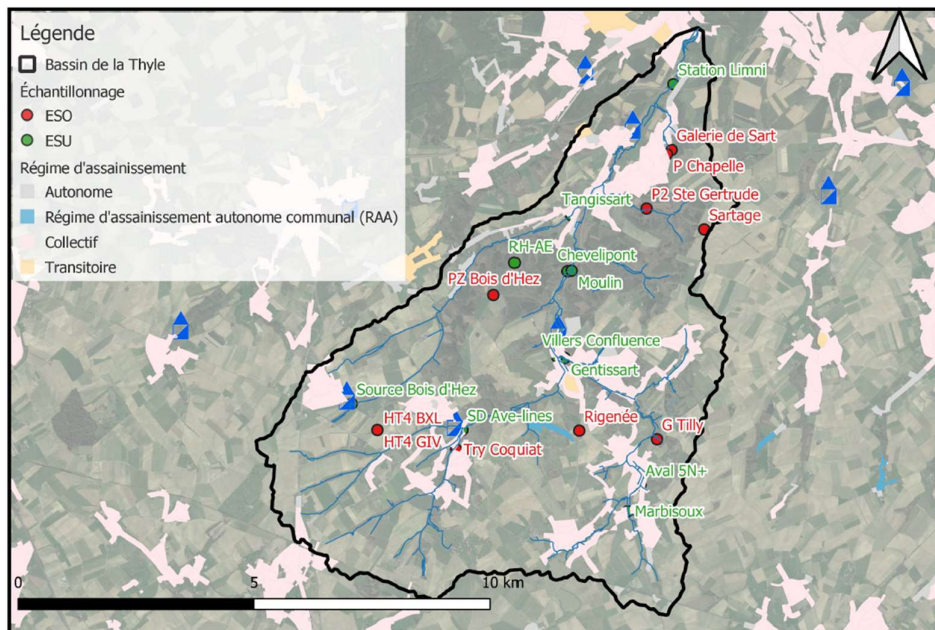


Figure 32: Régime d'assainissement dans le bassin de la Thyle.

Les ouvrages et stations d'échantillonnage issus du premier groupe sont principalement localisés dans les zones forestières à végétation arbustive et/ou herbacée (ex : *RH-AE*, *Pz Bois d'Hez*) ou au niveau des petits affluents non impactés par l'entreprise (ex : *Moulin*). Ces points présentent les signatures isotopiques les plus naturelles du jeu de données. Toutefois, en comparant les différentes signatures naturelles observées dans le bassin de la Braunlauf et de la Thyle, il est clair que les échantillons du bassin de la Braunlauf présentent des signatures plus naturelles que celles observées dans le bassin de la Thyle. Il est donc important de toujours mettre en perspective les résultats en confrontant les interprétations avec l'environnement d'échantillonnage.

Le groupe 3 est principalement constitué des stations d'échantillonnage en eau de surface impactées par les rejets de 5N Plus (ex : *Ry de Gentissart*, *Villers Confluence*, *Chevelipont*). Toutefois, en raison du choix des paramètres d'entrée des SOMs, la station d'échantillonnage *SD Avelines* fait également partie de ce groupe même si elle n'est pas impactée par l'entreprise. En effet, elle présente des concentrations en bore élevées et des concentrations en Ca^{2+} , SO_4^{2-} et Cl^- semblables à celles observées dans le troisième groupe. Toutefois, la station d'échantillonnage *SD Avelines* présente une signature isotopique différente de celle des stations d'échantillonnage impactées par l'entreprise (i.e des parts de $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ plus faibles) ainsi qu'une concentration en nitrate nettement inférieure. Toutefois, l'analyse des substances médicamenteuses montre que la station d'échantillonnage *SD Avelines* est particulièrement impactée par les activités humaines d'origine urbaine. Ce groupe présente également des concentrations relativement importantes en substances pharmaceutiques d'origine agricoles.

Le second groupe est également constitué de stations d'échantillonnage impactées par des activités humaines urbaines et agricoles mais dans une moindre mesure en comparaison avec celles du groupe 3. Aucune des stations d'échantillonnages y figurant n'est directement impactée par les rejets de l'entreprise 5N Plus.

Les stations d'échantillonnage sur les eaux de surface *SD Avelines* et *Villers Confluence* ne se situent pas directement en aval d'une station d'épuration. Les concentrations importantes en caféine observées au niveau de ces stations d'échantillonnage (respectivement 855 et 592 $\mu\text{g/L}$) s'expliquent vraisemblablement par le fait qu'elles sont situées à l'aval de villages (Mellery, Tilly et Sart-Dames Avelines pour la station d'échantillonnage *Villers Confluence* ; Sart-Dames Avelines pour la station d'échantillonnage *SD Ave-lines*) mais en amont des stations d'épuration. Les concentrations en caféine sont plus faibles à la confluence en raison d'un phénomène de dilution par un affluent peu impacté par les rejets domestiques.

Précédemment, il a été montré que des concentrations particulièrement importantes en ioméprol étaient observées dans les eaux de surface à *Chevelipont* et à *Source Bois d'Hez*. La station d'échantillonnage *Source Bois d'Hez* présente également des concentrations élevées en hydroxibuprofène et sotalol. Des concentrations particulièrement élevées en acide fénofibrique sont également observées à la *Station Limnimétrique* et *SD-Avelines*. L'ioméprol est une substance pharmaceutique utilisée en milieu hospitalier comme agent de contraste dans le cadre d'imagerie par rayons X. C'est une substance médicamenteuse qui se décompose lentement pouvant dès lors s'accumuler dans les eaux souterraines (Pfundstein *et al.*, 2015). Les concentrations élevées en ioméprol sont observées au niveau des stations d'échantillonnage *Chevelipont* et *Source Bois d'Hez* qui sont directement situées à l'aval de stations d'épuration publiques (Figure 33). L'ioméprol pourrait donc avoir été excrété par des patients à leur domicile. Il est également possible qu'une source de rejet n'ait pas été identifiée ou l'interprétation du laboratoire d'analyse soit erronée. En effet, deux substances médicamenteuses différentes peuvent être caractérisées par deux pics

chromatographiques semblables. Ces deux substances médicamenteuses pourraient donc être confondues.

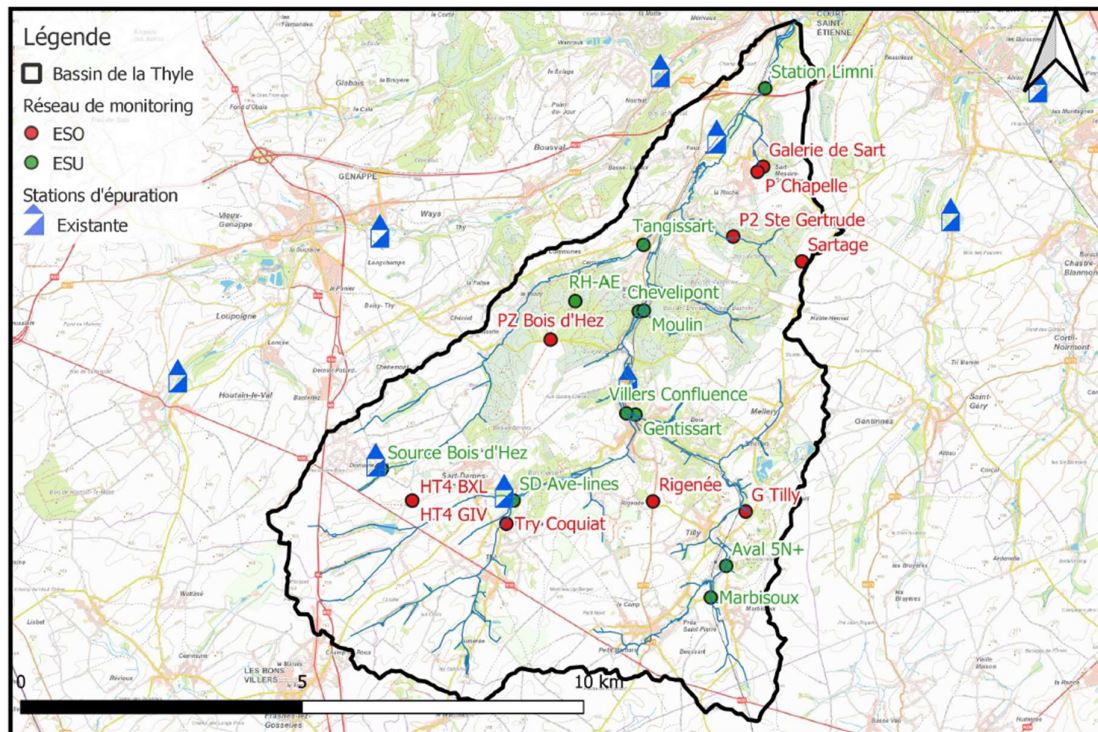


Figure 33: Localisation des stations d'épurations publiques présentes dans le bassin de la Thyle.

L'hydroxibuprofène est un métabolite de l'ibuprofène, un anti-inflammatoire (INERIS, 2011). L'ibuprofène est une substance médicamenteuse lipophile caractérisée par une solubilité de 21 mg/L dans l'eau et n'est pas considéré comme étant bioaccumulable (INERIS, 2011). Le sotalol appartient à la classe des médicaments antiarythmiques et bêtabloquants. La détection de l'hydroxibuprofène et du sotalol au niveau de la station d'échantillonnage *Source Bois d'Hez* s'explique vraisemblablement par le fait qu'elle est directement située en aval d'une station d'épuration qui collecte des eaux usées domestiques.

De l'acide fénofibrique est présent en concentrations importantes à la station d'échantillonnage *SD Ave-lines*. Cette substance médicamenteuse est un métabolite du fénofibrate utilisé pour contrer l'excès de cholestérol. La présence de cette substance médicamenteuse indique très probablement également un impact par des eaux usées domestiques.

La station d'échantillonnage eau souterraine *Try Coquiât* présente des concentrations importantes en bentazone et 2,6-dichlorobenzamide. Ces substances médicamenteuses sont respectivement des marqueurs d'activité agricole et de désherbage. Au niveau des eaux de surface, les stations *Station Limnimétrique*, *Aval 5N+* et *SD Ave-lines* présentent des concentrations élevées en MCPA, un herbicide marqueur d'activité agricole.

Les stations d'échantillonnage sur les eaux de surface *RH-AE* et *Moulin* sont situées sur des petits affluents peu impactés tant pas les activités agricoles que par l'urbanisation. Par conséquent, ces stations d'échantillonnage ne présentent presque qu'aucune substance médicamenteuse tout type confondu.

2.3.5.4. Description des principaux résultats relatifs au travail de fin d'étude d'Alexandre Bodard (2022)

Les résultats issus du travail de fin d'études réalisé par Alexandre Bodard (Bodard 2022) permettent de mieux appréhender la partie Nord du bassin de la Thyle. Le réseau de monitoring mis en place dans ce cadre (Figure 34) couvrait quatre sous-bassins hydrologiques de la Thyle :

- Les sous-bassins du Ry de l'Hermitage (RH), du Ry Piroit (RP), du Ry Sainte-Gertrude (RSG) sont situés dans des environnements boisés et ont été sélectionnés en raison de leur signature en nitrate supposée naturelle.
- Le sous-bassin du Ry d'Hez (RH) regroupe différents environnements : agricole dans sa partie amont, urbain en rive gauche et boisé en rive droite. Il a été sélectionné en raison de la composante nitrate *a priori* mixte : agricole, rejets domestiques et naturelle.

Des échantillons d'eau souterraine ont également été prélevés dans différents environnements : le socle Cambro-Silurien, les calcaires du Givétien et les sables du Bruxellien. Des différences sont observées au niveau de la minéralisation des eaux souterraines : les échantillons prélevés dans les sables du Bruxellien présentent des conductivités électriques plus élevées que ceux prélevés dans le socle Cambro-Silurien.

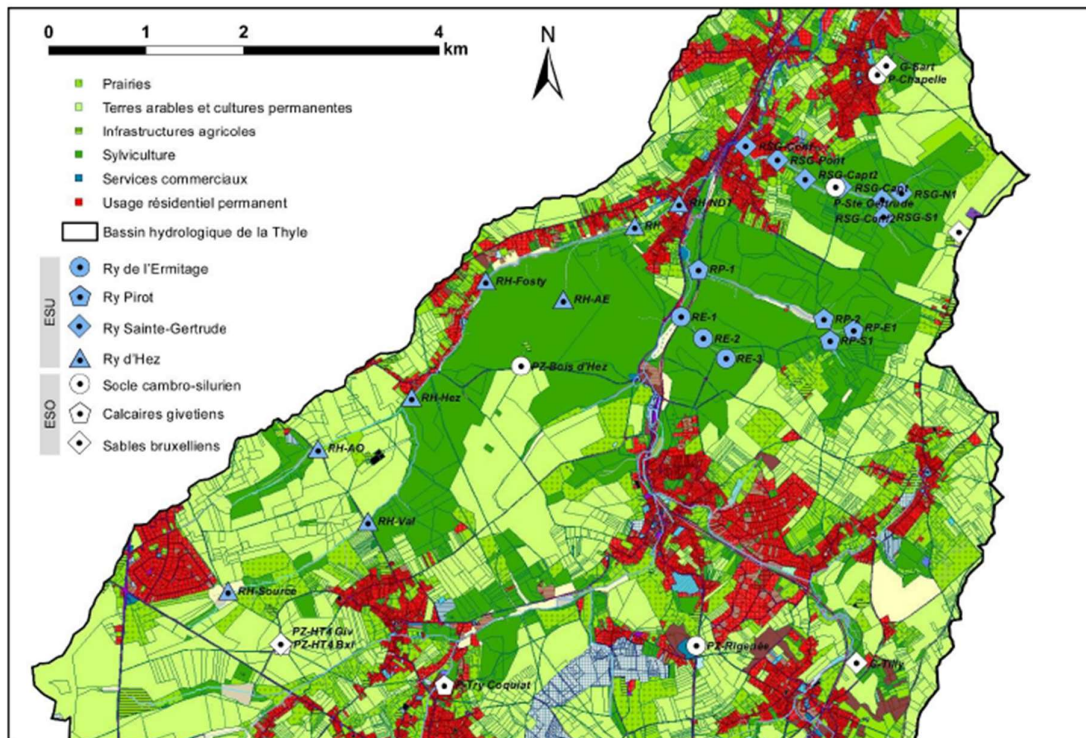


Figure 34: Localisation du réseau de monitoring mis en place dans le cadre du travail de fin d'étude au sujet du bassin de la Thyle (Bodard, 2022, modifié.).

Les sables du Bruxellien étant libres sous les limons du quaternaire, ils y sont relativement vulnérables. Les calcaires du Givétien sont protégés par une couche d'argile qui constitue une barrière hydrogéologique entre les sables et les calcaires. Les faibles concentrations de nitrate mesurées dans la nappe des calcaires s'expliquent donc par la présence de la couche d'argile qui joue le rôle de barrière hydrogéologique mais aussi par la présence subjacente de la nappe des sables du Bruxellien qui entraîne latéralement ce nitrate vers ses exutoires (Bodard, 2022).

La ressemblance entre les faciès hydrochimiques des eaux des surfaces prélevées au Nord-Est du bassin avec celui observé au sein des sables du Bruxellien laisse supposer des interactions entre les eaux de surface et les sables du Bruxellien (Figure 35). Les cours d'eau issus des sous-bassins RE, RP et RSG prennent probablement leur source dans les sables. En effet, les échantillons d'eaux de surface prélevés au niveau des sources en amont des sous-bassins présentent des conductivités électriques plus élevées que dans les stations d'échantillonnage situées à l'aval des mêmes sous-bassins. Cette hausse de conductivité électrique est probablement due au fait que ces sources tirent leur origine des sables du Bruxellien. Cela expliquerait également les concentrations en nitrate plus élevées observées au niveau des sources car ces dernières prennent leur origine dans les sables du Bruxellien, plus fortement impactés par le nitrate. Dans les sous-bassins étudiés, les concentrations en nitrate diminuent dans le sens des écoulements dans les eaux de surface reflétant vraisemblablement un phénomène de dilution par l'apport d'eau souterraine provenant du socle sous-jacent.

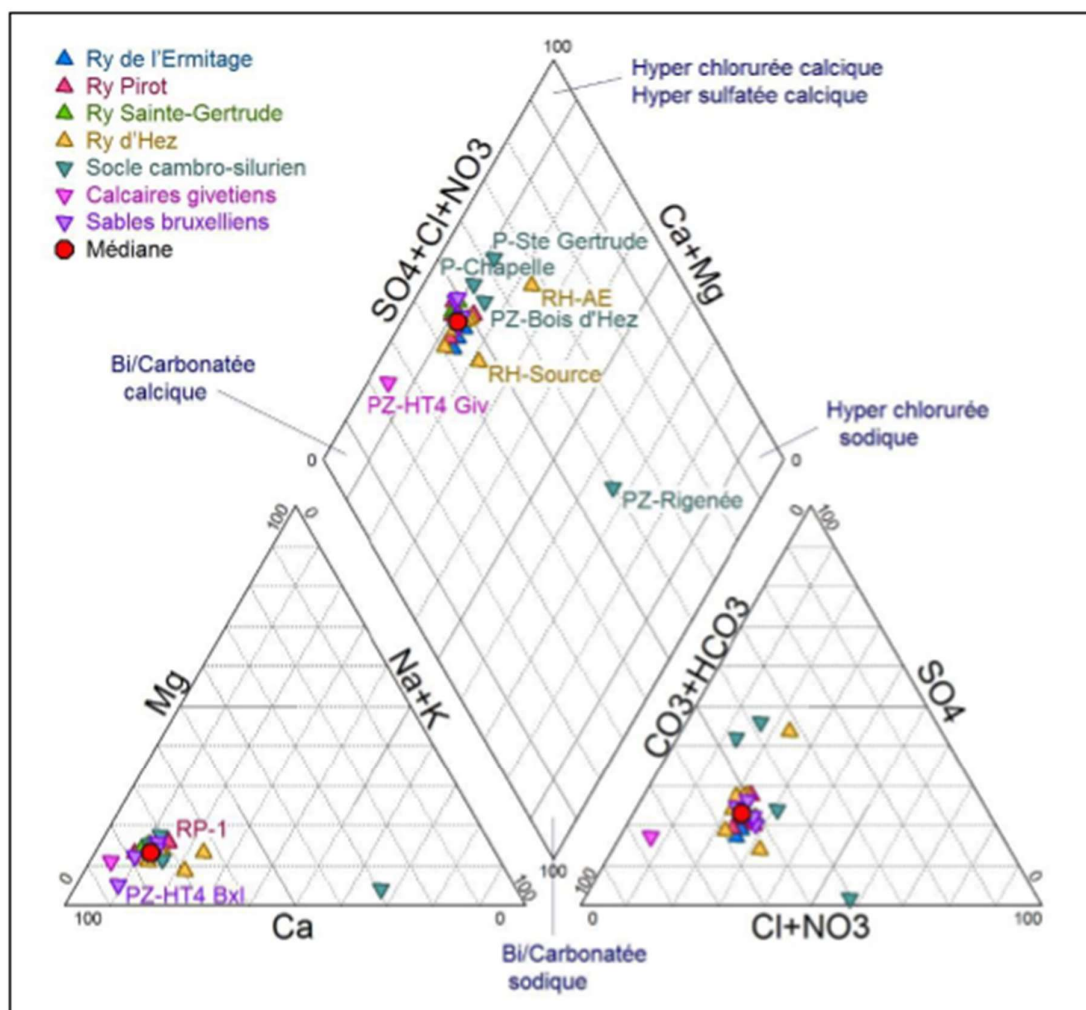


Figure 35: Diagramme de Piper présentant la ressemblance des faciès hydrochimiques entre les eaux de surface échantillonnées au Nord du bassin de la Thyle et les sables du Bruxellien (Bodard, 2022).

2.3.6. Synthèse générale des interprétations liées au bassin de la Thyle

Globalement, les eaux souterraines présentent des concentrations en nitrate relativement élevées.

L'analyse isotopique ainsi que l'interprétation des suivis de campagnes mensuelles montrent que les rejets de l'entreprise 5N Plus jouent un rôle non négligeable dans la signature des eaux de surface. En effet, des concentrations élevées en nitrate associées avec un enrichissement $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ sont fréquemment observées en aval de l'entreprise. Cependant, suite à la fermeture de l'entreprise 5N Plus, en juin 2022, il est attendu que la signature isotopique des eaux de surface évolue pour tendre vers un des pôles « rejets domestiques » ou « agricole » ou bien « mixte ».

Au Sud du bassin, la signature isotopique des stations d'échantillonnage non impactées par les rejets de l'entreprise correspond davantage à celle d'eaux usées. Ceci est cohérent car ces stations d'échantillonnage sont situées dans la partie la plus urbanisée du bassin et sont fréquemment échantillonnées à l'aval des villages. Ces stations d'échantillonnage présentent des concentrations élevées en substances pharmaceutiques agricoles ce qui est cohérent au vu l'occupation du sol dans le sud du bassin, principalement agricole. Ainsi, ces stations d'échantillonnage subissent des rejets mixtes : agricoles et domestiques.

Les stations d'échantillonnage situées dans des milieux forestiers sont caractérisées par des signatures plus naturelles. Cependant, des concentrations élevées en nitrate sont observées en amont des ruisseaux. Cela est dû au fait que les cours d'eau prennent leur source dans les sables du Bruxellien caractérisés par des concentrations plus élevées en nitrate.

2.4. Interprétation des résultats relatifs au massif de la Croix-Scaille

2.4.1. Introduction des objectifs et description générale du massif

Pour rappel, le Massif de la Croix-Scaille avait pour objectif de disposer d'une caractérisation plus précise d'eaux naturelles, tant en matière de concentrations en nitrate qu'au niveau de la signature isotopiques qui leur est associée.

Le réseau de monitoring compte 9 stations d'échantillonnage dans les eaux de surface et 7 stations d'échantillonnage des eaux souterraines (Figure 36). L'occupation du sol est principalement forestière.

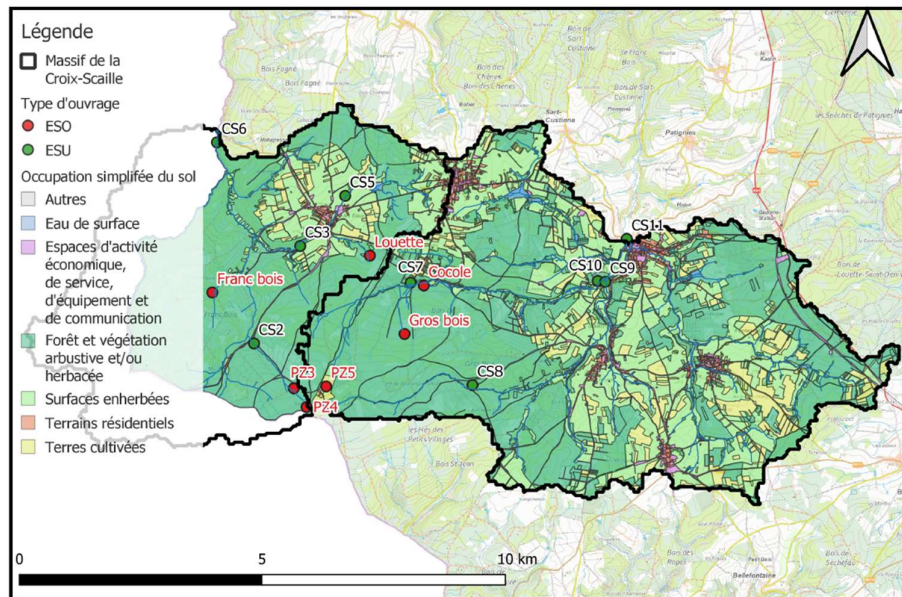


Figure 36: Réseau de monitoring final pour le massif de la Croix-Scaille.

Les piézomètres situés dans le massif de la Croix-Scaille ont été forés lors d'une ancienne étude portant sur la caractérisation des eaux souterraines réalisée entre 1992 et 1999 par les LGIH de l'Université de Liège dans le cadre d'une convention avec la Région wallonne (LGIH, 1999).

Les points ESU considérés drainent le massif. Certaines des stations d'échantillonnage sur les eaux de surface sont situées en amont et aval des villages de Pillerie (respectivement CS5 et CS3) et de Gedinne (respectivement CS10/CS9 et CS11).

Ce chapitre est séparé en deux sections. La première a pour but de présenter les résultats relatifs aux concentrations de nitrate afin de confirmer la signature « naturelle » des eaux. La seconde a pour but d'analyser les résultats selon une approche « amont hydrographique » (dans les massifs boisés) - « aval hydrographique » (dans les villages) afin de mettre en évidence l'évolution des concentrations en nitrate, des signatures isotopiques ainsi que les éventuelles détections de substances pharmaceutiques.

2.4.2. Interprétation et résultats des analyses isotopiques

2.4.2.1. Interprétation des analyses isotopiques relatives à la campagne régionale

Dans les graphes qui suivent, les concentrations en nitrate sont représentées sur base des percentiles P₂₅, P₅₀, P₇₅ et P₁₀₀ pour distinguer les valeurs les plus faibles des plus élevées dans un jeu de données où l'ensemble des concentrations en nitrate sont basses.

La majorité des stations échantillonnées lors de la campagne régionale de la Croix-Scaille présentent des valeurs isotopiques similaires, variant entre -2 et 8 ‰ pour le $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ et entre -7 et 12 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ (Figure 37).

La plupart des points présentent une signature *a priori* naturelle caractérisée par des rapports isotopiques du $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ faibles voire négatifs. Néanmoins, deux stations d'échantillonnage présentent des signatures contrastées : la station d'échantillonnage dans les eaux de surface *CS11* avec des valeurs de $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ proches de 10 ‰ qui pourraient correspondre à une signature d'eaux usées ou de fumier et la station d'échantillonnage des eaux souterraines *Cocole* avec une valeur de $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ basse par rapport aux autres stations d'échantillonnage.

Le jeu de données présente une dispersion plus importante du $\delta^{11}\text{B}$, variant entre 15 et 40 ‰. L'ensemble du jeu de données présente toutefois plutôt une signature naturelle, comme attendu. De plus, les concentrations en nitrate inférieures à 10 mg/L confortent l'idée que la signature du jeu de données est bien naturelle.

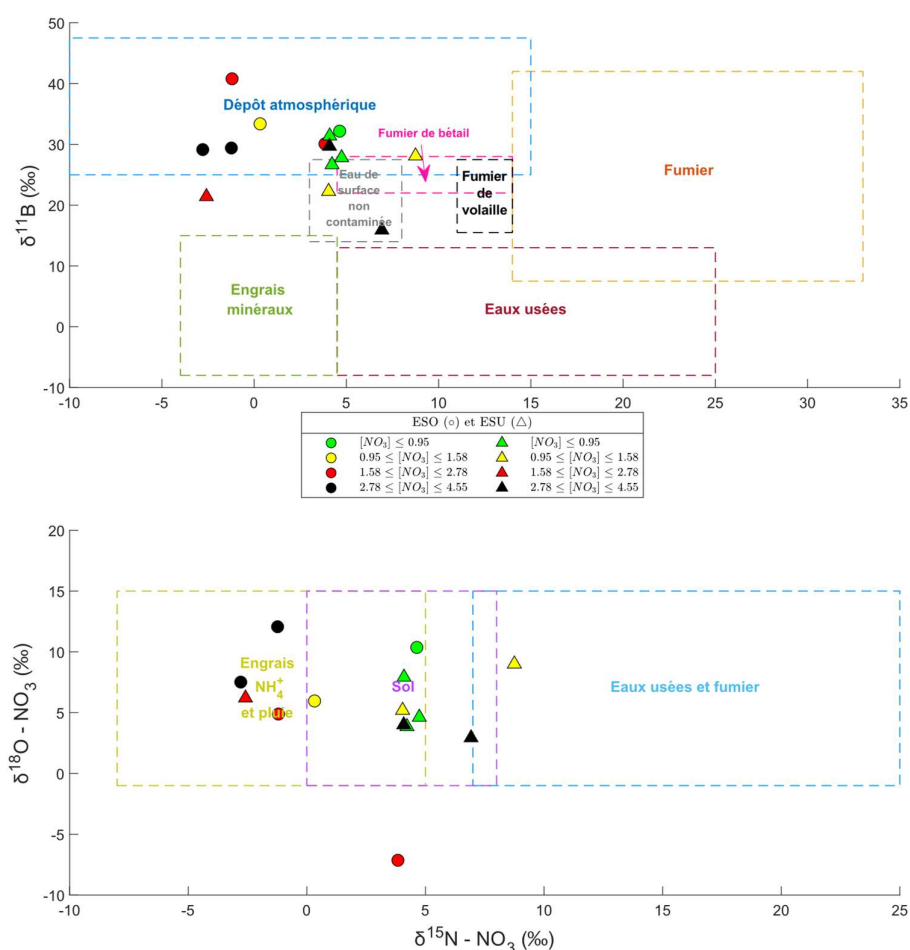


Figure 37 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour la campagne régionale du massif de la Croix-Scaille. Le symbole distingue les échantillonnages réalisés en eaux souterraines (●) de ceux réalisés en eaux de surface (Δ) tandis que la couleur dépend de la concentration en nitrate.

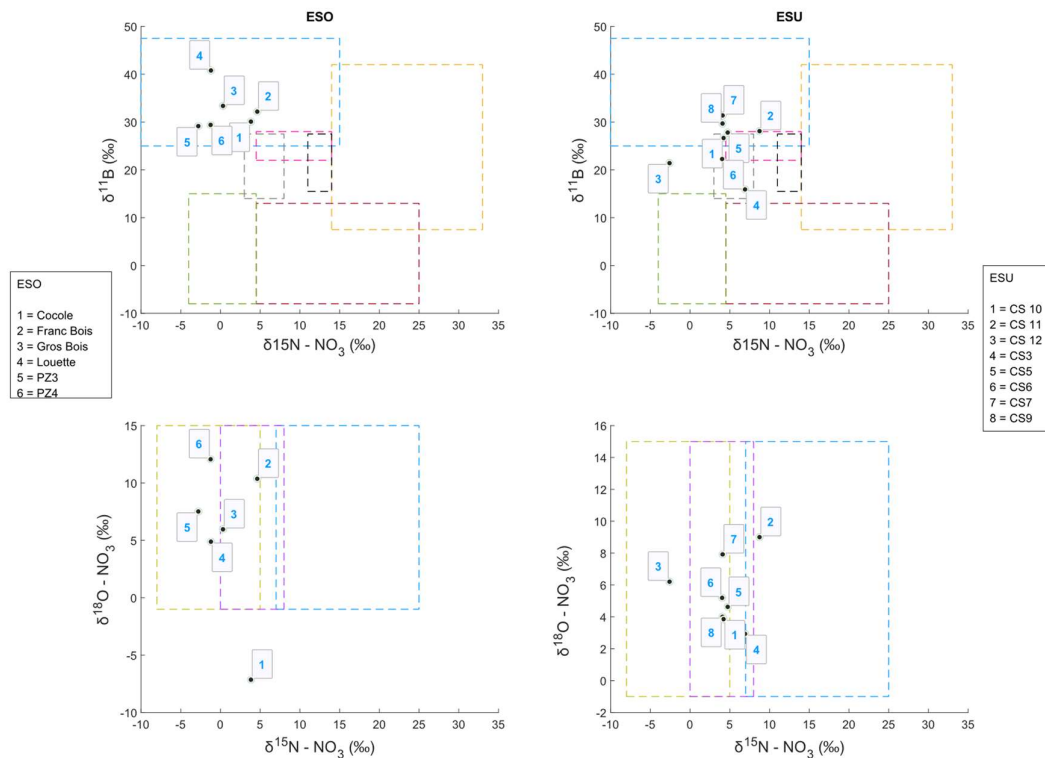


Figure 38 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ ‰) réalisés pour la campagne régionale du massif de la Croix-Scaille. L'étiquette donne le nom de la station d'échantillonnage.

Dans le but de mieux distinguer les sources de nitrate, il est également envisageable de combiner les analyses de concentrations en bore [$\mu\text{g/L}$] et nitrate [mg/L] (Widor *et al.*, 2004). Les stations échantillonnées lors de la campagne régionale présentent des concentrations globalement faibles en nitrate et bore (Tableau 21) qui reflètent le caractère naturel des eaux souterraines et des eaux de surface du massif.

Ouvrage	Date	Type	[NO_3^-]	[B]
Cocole	02-07-21	ESO	1,69	3,9
Franc bois	02-07-21		0,18	6,4
Gros bois	02-07-21		1,11	3,8
Louette	02-07-21		2,61	9,8
PZ3	02-07-21		3,10	6,9
PZ4	02-07-21		4,55	3,7
CS10	01-07-21	ESU	0,95	6,6
CS11	01-07-21		1,49	18
CS2	01-07-21		1,95	2,9
CS3	01-07-21		3,98	4,9
CS5	01-07-21		0,68	4,5
CS6	01-07-21		0,95	6,9
CS7	01-07-21		0,12	5,3
CS9	01-07-21		2,83	15

Tableau 21 : Concentrations en nitrate et bore des stations échantillonnées lors de la campagne régionale du massif de la Croix-Scaille

2.4.2.2. *Interprétation des analyses isotopiques des eaux de surface en fonction du réseau hydrographique du bassin*

Les résultats des rapports isotopiques des eaux de surface échantillonnées en juillet 2021 dans le massif de la Croix-Scaille sont présentés selon deux groupes. Ces derniers sont définis sur base de la position des stations d'échantillonnage par rapport à l'urbanisation du massif (Figure 39¹⁵) :

- Un groupe « Naturel » constitué des points CS2, CS6 et CS7.
- Un groupe « Urbain » constitué des stations d'échantillonnage CS3, CS5, CS9, CS10 et CS11.

Les deux graphes binaires montrent que le groupe « Urbain » présente des signatures isotopiques à tendance légèrement plus urbaines que celles du groupe « Naturel ». Cela est cohérent au vu de la disposition des points par rapport à l'occupation du sol. La signature isotopique des échantillons prélevés en aval des villages de Willerzie et de Gedinne (CS3 et CS10 ; CS9) sont plus similaires à celle des eaux usées en comparaison avec les échantillons prélevés en amont hydrographique de chaque village (CS5 et CS11). Cependant, la signature urbaine est relative par comparaison avec résultats des analyses isotopiques réalisées pour les bassins de la Braunlauf et de la Thyle. En effet, les $\delta^{11}\text{B}$ sont globalement élevés dans le massif de la Croix-Scaille en comparaison avec les autres bassins.

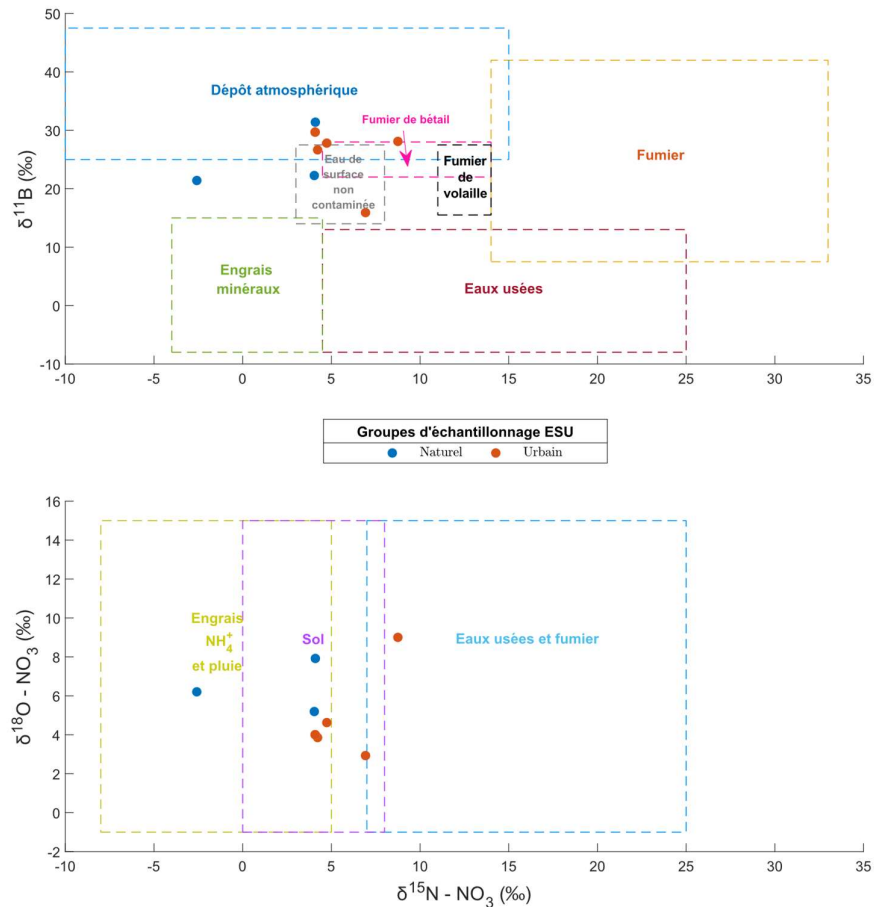


Figure 39 : Rapports isotopiques présentés sous la forme de graphes binaires ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{11}\text{B}$ ‰) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$ ‰ ; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) réalisés pour les points d'échantillonnage en eau de surface de la campagne régionale selon leur position dans le bassin hydrographique.

¹⁵ Les étiquettes des points sont indiquées à la Figure 38

2.4.3. Interprétation globale et résultats des analyses relatives aux substances pharmaceutiques

La campagne d'échantillonnage des substances pharmaceutiques au sein du massif de la Croix-Scaille comprend seulement 5 stations d'échantillonnage sur les eaux de surface.

La liste des différents types de substances médicamenteuses répertoriées (Tableau 22) montre des concentrations faibles. Pour le paracétamol et la caféine, des concentrations significativement plus élevées sont observées au niveau de la station d'échantillonnage CS3. La caféine et le sotalol sont les seules substances médicamenteuses systématiquement observées à chaque station échantillonnée. Une contamination à la caféine due aux conditions d'échantillonnage ou au sein même du laboratoire d'analyse est probable. Quant au sotalol, une substance médicamenteuse antiarythmique, il est observé en très faibles quantités.

La station d'échantillonnage CS3 présente la plus large diversité de substances médicamenteuses (14) tandis que seulement deux substances médicamenteuses ont été détectées à la station d'échantillonnage CS2. Cela est cohérent car la station d'échantillonnage des eaux de surface CS3 est située à l'aval d'un village tandis que CS2 est située dans une zone plus boisée.

ESU (5 stations échantillonnées)						
NOM	Type	Nb	min	Med	Moy	MAX
(2,6-Dichlorobenzamide)	A	3	2,47	3,37	3,483333	4,61
Isoproturon	A	2	0,5	0,5	0,5	0,5
Hydrochlorothiazide	S-A	4	0,5	1,625	1,6275	2,76
Caféine	L	5	1,72	26,82	141,046	614,6
Cotinine	L	4	1,97	4,295	5,46	11,28
Aténolol	S	1	0,5	0,5	0,5	0,5
Citalopram	S	2	0,5	0,5	0,5	0,5
Diclofenac	S	1	4,22	4,22	4,22	4,22
Hydrochlorothiazide	S-A	4	0,5	1,625	1,6275	2,76
Hydroxybuprofène	S	2	23,33	54,46	54,46	85,59
Ibuprofène	S	1	23,96	23,96	23,96	23,96
Ioméprol	S	3	33,53	40,04	41,00333	49,44
Paracétamol	S	3	15,83	16,36	556,93	1638,6
Ranitidine	S	1	3,84	3,84	3,84	3,84
Sotalol	S	5	0,5	0,5	1,094	2,65
Tramadol	S	2	5,14	5,64	5,64	6,14
Venlafaxine	S	3	2	2	2	2

Tableau 22 : Liste des substances médicamenteuses répertoriées dans les eaux de surface du massif de la Croix-Scaille (vert : domaine agricole ; jaune : hormone ; gris : "Lifestyle" ; rouge : domaine de la santé humaine). Le nombre de détection des substances médicamenteuses, leurs concentrations minimales, maximales, médianes et moyennes sont indiquées.

2.4.4. Interprétations des données relatives à chaque groupe de substances pharmaceutiques (i.e la santé humaine, le domaine agricole et le groupe dit « Lifestyle »)

Cinq stations d'échantillonnage dans les eaux de surface ont fait l'objet d'analyse de substances pharmaceutiques (Tableau 23). Les barres de couleur sont réalisées substance par substance ce qui permet de mettre en évidence les différences de concentrations entre les stations d'échantillonnage ESU pour une même substance médicamenteuse (*explication* : la case correspondant à la station d'échantillonnage présentant la concentration maximale d'une substance médicamenteuse est entièrement colorée ; la longueur des barres correspondant aux autres stations d'échantillonnage est pondérée sur la concentration maximale locale de la substance médicamenteuse considérée).

Ouvrage	Groupe	Date	Aténolol	Citalopram	Diclofenac	Hydrochloro.	Hydroxyibu.	Ibuprofène
CS 2	Forestier	01-07-21						
CS 5	Amont village	01-07-21				0,5		
CS 9		01-07-21				1,19		
CS 3	Aval village	01-07-21		0,5	4,22	2,76	85,59	23,96
CS 11		01-07-21	0,5	0,5		2,06	23,33	

Ouvrage	Groupe	Date	Ioméprol	Paracétamol	Ranitidine	Sotalol	Tramadol	Venlafaxine
CS 2	Forestier	01-07-21				0,5		
CS 5	Amont village	01-07-21	33,53	16,36		0,5		2
CS 9		01-07-21				0,5		
CS 3	Aval village	01-07-21	40,04	1638,6	3,84	1,32	6,14	2
CS 11		01-07-21	49,44	15,83		2,65	5,14	2

Ouvrage	Groupe	Date	(2,6-Dichlorobenz.)	Isoproturon	Hydrochloro.
CS 2	Forestier	01-07-21			
CS 5	Amont village	01-07-21		3,37	0,5
CS 9		01-07-21		0,5	1,19
CS 3	Aval village	01-07-21		4,61	2,76
CS 11		01-07-21		2,47	2,06

Ouvrage	Groupe	Date	Caféine	Cotinine
CS 2	Forestier	01-07-21	1,72	
CS 5	Amont village	01-07-21	17,89	3,99
CS 9		01-07-21	26,82	1,97
CS 3	Aval village	01-07-21	614,6	11,28
CS 11		01-07-21	44,2	4,6

Tableau 23: Détail des concentrations des substances médicamenteuses, agricoles et de type « Lifestyle » observées dans le massif de la Croix-Scaille.

Ces cinq stations d'échantillonnage sont réparties en trois groupes selon leur position par rapport au réseau hydrographique :

- Un groupe « forestier » constitué de la station d'échantillonnage CS2 à signature *a priori* naturelle.
- Un groupe « amont village » constitué des stations d'échantillonnage CS5 et CS9, situées respectivement à l'amont des villages Willerzie et Gedinne. Il est intéressant d'observer l'évolution des concentrations en substances pharmaceutiques par rapport au groupe forestier.
- Un groupe « aval village » constitué des stations d'échantillonnage CS3 et CS11, situées respectivement à l'aval des villages Willerzie et Gedinne. Ces ouvrages présentent probablement des concentrations plus élevées en substance médicamenteuse, agricoles et/ou de type « Lifestyle ».

Une première observation est que, en comparaison avec les deux bassins précédents, les concentrations en substances pharmaceutiques sont plus faibles, avec seulement 12 substances médicamenteuses différentes observées dans le massif de la Croix-Scaille. Comme attendu, le massif de la Croix-Scaille apparaît comme étant beaucoup moins impacté par tout type d'activité anthropique (agriculture et rejets agricoles, urbanisation et rejets d'eaux usées domestique, ...).

La station d'échantillonnage CS2 ne présente presque aucune substance médicamenteuse : seulement du sotalol et de la caféine en très faible concentration. Ceci est cohérent car la station d'échantillonnage ESU est située en amont du bassin, dans une zone forestière. Elle est donc peu impactée par les activités anthropiques agricoles et/ou urbaines.

Les stations d'échantillonnage CS5 et CS9 présentent davantage de substances médicamenteuses en comparaison avec le groupe forestier. Cela est cohérent car les stations d'échantillonnage CS5 et CS9 sont situées dans des zones plus urbaines et agricoles en comparaison avec CS2. Les concentrations en substances médicamenteuses et de type « Lifestyle » sont globalement faibles. Cela s'explique par le fait que les stations d'échantillonnage CS5 et CS9 sont situées en amont des villages. Elles sont donc peu sujettes aux rejets d'eaux usées domestique.

Comme attendu, les stations d'échantillonnage CS3 et CS11 présentent la plus large diversité de substances médicamenteuses. En effet, ces stations d'échantillonnage sont situées à l'aval de village et sont donc sujettes à davantage de rejets en eaux usées. La station d'échantillonnage CS3 est celle qui présente les concentrations les plus élevées, surtout en ce qui concerne le paracétamol (1 637 µg/L) et la caféine (614,6 µg/L).

2.4.5. Synthèse générale des interprétations liées au massif de la Croix-Scaille

Les stations d'échantillonnage du massif de la Croix-Scaille apparaissent comme étant très peu impactées par les activités anthropiques et les éventuels rejets agricoles et/ou domestiques. Plus particulièrement, la station d'échantillonnage CS2 ne présente presque aucune contamination (seulement 1,72 µg/L pour la caféine et 0,5 pour le sotalol) certainement en raison de sa position géographique (dans une zone presque entièrement forestière).

La station d'échantillonnage CS3 présente des concentrations plus élevées en paracétamol et hydroxibuprofène. En amont de cette station d'échantillonnage, aucune station d'épuration n'est présente et il n'existe *a priori* par de rejet d'eau usée hospitalière dans cet affluent. Ainsi, seulement une contamination locale liée à des eaux usées domestiques pourrait y expliquer de telles concentrations en paracétamol et hydroxibuprofène.

Globalement, l'ensemble des stations d'échantillonnage présente une signature naturelle par rapport à celle observée dans les bassins précédents. Seule la station d'échantillonnage CS3 semble présenter une signature plus anthropique certainement liée à un rejet local. Le massif de la Croix-Scaille peut donc être considéré comme un bassin témoin à signature naturelle.

III. Réalisations de bilan à l'échelle des bassins versants et développements des indicateurs

3.1. Introduction aux bilans hydrologiques et indicateurs

Un des objectifs de ce livrable consiste à présenter les calculs de bilans hydrologiques réalisés pour les bassins de la Braunlauf et de la Thyle.

À l'échelle annuelle, l'interprétation de ces bilans permet de quantifier la répartition de l'eau dans les différents compartiments à l'échelle des bassins hydrologiques étudiés et d'évaluer les échanges entre les eaux de surface (ESU) et les eaux souterraines (ESO). Réalisés à l'échelle mensuelle, les bilans permettent de préciser la dynamique de ces échanges au cours du temps.

Dans un premier temps, les données nécessaires à l'établissement des bilans hydrogéologiques, leurs origines et les méthodes de calcul utilisées sont présentées à la section 3.2. Par bassin, les données traitées sont présentées et interprétées. Les bilans annuels et mensuels sont commentés et discutés dans les sections 2.3 et 3.4 respectivement pour les bassins de la Braunlauf et de la Thyle.

Les résultats de ces calculs de bilans seront utilisés pour appliquer et adapter les indicateurs développés lors de la première convention dans le but d'évaluer l'interdépendance et les interactions entre les eaux souterraines et les eaux de surface (Briers *et al.*, 2016c). Les indicateurs développés dans le cadre de la première convention sont néanmoins adaptés pour tenir compte des spécificités des bassins étudiés.

3.2. Données et méthodes de calcul nécessaires à la réalisation des bilans hydrogéologiques

3.2.1. Données

Plusieurs types de données sont récoltés et traités pour la réalisation des bilans hydrogéologiques. Elles peuvent être classées en trois catégories :

- **Les données météorologiques** : les données utilisées dans le cadre de cette étude sont issues du réseau "PAMESEB", appartenant depuis 2005 au *CRAW (2022)*. Ce réseau permet l'obtention de données journalières pour la température de l'air [°C], l'humidité relative [%], la température humide de l'air [°C]¹⁶, la température sous feuillage [°C], la vitesse du vent à 2m [m/s], le rayonnement solaire global [W/m²], la direction de provenance du vent [°], les précipitations [mm] ainsi que l'évapotranspiration de référence [mm/jour]¹⁷.
- **Les débits en rivière** : Les données de débits utilisées dans le cadre de cette étude proviennent soit des stations de jaugeage mises en place dans le cadre de cette convention soit des stations limnimétriques du réseau *AQUALIM*. Pour les stations limnimétriques mise en place dans le cadre de cette convention, l'établissement des courbes de tarage est décrit dans le livrable D02. Toutefois, les courbes de tarages sont disponibles en Annexe I.G.
- **Les volumes captés et importés dans le bassin** ont été fournis par les intercommunales ou services communaux compétents propres à chaque bassin.

¹⁶ calculée sur base de la température de l'air et de l'humidité relative

¹⁷ correspondant à l'équivalent de l'évapotranspiration potentielle (ETP) calculée selon Penman-Monteith pour un couvert de type gazon bien alimenté en eau (Allen *et al.*, 1998)

Les réseaux de mesures, leur localisation sont décrits dans le Délivrable D02 et rappelés aux Figure 40 et Figure 41.

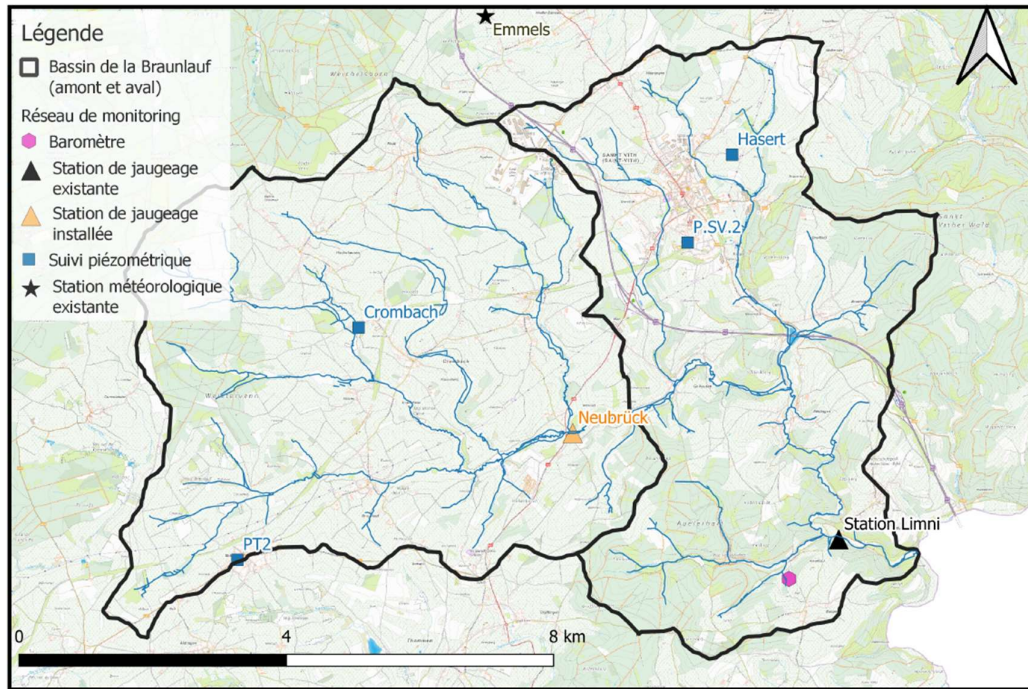


Figure 40: Réseau de mesure établi pour le bassin de la Braunlauf.

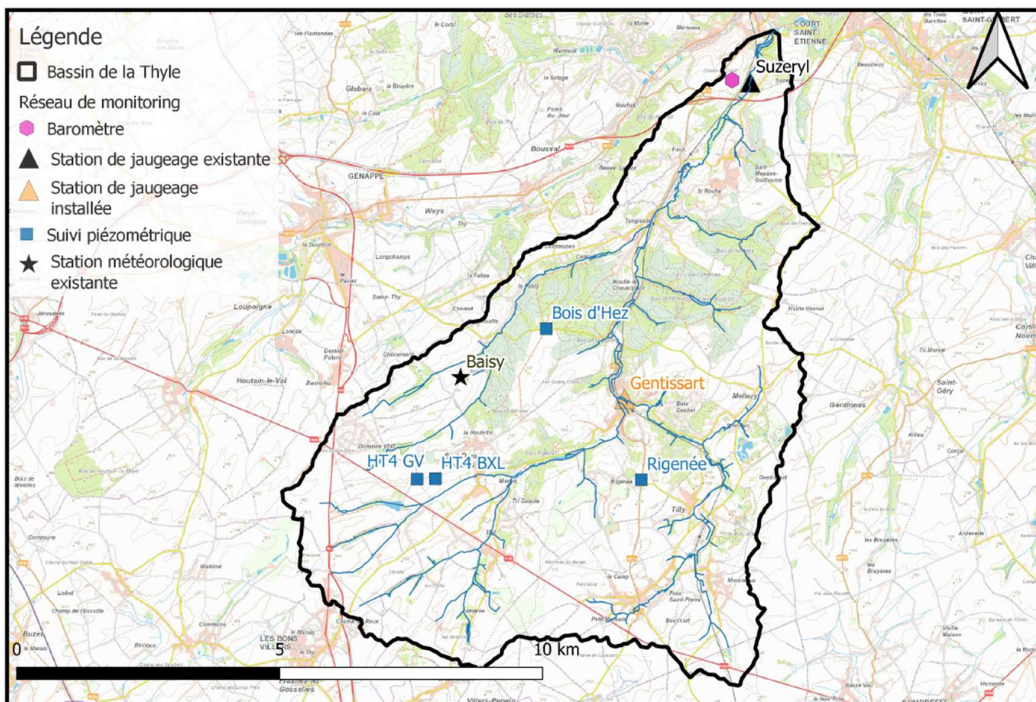


Figure 41: Réseau de mesure établi pour le bassin de la Thyle.

3.2.2. Calculs des bilans hydrologiques

3.2.2.1. Principe général

Le bilan hydrologique exprime que les volumes d'eau entrants dans un bassin considéré, pendant une période donnée doivent être égaux aux volumes d'eau sortants. Mathématiquement, le bilan est décrit par l'équation (Équation 3)

$$P = ETR + Q_{riv} + Q_{capt} + \Delta RFU + \Delta Res_{nappe} + \varepsilon \quad (3)$$

Où :

P = Précipitation [mm]	ΔRFU = Variation de la réserve facilement utilisable ¹⁸ (zone non saturée) [mm]
ETR = Évapotranspiration réelle [mm]	ΔRes_{nappe} = Variation de la réserve de l'aquifère (zone saturée) [mm]
Q_{riv} = Débit en rivière à l'exutoire du bassin considéré [mm]	ε = Terme de fermeture [mm]
Q_{capt} = Somme des débits captés (et exporté du bassin) et des débits d'eau importé ¹⁹ [mm]	

Les méthodes de calcul associées aux différents termes de l'équation du bilan hydrogéologique sont détaillées ci-après.

3.2.2.2. Calculs des paramètres issus des données météorologiques

Les termes ETP, ΔRFU , ETR et EU sont calculés à partir des données issues des stations météorologiques présentes dans les bassins. Les données journalières des stations météorologiques utilisées dans le cadre la convention sont disponibles en ligne ([AGROMET](#)).

L'évapotranspiration potentielle journalière fournie est calculée selon l'équation de Penman-Monteith (Équation 4).

$$ETP = \frac{0,408\Delta(R_n - G) + \gamma \left(\frac{900}{T + 273} \right) u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0,34u_2)} \quad (4)$$

Où :

ETP = Évapotranspiration potentielle [mm/jour]	T = Température moyenne journalière à 2m de hauteur [°C]
Δ = Pente de la courbe des tensions de vapeur saturante [kPa/°C]	u_2 = Vitesse du vent à 2m de hauteur [m/s]
R_n = Radiation nette à la surface de la culture [MJ/m ² . jour]	e_s = Tension de vapeur d'eau à saturation [kPa]

¹⁸ La variation de réserve facilement utilisable (RFU) représente la quantité d'eau présente dans le sol pouvant être utilisée par le système racinaire des plantes dans le cas d'un déficit hydrique.

¹⁹ Le signe du Q_{capt} est négatif si le flux est importé dans le bassin ; positif si le flux est exporté.

G = Densité du flux de chaleur du sol [MJ/m ² . jour]	e _a = Tension de vapeur d'eau réelle [kPa]
γ = Constante psychométrique [kPa/°C]	

L'état de la réserve facilement utilisable du sol (Équation 5), l'évapotranspiration réelle (Équation 6) ainsi que l'eau utile (Équation 7) sont déterminées par le modèle modifié de Thornthwaite. Dans cette étude, une vidange non linéaire des réserves facilement utilisables est utilisée. Le terme Eau Utile est égal à la différence entre les précipitations et l'évapotranspiration réelle (EU = P – ETR) lorsque la RFU est à saturation ; l'eau utile représente donc théoriquement la quantité d'eau disponible pour le ruissellement et l'infiltration.

$$RFU_n = \begin{cases} \text{MAX}\{RFU_{n-1} + (P_n - ETP_n); S\text{Stock}_{\text{MAX}}\} & \text{si } P > ETP \\ \text{Stock}_{\text{MAX}} e^{-0.0082x} & \text{si } P < ETP \end{cases} \quad (5)$$

$$ETR_n = \begin{cases} ETP_n & \text{si } P > ETP \\ P_n - \Delta RFU_n & \text{si } P < ETP \end{cases} \quad (6)$$

$$EU_n = \begin{cases} \text{MAX}\{P_n - ETR_n - \Delta RFU_n; 0\} & \text{si } P > ETP \\ 0 & \text{si } P < ETP \end{cases} \quad (7)$$

Où :

Stock _{MAX} = Stock maximum estimé selon le caractère ruisselant du bassin [mm]	x = Déficit journalier cumulé [mm]
------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------

3.2.2.3. Calcul des débits en rivière

Les débits en rivière sont déterminés selon deux méthodes :

- via les données de suivi en continu issues des stations limnimétriques du réseau *AQUALIM*. Ces données sont disponibles en ligne avec un pas de temps d'une heure entre les mesures ([AQUALIM](#)).
- via les mesures limnimétriques des stations de jaugeage mises en place dans le cadre de la convention et les mesures ponctuelles de jaugeage effectuées sur terrain. Associées aux données des hauteurs d'eau de la rivière mesurées par des sondes CTD, ces mesures ponctuelles de jaugeage *in situ* permettent l'établissement de courbes de tarage (présentées en Annexe I.G). Une interpolation (linéaire ou quadratique) entre les points permet d'associer un débit à une hauteur d'eau mesurée par les sondes de manière continue. Néanmoins, l'interpolation de la courbe de tarage peut entraîner des imprécisions pouvant mener à une sur/sous-évaluation des résultats. Cette courbe de tarage permet ensuite de reconstruire une chronique de débit de la rivière à la station de jaugeage sur base des chroniques de hauteurs d'eau dans la rivière.

3.2.2.4. Débits captés et importés dans le bassin

Différents producteurs et/ou distributeurs sont chargés de la production et de la distribution d'eau dans les bassins étudiés. Les volumes d'eau utilisés peuvent être captés dans le bassin considéré ou importés d'un autre bassin. Les volumes d'eau captés dans le bassin ne sont pris en compte dans le calcul des bilans hydrologiques seulement s'ils sont exportés vers un autre bassin.

Une des principales difficultés consiste à estimer la provenance de l'eau distribuée dans le bassin mais également à déterminer le bassin dans lequel elle est réellement distribuée. En effet, il faut définir la

position des captages par rapport au sous-bassin pour déterminer si l'eau est importée ou pas ; puis, en fonction de la localisation des villages desservis, définir si l'eau est exportée du bassin ou pas.

De plus, un captage dessert fréquemment plusieurs villages. Ces villages ne sont pas toujours tous situés dans le même bassin. Les parts d'eau distribuées pour chaque village sont alors estimées sur base du nombre d'habitants des villages. Dans le cas où un village serait étalé sur plusieurs bassins, les parts d'eau distribuées sont déterminées en fonction de la portion de surface du village sur chaque bassin.

3.2.2.5. Variation de la réserve de l'aquifère

La variation de la réserve en eau souterraine d'un aquifère sur la période considérée peut être calculée à l'aide de l'équation (EQ6).

Le coefficient de tarissement α intervenant dans l'équation 8 est calculé suite à l'analyse graphique des hydrogrammes et à l'aide de la formule de Maillet (Fetter, 2001) (Équation 9).

$$\Delta Res = \frac{Q_{w_i} - Q_{w_f}}{\alpha} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\ln(Q_f) - \ln(Q_i)}{T} \quad (9)$$

où

α = Coefficient de tarissement [1/jour]	T = Durée de la récession [jour]
Q_f = Débit journalier en fin de récession [m ³ /jour]	Q_{w_i} = Débit de base journalier du premier jour de la période considérée pour le calcul du bilan [m ³ /jour]
Q_i = Débit journalier en début de récession [m ³ /jour]	Q_{w_f} = Débit de base journalier du dernier jour de la période considérée pour le calcul du bilan [m ³ /jour]

Dans le cadre de cette étude, les débits de base du premier et dernier jour de la période considérée et les débits de base utilisés pour le calcul du coefficient de tarissement sont déterminés par la méthode de séparation d'hydrogramme du VCN3 permettant de définir la composante de débit de base du débit total du cours d'eau. Suivant la méthode du VCN3, le débit de base d'un mois donnée est défini comme étant le débit minimum moyen calculé sur une période de trois jours consécutifs observé au cours du mois. Une interpolation entre ces valeurs minimales mensuelles permet d'estimer le débit de base de chaque jour (Brouyère *et al.*, 2008).

3.2.2.6. Terme de fermeture

L'écart de fermeture permet de quantifier le niveau de précision et erreurs d'estimations des différents termes du bilan. Il permet également de prendre en compte d'éventuels transferts d'eau entre bassins non pris en compte explicitement dans le bilan (Équation 10).

$$\varepsilon[\%] = \frac{P - ETR - Q_{riv} - Q_{capt} - \Delta RFU - \Delta Res}{P} * 100 \quad (10)$$

Par convention, si l'écart de fermeture est supérieur à 10% le bilan est dit déficitaire ; si l'écart de fermeture est inférieur à -10%, le bilan est dit excédentaire. Ces caractères "déficitaire" et "excédentaire" sont généralement liés à des transferts d'eau souterraine entre bassins versants ou à un oubli de flux entrant/sortant.

3.3. Calcul des bilans hydrogéologiques du bassin de la Braunlauf

Les débits en rivière sont connus à deux endroits : à l'exutoire du bassin à la station limnimétrique appartenant au réseau *AQUALIM* ; à *Neubrück* via la station temporaire de jaugeage mise en place dans le bassin dans le cadre de la convention. Ces deux stations de jaugeage, permettent de définir deux sous-bassins versants délimités via le plugin GRASS dans QGIS (Figure 42). La superficie du bassin relatif à la station limnimétrique est 78,08 km² tandis que celle relative à la station de jaugeage *Neubrück* est de 41,72 km². Ainsi, deux sous-bilans hydrogéologiques sont calculés. Le premier pour la partie amont du bassin *Neubrück*, le second pour la totalité du bassin de la Braunlauf.

Les données nécessaires au calcul du bilan ne sont pas toutes disponibles pour la même période. Certaines données sont donc présentées pour une période plus longue que celle sur laquelle le bilan est établi. Le bilan est calculé de manière à couvrir une année hydrologique complète pendant laquelle l'ensemble des données sont disponibles.

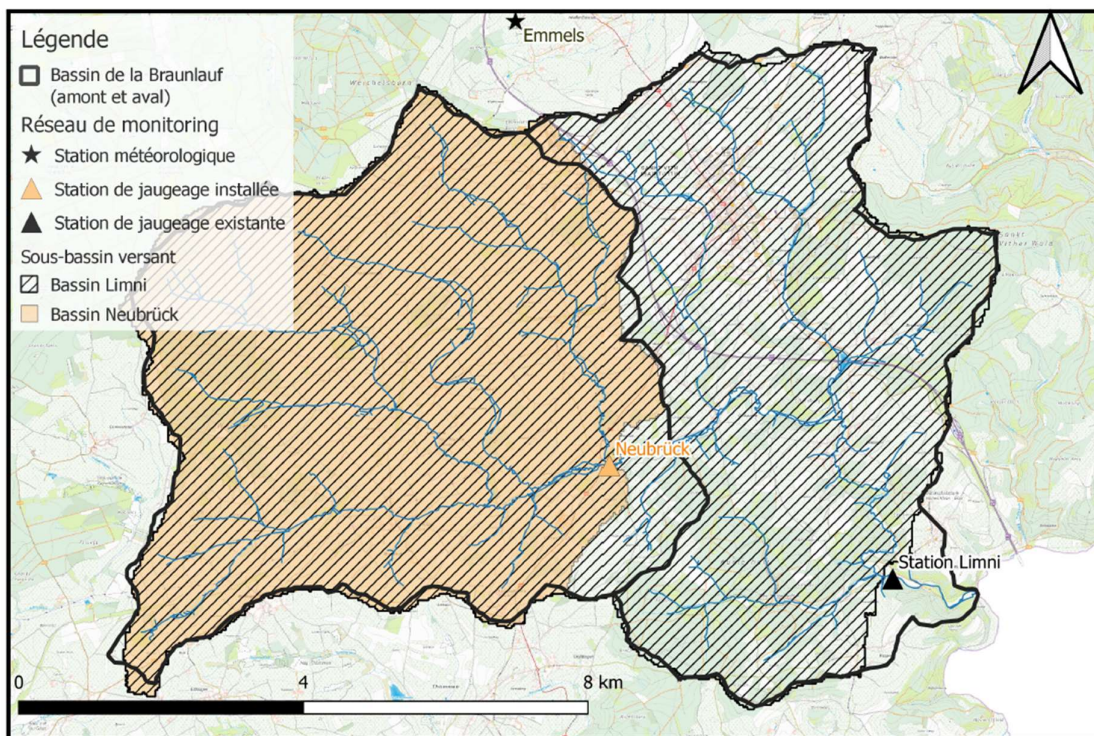


Figure 42: Localisation des stations météorologiques et limnimétriques ainsi que des sous-bassins associés pour le bassin de la Braunlauf.

3.3.1. Méthodes de calculs des différents termes nécessaires à l'établissement d'un bilan hydrogéologique

3.3.1.1. Calculs de l'ETR, de l'EU et du RFU

Les données météorologiques utilisées pour le calcul du bilan sont celles de la station météorologique *Emmels* située au Nord du bassin. Les données de précipitations et d'ETP ne sont donc connues que ponctuellement. Ces termes ainsi que le calcul de ceux qui en découlent (*i.e* le Δ RFU, l'ETR et l'EU) sont considérés comme constants pour l'ensemble du bassin. Les données utilisées couvrent la période du 01-01-2019 jusqu'au 01-02-2022 (Figure 43). Les précipitations mensuelles varient entre 17.70 mm (avril 2020) et 200.60 (février 2020).

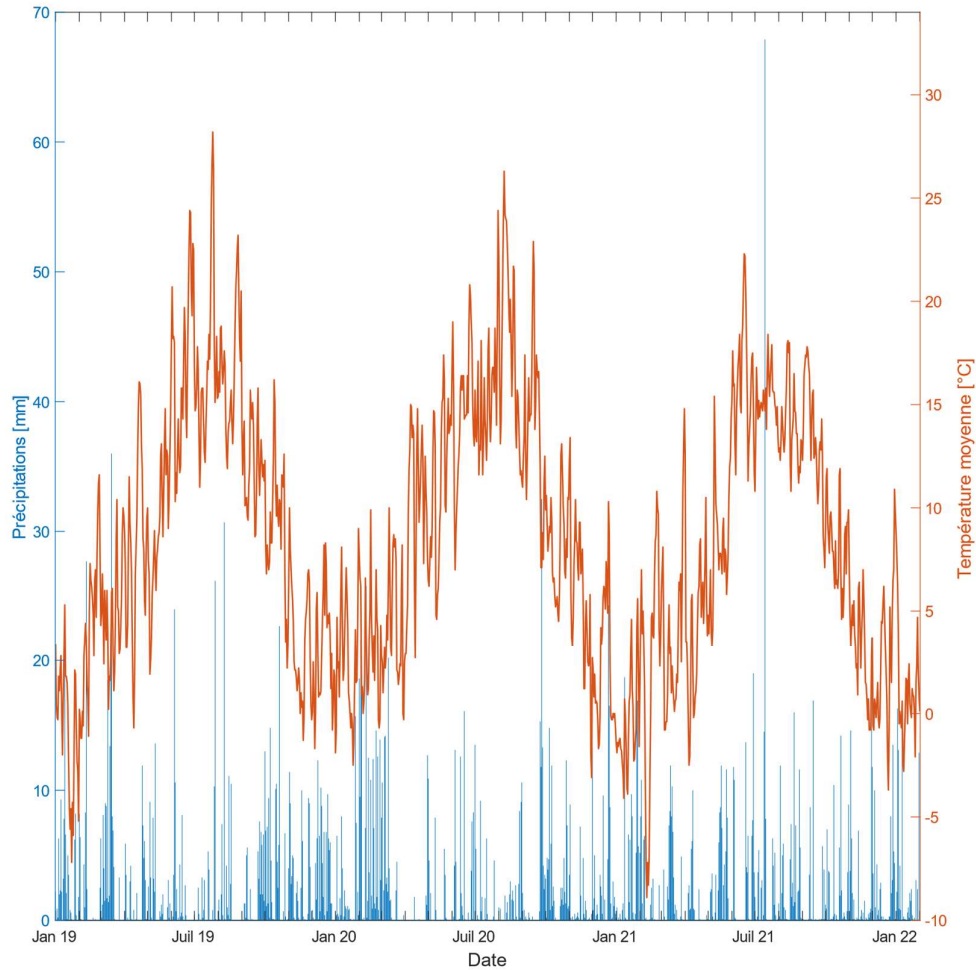


Figure 43: Évolution des précipitations et des températures moyennes journalières mesurées à la station météorologique Emmels dans le bassin de la Braunlauf.

L'évapotranspiration réelle, la variation de la réserve facilement utilisable ainsi que l'eau utile sont calculées journalièrement à partir des données de précipitations et d'évapotranspiration de référence. Les sols bassin de la Braunlauf sont plutôt limono-caillouteux à charge schisto-gréseuse ou schistophylladeuse. Les sols sont donc globalement peu développés. La valeur maximale de la RFU peut être considérée égal à 100 mm. Pour considérer une RFU entièrement rechargée, le départ du calcul des termes ETR, RFU et EU est réalisé à partir de janvier 2019. Le détail des résultats est présentés en Annexe I.C.

Les résultats du calcul sont également présentés sous forme de graphique reportant les valeurs mensuelles de P, ETP, ETR, EU et RFU (Figure 44).

Pour la période considérée, les précipitations sont globalement plus élevées en hiver. Les précipitations mensuelles les plus élevées sont observées en février 2020 (200.6 mm). L'automne 2019 ainsi que l'été 2021 ont été particulièrement humides par rapport aux autres années. Cependant, le mois de juillet 2021, un mois marqué par des inondations sur le territoire wallon, en tant que tel ne présente pas de pluviométrie particulièrement élevée. En réalité ce mois était plutôt sec ; ce sont les précipitations du 14 juillet (67.3 mm) qui présentent 57% des précipitations mensuelles totales (125 mm).

Les évapotranspirations potentielles et réelles sont élevées au printemps ainsi qu'en été et mais faibles en automne et hiver. Ainsi, il est fréquent que les précipitations soient supérieures à l'évapotranspiration en hiver et inférieures à cette dernière en été. L'eau utile est donc principalement produite en hiver quand les précipitations sont, de manière générale, supérieures à l'évapotranspiration. En revanche, il est rare d'observer de l'eau utile en été.

La réserve facilement utilisable du sol est consommée entre janvier et juin 2019, février et mai 2020, janvier et avril 2021. Des consommations particulièrement élevées sont observées en été (à l'exception du mois de juillet 2021) notamment en raison des précipitations plus faibles et/ou de l'évapotranspiration réelle plus élevée.

L'été 2021, en particulier le mois de juillet 2021, a été exceptionnel. En effet, les précipitations ont été beaucoup plus importantes en comparaison avec les moyennes saisonnières. La réserve d'eau facilement utilisable n'a presque pas été consommée et il y a eu présence d'eau utile (77.78 mm en juillet).

Une variabilité interannuelle est observée. En effet, l'été 2021 est plus pluvieux qu'en 2019 et 2020. L'hiver 2019 est également légèrement plus secs qu'en 2020 et 2021.

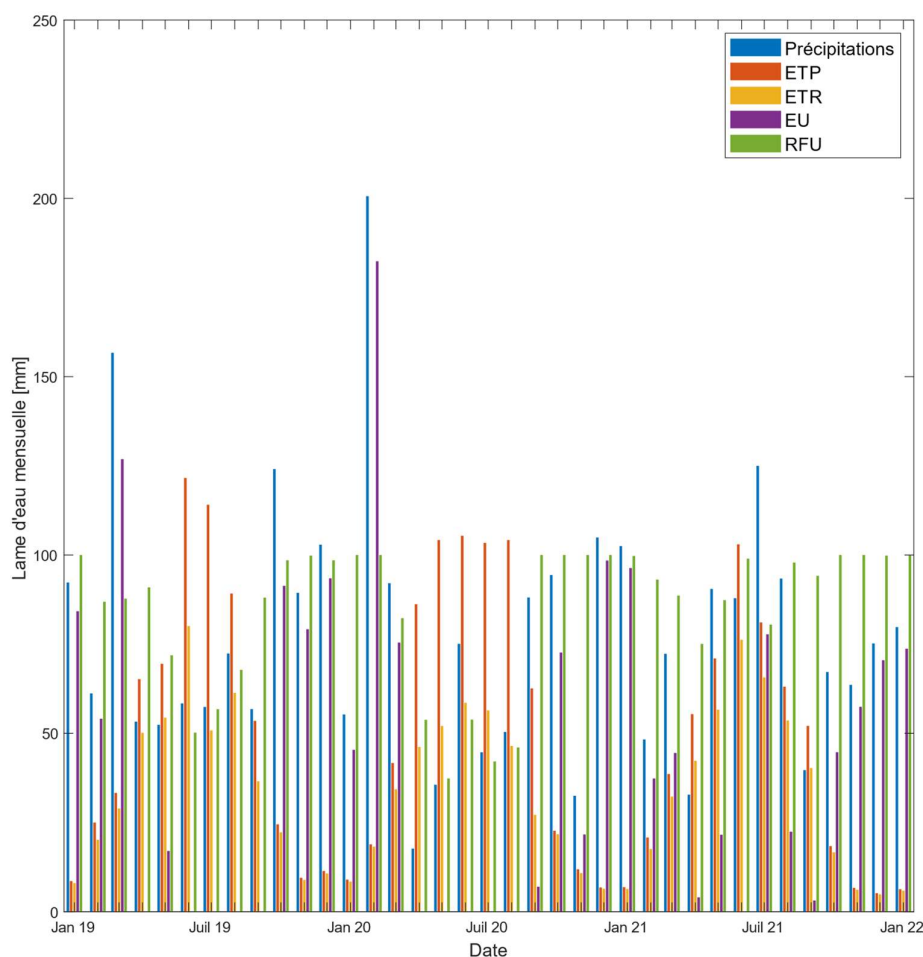


Figure 44: Évolution mensuelle des précipitations, de l'ETP, de l'ETR et de l'eau utile à partir de janvier 2019 jusqu'à janvier 2022 pour le bassin de la Braunlauf.

3.3.1.2. Calcul des débits mesurés en rivière

Les débits de la rivière aux stations de jaugeage Limni et Neubrück sont disponibles pour la période 01-03-2020 au 09-12-2021.

Les hydrogrammes de la Braunlauf aux stations de jaugeage *Limni* et *Neubrück*²⁰ suivent globalement les mêmes tendances avec trois pics de débits notables (Figure 45) le 6 mars 2020, le 29 janvier 2021 et le 15 juillet 2021 (à la suite des crues de juillet 2021). Cette ressemblance entre les deux hydrogrammes montre que l'écoulement des eaux de surface est régi de manière semblable tant dans le bassin amont que dans le bassin aval de la Braunlauf. Le débit à *Neubrück* est globalement toujours inférieur à celui mesuré à la station limnimétrique. Cela s'explique par le fait que le point *Neubrück* se situe en amont de la station limnimétrique et qu'il draine une superficie de bassin versant nettement plus faible que celui de la station limnimétrique. En effet, la superficie du bassin versant à l'exutoire est de 78,08 km² soit 1,87 fois supérieure à celle du point *Neubrück* (41,72 km²). En moyenne, les débits observés à l'exutoire sont 3,89 fois supérieurs à ceux observés à *Neubrück*. La médiane des rapports entre les débits est égale à 1,77. Ainsi, la médiane des rapports est cohérente au vu des rapports de superficie des bassins. Le fait que la moyenne s'écarte fortement du rapport des superficies pourrait témoigner d'évènements extrêmes ou de rejets localisés à certains points. Les écarts moyens élevés peuvent également s'expliquer par les débits maximums jaugés et les limites de l'interpolation de la courbe de jaugeage.

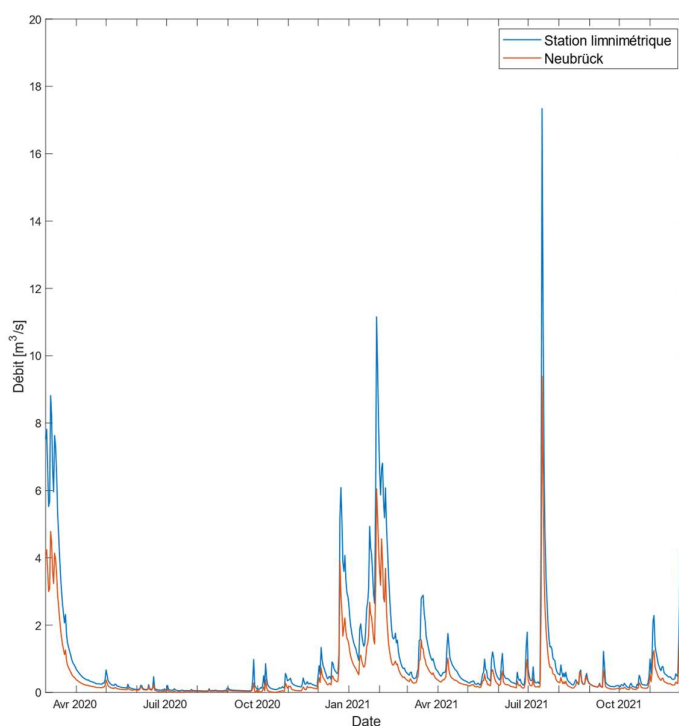


Figure 45: Hydrogramme de la Braunlauf à la station limnimétrique et à Neubrück.

La fiche signalétique de la station limnimétrique ainsi que l'évolution temporelle du débit mesuré (Annexe I.D) renseignent un débit maximum jaugé à la station limnimétrique égal à 11,85 m³/s ; au-delà de cette valeur, les données doivent être considérées avec précaution.

²⁰ La reconstruction du signal à Neubrück est détaillée en Annexe I.E.

3.3.1.3. Volumes d'eau captés dans le bassin et importés dans le bassin pour la distribution d'eau

Différents producteurs et/ou distributeurs sont chargés de la production et distribution d'eau dans le bassin de la Braunlauf (Tableau 24) :

- La commune de Saint-Vith capte 407 648 m³ d'eau par an en provenance du bassin de l'Amblève, situé au Sud du bassin de la Braunlauf. L'entièreté de ce volume est importée dans le bassin de la Braunlauf pour desservir les bassins I et II de la Braunlauf i.e respectivement les bassins amont et aval de la Braunlauf (Figure 46).
- La SWDE importe 62 441 m³ d'eau par an en provenance du bassin de l'Amblève et dessert les bassins I et II de la Braunlauf ainsi que celui de l'Our II. La répartition de la quantité d'eau distribuée par bassin n'a pas été communiquée mais a pu être estimée par village en fonction du nombre d'habitants renseignés dans les villages desservis (i.e Neidigen, Galhassen, Wiesenbach, Breitfeld et Lommersweiler). Les raisonnements liés à cette estimation sont présentés à l'Annexe F.
- La commune de Burg-Reuland importe et distribue de l'eau captée dans le bassin de la Salm I, plus précisément à partir des sources du Luxibout et Pisciculture (Figure 46). Ces débits captés desservent les villages de la commune de Burg-Reuland. La commune de Burg-Reuland occupe 24 km² du bassin de la Braunlauf, soit 22% de la superficie totale de la commune (Figure 46). Sans information complémentaire au sujet de la distribution en eau et de la répartition de la population dans la commune, les imports d'eau du bassin de la Salm I sont considérés comme étant négligeables dans le cadre du calcul du bilan hydrogéologique.

Les données communiquées par les différents distributeurs sont celles de l'année 2021 (Tableau 24). En l'absence de données plus complètes, ces débits importés et distribués sur le bassin sont considérés comme étant répartis uniformément au cours de l'année et représentatifs à l'échelle de la période considérée pour le bilan. Au total, 78 611 et 349 306 m³ d'eau sont importés annuellement dans les bassins I et II de la Braunlauf respectivement. En faisant l'hypothèse que les bassins versants relatifs aux ouvrages *Neubrück* et *Station Limnimétrique* correspondent respectivement aux bassins Braunlauf I et Braunlauf II, alors la lame d'eau importée correspondant au sous-bassin de la station de jaugeage *Neubrück* peut être estimée égale à 1,88 mm ; celle correspondant à la station *Limnimétrique* à 5,48 mm.

Distributeur	Bassin capté	Bassin desservi	Villages desservis	Volume d'eau [m ³ /an]
Saint-Vith	Amblève I	Braunlauf I	Rodt Hinderhassen Crombach Neundorf	71 820
		Braunlauf II	Hünningen Saint-Vith	335 828
SWDE		Braunlauf I	Neidigen	6 791
		Braunlauf II	Galhassen Wiesenbach Breitfeld	13 478
		Our II	Lommersweiler	42 141
Burg-Reuland	Salm I	?	Villages de Burg-Reuland	7 555

Tableau 24: Synthèse des débits importés et distribués dans le bassin de la Braunlauf.

De nombreux captages se situent dans le bassin de la Braunlauf (Figure 46). Sans information quant à l'export des eaux pompées par ces captages, elle sera considérée comme étant redistribuée dans le bassin.

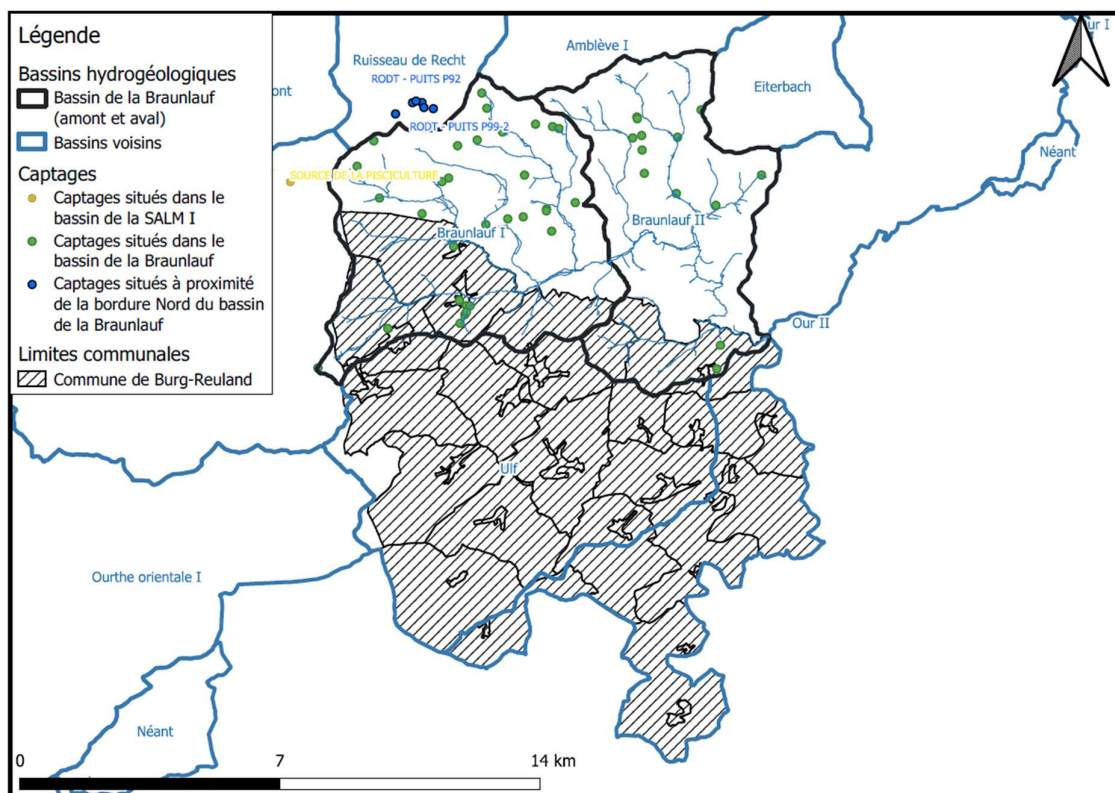


Figure 46: Disposition des captages utilisés pour l'alimentation du bassin de la Braunlauf selon la localisation des différents bassins hydrogéologique voisins.

3.3.1.4. Variation des réserves de l'aquifère

L'estimation des réserves de l'aquifère nécessite de déterminer le coefficient de récession de la rivière et de déterminer son débit de base.

Les débits en rivières étant connus en deux points, deux coefficients de récession (Tableau 25) sont calculés sur base des plus grandes périodes de récession (Figure 47).

Station de mesure		Date	Débit [m ³ /s]	ln (Débit)	T	α (j ⁻¹)
Limni	Début de récession	31-03-20	0,75	-0,29	131	-0,0220
	Fin de récession	09-08-20	0,04	-3,17		
Neubrück	Début de récession	14-04-20	0,19	-1,64	47	-0,0210
	Fin de récession	31-05-20	0,073	-2,62		

Tableau 25: Calcul du coefficient de tarissement pour la station limnimétrique et la station de jaugeage Neubrück dans le bassin de la Braunlauf.

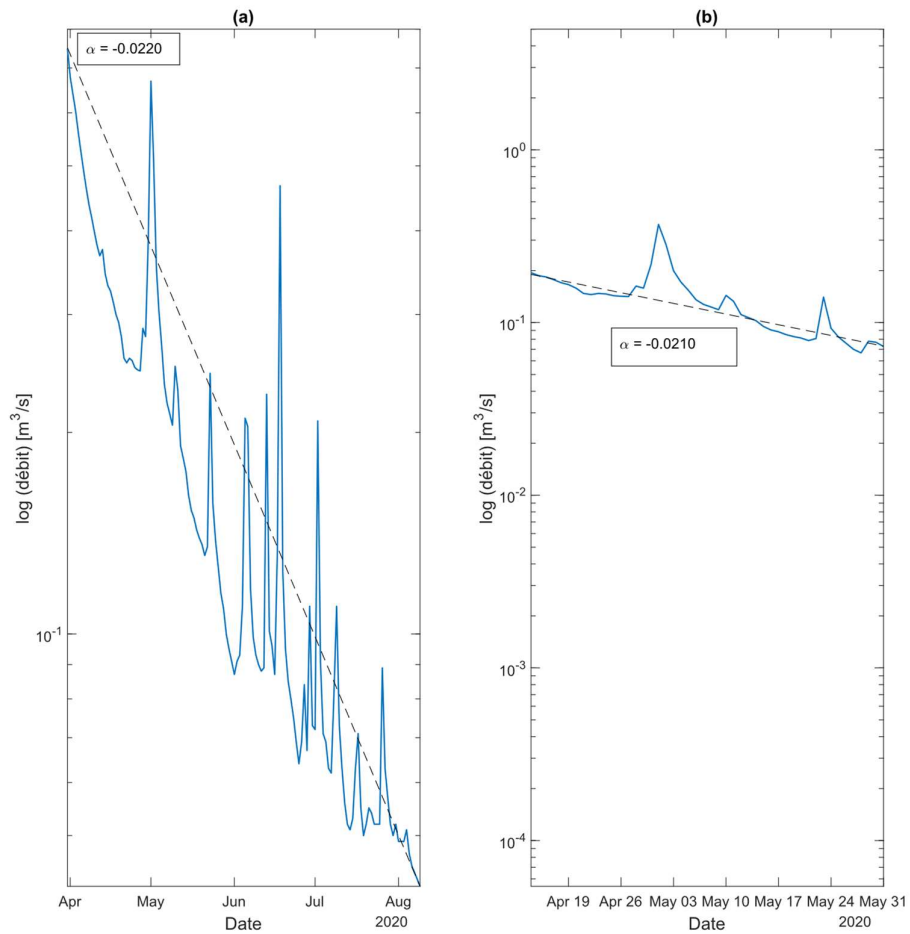


Figure 47: Périodes de récession considérées pour le calcul des coefficients de récession ; (a) station limnimétrique ; (b) Neubrück.

Les débits de base aux deux stations de mesures ont été calculés selon la méthode du VCN3 et représentent la contribution des eaux souterraines à l'alimentation des rivières pérennes (Figure 48). Les débits de base augmentent au cours des mois de novembre, décembre et janvier et diminuent au cours de la période estivale.

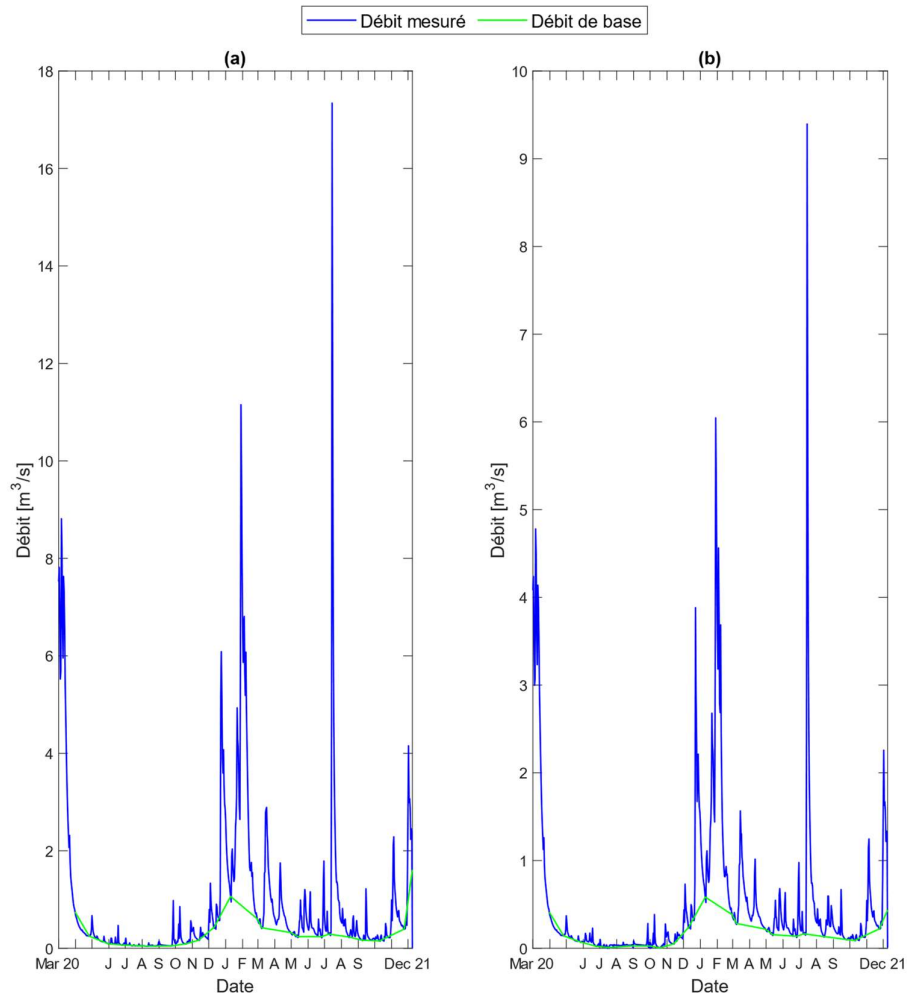


Figure 48: Comparaison des débits totaux et des débits de base définis pour le bassin de la Braunlauf ; (a) station limnimétrique ; (b) Neubrück.

3.3.2. Résultats et interprétations des bilans

Les bilans sont calculés pour la période du 01-05-2020 au 30-04-2021 de manière à couvrir une année complète. Le début et la fin du bilan correspondent également ainsi à une période de récession ce qui facilite l'estimation du terme de variation des réserves en eau souterraine. Le choix de cette période permet également de ne pas prendre en compte les événements exceptionnellement pluvieux de juillet 2021. L'évolution des débits mesurés en rivière au cours de cette période est présentée à la Figure 49.

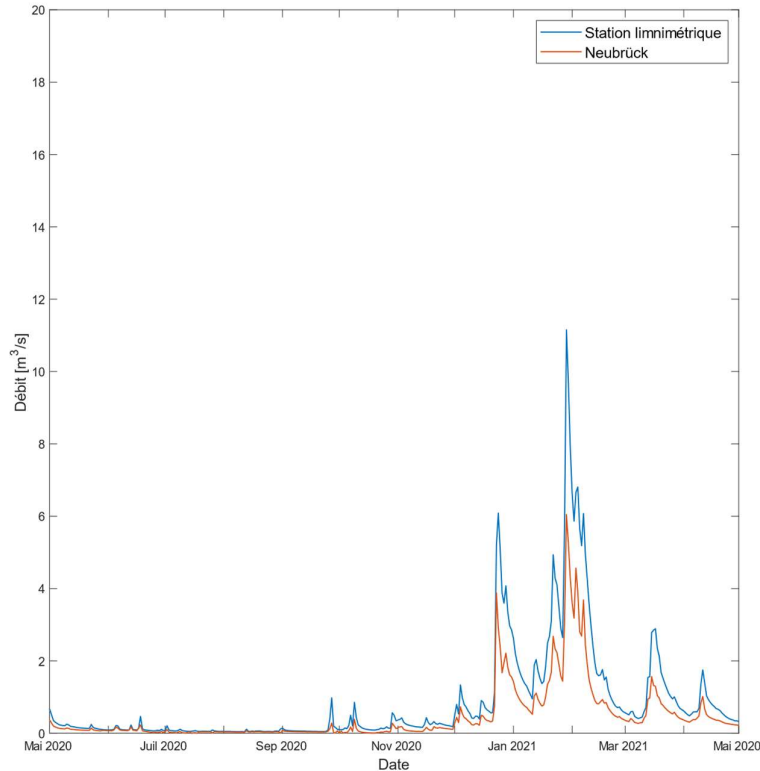


Figure 49: Représentation de l'évolution des débits mesurés au cours de l'année hydrogéologique considérée pour le calcul de bilan du bassin de la Braunlauf.

Bilan annuel

La synthèse du bilan hydrogéologique annuel calculé pour les bassins ayant pour exutoires les stations de jaugeage *Limni* et *Neubrück* est présenté au Tableau 26. Les débits captés et ceux mesurés en rivière sont convertis en [mm] sur base des superficies des bassins. L'évapotranspiration réelle représente 48% des précipitations. Les 52% restant correspondent à l'eau utile. Les lames d'eau écoulées aux stations de jaugeage *Limni* et à *Neubrück* équivalent à environ 44% des précipitations annuelles. Les lames d'eau correspondant aux débits importés pour la distribution d'eau équivalent à moins de 1% des précipitations. La variation de la réserve de l'aquifère en zone saturée est positive, correspondant à une augmentation de la réserve, et constitue moins de 1% des précipitations.

Les valeurs annuelles du débit en rivière, des débits captés/exportés et de la variation de la réserve diffèrent légèrement selon qu'ils sont calculés au point *Limni* ou *Neubrück*. Ces valeurs sont cependant fort semblables ce qui signifie que le fonctionnement des bassins est relativement similaire.

Station	Unité	P	ETR	Δ RFU	Q_{capt}	Δ res	Q_{riv}	ϵ
Limni	[mm]	781,60	378,32	12,07	-5,48	4,85	346,17	45,67
Neubrück					-1,88	5,37	349,12	38,60
Limni	[%]	100,00	48,40	1,54	-0,70	0,62	44,29	5,84
Neubrück					-0,24	0,69	44,67	4,94

Tableau 26 : Bilans hydrogéologiques annuels calculés pour le bassin de la Braunlauf amont et le bassin total.

Les termes de fermeture annuelle (~ 5 %) montrent que le bilan est globalement à l'équilibre. Ceci s'explique notamment par le contexte (hydro)géologique du bassin²¹ pour lequel il est attendu que les bassins hydrologique et hydrogéologique soient équivalents. Néanmoins, différentes sources d'erreur pourraient induire des imprécisions dans le calcul du bilan :

- La station météorologique d'Emmel est située hors du bassin et à une altitude légèrement supérieure à l'altitude générale du bassin de la Braunlauf pourrait exercer une influence sur la quantification des paramètres météorologiques.
- Il est possible que l'évaluation des débits importés ou exportés pour la distribution d'eau ne soit pas tout à fait correcte.
- Il est possible que les limites des bassins hydrologique et hydrogéologiques ne coïncident pas notamment au Nord -Est du bassin suite à la présence en bordure du bassin des captages, puits et drains de Rodt (Figure 46). Ces captages pourraient engendrer un déplacement de la crête hydrogéologique dans cette zone et provoquer un export d'eau souterraine depuis le bassin de la Braunlauf vers ces captages.

Bilans mensuels

Les bilans mensuels établis pour la même période du 01/05/2020 au 30/04/2021 sont présentés aux Tableau 27 et Tableau 28. Les débits captés annuels ont été répartis de manière continue au cours de l'année hydrogéologique.

Les plus grandes valeurs mensuelles de pluviométrie ont eu lieu en décembre 2020 et janvier 2021. Ces mois présentent de faibles valeurs d'évapotranspiration réelle. La réserve facilement utilisable a été sollicitée principalement entre les mois de janvier et avril 2021 mais également au cours des mois de mai et de juillet 2020. Les ordres de grandeur de la variation de réserve d'eau souterraine sont semblables pour les deux points. Globalement, la réserve a diminué de mai 2020 à septembre 2020. Elle a par la suite augmenté entre les mois d'octobre et janvier 2021.

Les termes de fermeture calculés à l'échelle mensuelle sont parfois importants. Cette observation a déjà été faite lors des calculs des bilans de la convention ESU-ESO1. Ceci semble montrer que l'échelle du mois ne semble pas la plus adaptée pour le calcul des bilans hydrologiques.

²¹ constitué de schistes, de phyllades et de quartzophyllades avec des passages de grès, de quartzites et de poudingue

Date	P	ETR	Δ RFU	Q_{capt}	Δ res	Q_{riv}	ϵ [mm]	ϵ [%]
mai-20	35,60	52,07	-16,47	-0,46	-7,02	7,01	0,47	1,32
juin-20	75,10	58,58	16,52	-0,46	-1,31	3,85	-2,08	-2,77
juil-20	44,70	56,44	-11,74	-0,46	-0,74	2,32	-1,12	-2,51
août-20	50,40	46,47	3,93	-0,46	-0,26	1,86	-1,14	-2,27
sept-20	88,10	27,16	53,94	-0,46	0,75	3,77	2,92	3,32
oct-20	94,40	21,75	0,00	-0,46	3,31	7,19	62,61	66,32
nov-20	32,50	10,84	0,00	-0,46	10,23	8,36	3,53	10,86
déc-20	104,90	6,44	0,00	-0,46	26,38	57,58	14,96	14,26
janv-21	102,50	6,39	-0,25	-0,46	0,60	104,48	-8,26	-8,06
févr-21	48,30	17,59	-6,63	-0,46	-13,28	88,49	-37,42	-77,47
mars-21	72,30	32,29	-4,49	-0,46	-11,24	39,00	17,20	23,79
avr-21	32,80	42,31	-13,54	-0,46	-2,81	22,26	-14,96	-45,60

Tableau 27: Bilan hydrogéologique mensuel calculé pour le bassin total de la Braunlauf.

Date	P	ETR	Δ RFU	Q_{capt}	Δ res	Q_{riv}	ϵ [mm]	ϵ [%]
mai-20	35,60	52,07	-16,47	-0,16	-6,80	7,69	-0,74	-2,09
juin-20	75,10	58,58	16,52	-0,16	-4,45	4,77	-0,16	-0,22
juil-20	44,70	56,44	-11,74	-0,16	-0,43	1,84	-1,26	-2,81
août-20	50,40	46,47	3,93	-0,16	1,16	2,24	-3,25	-6,44
sept-20	88,10	27,16	53,94	-0,16	-0,08	3,19	4,04	4,58
oct-20	94,40	21,75	0,00	-0,16	0,03	4,12	68,66	72,73
nov-20	32,50	10,84	0,00	-0,16	13,85	6,73	1,23	3,78
déc-20	104,90	6,44	0,00	-0,16	29,94	58,90	9,78	9,33
janv-21	102,50	6,39	-0,25	-0,16	2,77	106,35	-12,61	-12,31
févr-21	48,30	17,59	-6,63	-0,16	-11,25	89,28	-40,53	-83,92
mars-21	72,30	32,29	-4,49	-0,16	-12,80	39,80	17,66	24,42
avr-21	32,80	42,31	-13,54	-0,16	-3,60	24,20	-16,40	-50,02

Tableau 28: Bilan hydrogéologique mensuel pour la partie amont du bassin de la Braunlauf.

3.4. Calcul des bilans hydrogéologiques du bassin de la Thyle

Les débits en rivière sont connus à deux endroits : à l'exutoire du bassin à la station limnimétrique *Suzeryl* appartenant au réseau *AQUALIM* ; à *Gentissart* via la station temporaire de jaugeage mise en place dans le bassin dans le cadre de la convention. Ces deux stations de mesure, permettent de définir deux sous-bassins versants délimités via le plugin GRASS dans QGIS (Figure 50). La superficie du bassin relatif à la station limnimétrique *Suzeryl* est 69,24 km² tandis que celle relative à la station de jaugeage *Gentissart* est de 18,46 km².

Les données nécessaires au calcul du bilan ne sont pas toutes disponibles pour la même période. Certaines données sont donc présentées pour une période plus longue que celle sur laquelle le bilan est établi. Le bilan est calculé de manière à couvrir une année hydrologique complète pendant laquelle l'ensemble des données sont disponibles.

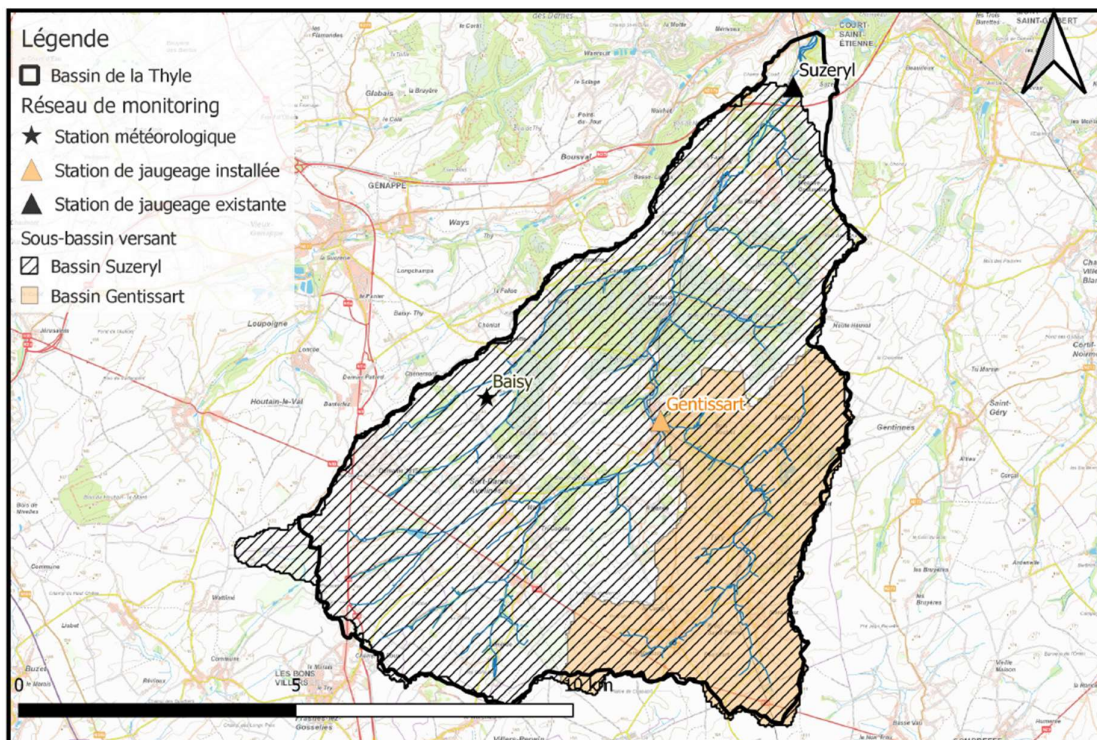


Figure 50: Localisation des stations météorologiques et limnimétriques ainsi que des sous-bassins associés pour le bassin de la Thyle.

3.4.1. Méthodes de calcul des différents termes nécessaires à l'établissement d'un bilan hydrogéologique

3.4.1.1. Calculs de l'ETR, de l'EU et du RFU

Les données météorologiques utilisées pour le calcul du bilan sont celles de la station météorologique *Baisy* du réseau *PAMESB* située à l'Ouest du bassin. Les données de précipitations et d'ETP ne sont donc connues que ponctuellement. Ces termes ainsi que le calcul de ceux qui en découlent (*i.e* le Δ RFU, l'ETR et l'EU) sont considérés comme constants pour l'ensemble du bassin. Les données utilisées couvrent la période du 01-01-2019 jusqu'au 31 08-2021 (Figure 51). Les précipitations mensuelles varient entre 5.70 mm (mai 2020) et 152.4 mm (juillet 2021).

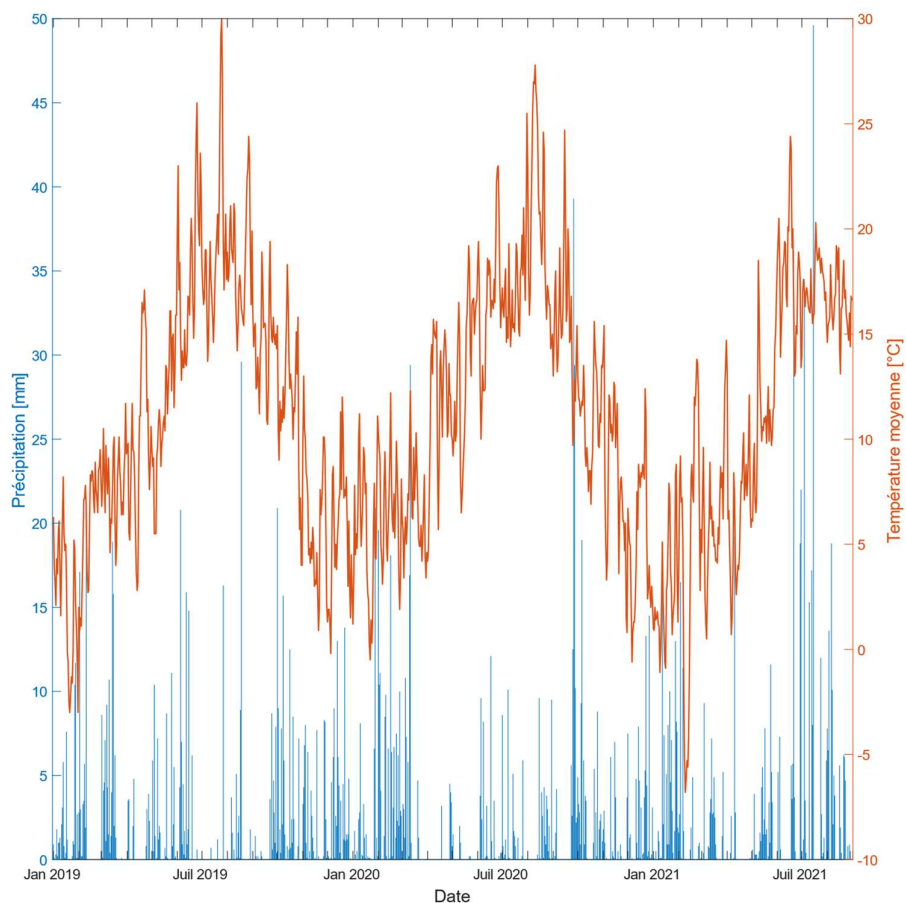


Figure 51: Évolution des précipitations et des températures moyennes journalières mesurées à la station météorologique Baisy dans le bassin de la Thyle.

L'évapotranspiration réelle, la variation de la réserve facilement utilisable ainsi que l'eau utile sont calculées journalièrement à partir des données de précipitations et d'évapotranspiration de référence. Les sols du bassin de la Thyle sont plutôt limoneux ou sableux. Les sols sont donc globalement plus développés que ceux observés dans le bassin de la Braunlauf. C'est pourquoi la valeur maximale de la RFU peut être considérée égale à 120 mm. Pour considérer une RFU entièrement rechargée le départ du calcul des termes ETR, RFU et EU est réalisé à partir de janvier 2019. Le détail des résultats est présentés en Annexe O.

Les résultats du calcul sont également présentés sous forme de graphique reportant les valeurs mensuelles de P, ETP, ETR, EU et RFU (Figure 52).

Pour la période considérée, les précipitations sont globalement plus élevées en hiver. Les précipitations mensuelles les plus élevées sont observées en juillet 2021 (152.4 mm). L'automne 2019 ainsi que l'été 2021 ont été particulièrement humides par rapport aux autres années. Le mois de septembre 2020 a également été particulièrement pluvieux.

Les évapotranspirations potentielles et réelles sont élevées au printemps ainsi qu'en été et mais faibles en automne et hiver. Ainsi, il est fréquent que les précipitations soient supérieures à l'évapotranspiration en hiver et inférieures à cette dernière en été. L'eau utile est donc principalement produite en hiver quand les précipitations sont, de manière générale, supérieures à l'évapotranspiration. En revanche, il est rare d'observer de l'eau utile en été.

La réserve facilement utilisable du sol est consommée entre janvier et juillet 2019, février et mai 2020 ainsi que janvier et mai 2021 (Figure 52). Des consommations particulièrement élevées sont observées en été (à l'exception du mois de juillet 2021) notamment en raison des précipitations plus faibles et/ou de l'évapotranspiration potentielle plus élevée.

L'été 2021, en particulier le mois de juillet 2021, a été exceptionnel. En effet, les précipitations ont été beaucoup plus importantes en comparaison avec les moyennes saisonnières. La réserve d'eau facilement utilisable n'a presque pas été consommée et il y a eu présence d'eau utile (80.65 mm en juillet).

La variabilité interannuelle est moins frappante que pour le bassin de la Braunlauf. L'été 2021 est le plus pluvieux suivi de l'été 2019 puis 2020, qui lui est plutôt sec.

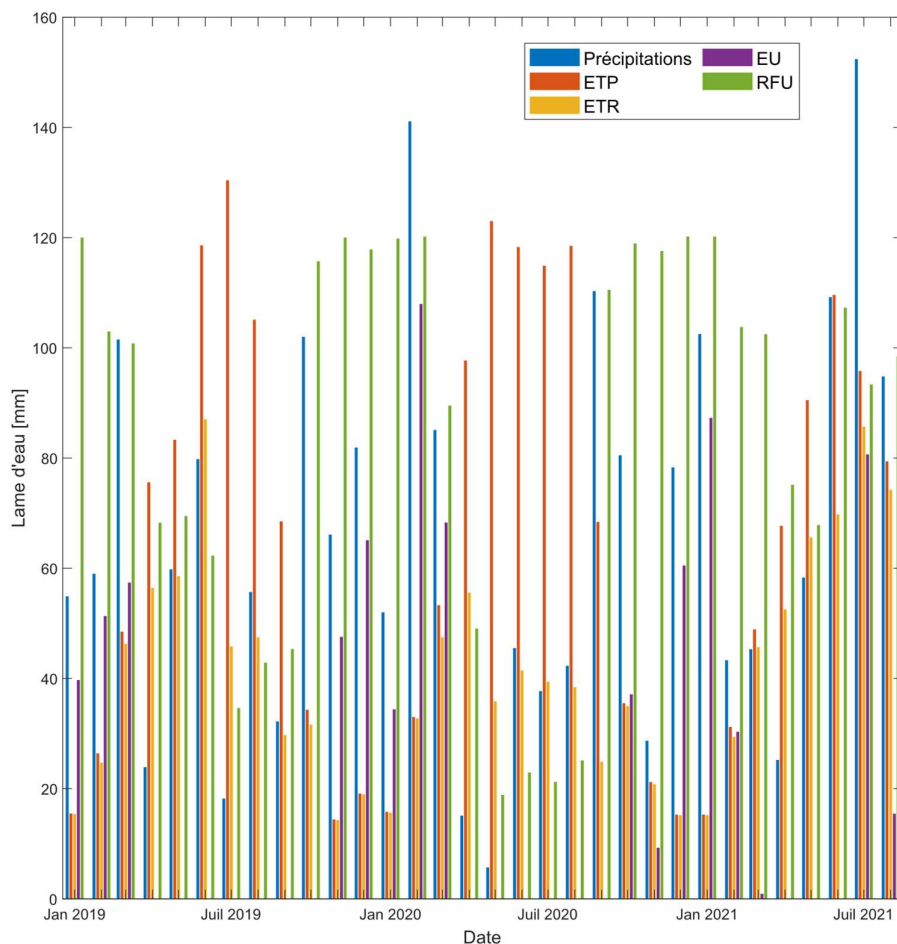


Figure 52: Évolution mensuelle des précipitations, de l'ETP, de l'ETR et de l'eau utile à partir de janvier 2019 jusqu'à janvier 2022 pour le bassin de la Thyle.

3.4.1.2. Calcul des débits mesurés en rivière

Les débits de la rivière aux stations de mesure Suzeryl et Gentissart sont respectivement disponibles pour les périodes 01-01-2019 au 31-08-2021 et 04-03-2020 et 18-08-2021.

Les hydrogrammes de la Thyle aux stations de mesure *Suzeryl* et *Gentissart* suivent globalement les mêmes tendances avec trois pics de débits notables (Figure 53) le 6 mars 2020, le 27 septembre 2020, le 3 février 2021 et le 16 juillet 2021 (à la suite des crues de juillet 2021). Cette ressemblance entre les deux hydrogrammes montre que l'écoulement des eaux de surface est régi de manière semblable dans les deux bassins définis pour la Thyle. Le débit à *Gentissart* est globalement toujours inférieur à celui

mesuré à la station limnimétrique. Cela s'explique par le fait que le point *Gentissart* se situe en amont de la station limnimétrique et qu'il draine une superficie de bassin versant nettement plus faible que celui de la station limnimétrique. En effet, la superficie du bassin versant à l'exutoire est de 69,24 km² soit 3,75 fois supérieure à celle du point *Gentissart* (18,46 km²). En moyenne, les débits observés à l'exutoire sont 3,58 fois supérieurs à ceux observés à *Gentissart*. La médiane des rapports entre les débits observés est égale à 3,64. Ainsi, tant la moyenne que la médiane des rapports sont cohérentes au vu des rapports de superficie des bassins.

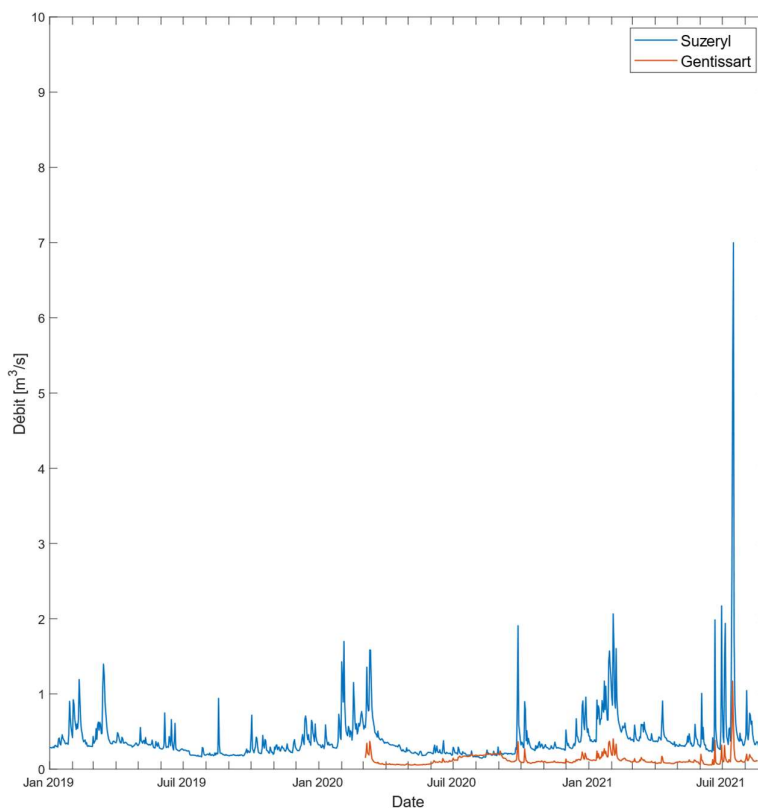


Figure 53: Hydrogramme de la Thyle à la station limnimétrique Suzeryl et à Gentissart.

La fiche signalétique de la station limnimétrique *Suzeryl* ainsi que l'évolution temporelle du débit mesuré (Annexe I.D) renseignent un débit maximum jaugé à la station limnimétrique égal à 4,82 m³/s ; au-delà de cette valeur, les données doivent être considérées avec précaution.

3.4.1.3. Volumes d'eau captés dans le bassin et importés dans le bassin pour la distribution d'eau

Les débits importés et exportés dans ou hors du bassin de la Thyle au cours des années 2019 à 2021 ont été communiqués par l'InBW. Les captages présents dans le bassin de la Thyle sont principalement localisés au Sud du bassin. Une quantité importante de captages est observée à l'Est du bassin (Figure 54).

L'eau distribuée dans les deux bassins étudiés provient de deux réservoirs, les réservoirs Justice et le château d'eau de Sart-Dame Avelines. Ces deux réservoirs sont également utilisés pour l'alimentation de village hors des bassins étudiés. Ces deux réservoirs sont eux-mêmes alimentés par différents captages situés dans et hors des bassins étudiés. La détermination des volumes importés et exportés est donc basée sur ces différentes données et le pourcentage de population de chaque village desservi par chaque réservoir.

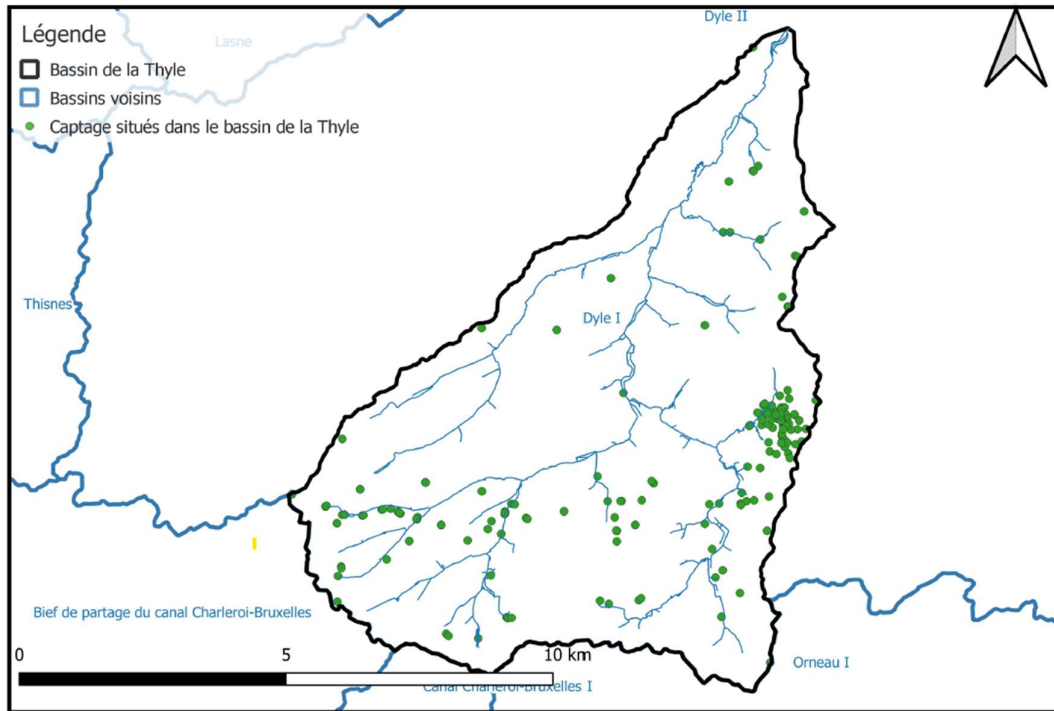


Figure 54: Disposition des captages présents dans le bassin de la Thyle et localisation des différents bassins hydrogéologique voisins.

Les données concernant l'alimentation des réservoirs Justice et celle du château d'eau de Sart-Dames-Avelines sont respectivement présentées aux Tableau 29 et Tableau 30. Les données de l'année 2020 sont présentées car ce sont les plus récentes et complètes. En l'absence de données plus complètes, ces débits importés et distribués sur le bassin sont considérés comme étant répartis uniformément au cours de l'année et représentatifs à l'échelle de la période considérée pour le bilan.

Volumes pompés en m ³ pour alimentation réservoirs Justice				
Puits Année	Puits de Chapelle 2	Puits de Sainte- Gertrude 1	Puits de Sainte- Gertrude 2	Galerie de l'Ornoy
2019	157 874	3 210	100 734	82 377
2020	188 619	1	176 334	83 632
2021 ²²	101 060	9	156 941	74 938

Tableau 29: Volumes d'eau pompés pour l'alimentation des réservoirs Justice.

Volumes pompés en m ³ pour alimentation du château d'eau de Sart-Dames-Avelines						
Puits Année	Puits Try- Coquiat	Puits de Thyl	Puits de Thyl 3	Puits de Piraumont	Puits de Gémioncourt Est	Puits de Gémioncourt Ouest
2019	1 260 938	39 261	86 908	7 384	8 193	6 330
2020	1 155 356	105 871	295 577	42 239	104 831	72 875
2021 ²³	1 008 891	215 431	222 684	59 160	84 750	55 099

Tableau 30: Volumes d'eau pompés pour l'alimentation du château d'eau de Sart-Dames-Avelines.

²² Année en cours

²³ Année en cours

➤ **Sous-bassin de la station limnimétrique Suzeryl : superficie = 69,24 km²**

○ **Volumes alimentant les réservoirs Justice**

Parmi les sites de captage alimentant les réservoirs Justice, seule la *Galerie de l'Ornoy* est située hors du sous-bassin ; les puits de Chapelle 2, de Sainte-Gertrude 1 et 2 sont situés dans le sous-bassin. Parmi les villages alimentés seuls *Mellery*, *Faux* et *La Roche* sont situés dans le sous-bassin ; *Beaurieux*, *Mont-Saint-Guibert* et *Hévillers* sont également alimentés par les réservoirs Justice mais situés hors du sous-bassin (Tableau 31).

Village	Par village	Par bassin	
	Nbre d'habitants	Nombre d'habitants	% d'habitants
Mellery	649	2749	26,66
Fau	2100		
La Roche			
Beaurieux	7562	7562	73,34
Mont-Saint-Guibert			
Hévillers			

Tableau 31: Répartition des volumes d'alimentation des réservoirs Justice en fonction du nombre d'habitants des villages desservis (les cases vertes représentent les villages situés dans le sous-bassin de la station limnimétrique tandis que les cases rouges représentent les villages situés hors du sous-bassin).

Ainsi, parmi les 364 954 m³ prélevés dans le sous-bassin, seulement 97 299 m³ sont utilisés pour alimenter les villages du sous-bassin tandis que 267 654 m³ sont exportés hors du sous bassin. Et, parmi les 83 632 m³ prélevés hors du sous-bassin, seulement 22 297 m³ sont importés tandis que 61 335 m³ sont utilisés en dehors du sous-bassin.

Au total, 22 297 m³ sont importés tandis que 267 654 m³ sont exportés ce qui correspond à une lame d'eau sortante équivalente à 3,54 mm.

○ **Volumes alimentant le château d'eau de Sart-Dames-Avelines**

Tous les sites de captage alimentant le château d'eau sont situés dans le sous-bassin. Parmi les villages alimentés par le château d'eau, seuls *Marbais* et *Sart-Dames-Avelines* sont situés dans le sous-bassin ; *Baisy-Thy*, *Bousval*, *Houtain-Le-Val* et *Nivelles* sont situés hors du sous-bassin (Tableau 32).

Village	Par village	Par bassin	
	Nbre d'habitants	Nombre d'habitants	% d'habitants
Marbais	3 014	5 828	31,14
Sart-Dames-Avelines	2 814		
Baisy-thy	5 757	12 888	68,86
Bousval			
Houtain-Le-Val			
Apport pour Nivelles	7 130		

Tableau 32: Répartition des volumes d'alimentation du château d'eau de Sart-Dames-Avelines en fonction du nombre d'habitants des villages desservis (les cases vertes représentent les villages situés dans le sous-bassin de la station limnimétrique tandis que les cases rouges représentent les villages situés hors du sous-bassin).

Ainsi, parmi les 1 776 749 m³ d'eau prélevés dans le sous-bassin, 552 275 m³ sont utilisés dans le sous-bassin tandis que 1 223 473 m³ sont exportés. Cela correspond à une lame d'eau sortante équivalente à 17,67 mm.

- Estimation de la lame d'eau totale relative au sous-bassin de la station limnimétrique (Suzeryl)

Au total la lame **d'eau exportée** est estimée égale à **21,21 mm** pour l'année 2020.

➤ **Sous-bassin de la station de jaugeage *Gentissart* : superficie = 18,46 km²**

- Volumes alimentant les réservoirs Justice

L'ensemble des ouvrages considérés sont situés hors du sous-bassin. Parmi les villages alimentés seul *Mellery* est situé dans le sous-bassin ; *Faux, La Roche, Beurieux, Mont-Saint-Guibert* et *Héviliers* sont également des villages alimentés par les réservoirs Justice mais situés hors du sous-bassin (Tableau 33).

Village	Par village	Par bassin	
	Nbre d'habitants	Nombre d'habitants	% d'habitants
Mellery	649	649	6,29
Fau	2 100	9 662	93,71
La Roche			
Beurieux			
Mont-Saint-Guibert			
Héviliers	7 562		

Tableau 33: Répartition des volumes d'alimentation des réservoirs Justice en fonction du nombre d'habitants des villages desservis (les cases vertes représentent les villages situés dans le sous-bassin de la station de jaugeage *Gentissart* tandis que les cases rouges représentent les villages situés hors du sous-bassin).

Ainsi, parmi les 448 586 m³ prélevés hors du sous-bassin, seulement 28 235 m³ sont importés tandis que 420 350 m³ sont utilisés en dehors du sous-bassin. Au total, cela correspond à une lame d'eau de 1,53 mm d'eau entrante.

- Volumes alimentant le château d'eau de Sart-Dames-Avelines

Aucun site ne prélève l'eau dans le sous-bassin. Parmi les villages alimentés par le château d'eau, seul *Marbais* fait partie du sous-bassin de *Gentissart* ; les autres villages *i.e Sart-Dames-Avelines, -Thy, Bousval, Houtain-Le-Val* et *Nivelles* sont situés hors du sous-bassin (Tableau 34).

Village	Par village	Par bassin	
	Nbre d'habitants	Nombre d'habitants	% d'habitants
Marbais	3014	3014	16,10
Sart-Dames-Avelines	2814	15702	83,90
Baisy-thy			
Bousval	5757		
Houtain-Le-Val			
Apport pour Nivelles	7130		

Tableau 34: Répartition des volumes d'alimentation du château d'eau de Sart-Dames-Avelines en fonction du nombre d'habitants des villages desservis (les cases vertes représentent les villages situés dans le sous-bassin de la station de jaugeage *Gentissart* tandis que les cases rouges représentent les villages situés hors du sous-bassin).

Ainsi, parmi les 1 776 749 m³ d'eau prélevés hors du sous-bassin, 286 131 m³ sont importés dans le sous-bassin. Cela correspond à une lame d'eau entrante équivalente à 15,50 mm.

- Estimation de la lame d'eau totale relative au sous-bassin de la station de jaugeage *Gentissart* (Suzeryl)

Au total la lame **d'eau importée** est estimée égale à **17,03 mm** pour l'année 2020.

3.4.1.4. Variation des réserves de l'aquifère

L'estimation des réserves de l'aquifère nécessite de déterminer le coefficient de récession de la rivière et de déterminer son débit de base.

Les débits en rivière étant connus en deux points, deux coefficients de récession (Tableau 35) sont calculés sur base des plus grandes périodes de récession (Figure 55). Pour rappel, les coefficients de récession correspondent à la pente de la courbe de l'évolution des débits calculée entre le début et la fin de la récession. Ainsi, le pic de débit observé le 14 avril à Gentissart n'est pas pris en compte lors du calcul du coefficient de récession.

		Date	Débit [m ³ /s]	ln (Débit)	T	α (j ⁻¹)
Suzeryl	Début de récession	22-03-20	0,42	-0,86	59	-0,0146
	Fin de récession	20-05-20	0,18	-1,72		
Gentissart	Début de récession	20-03-21	0,09	-2,37	30	-0,00524
	Fin de récession	19-04-21	0,08	-2,52		

Tableau 35: Calcul du coefficient de tarissement pour la station limnimétrique et la station de jaugeage Gentissart dans le bassin de la Thyle.

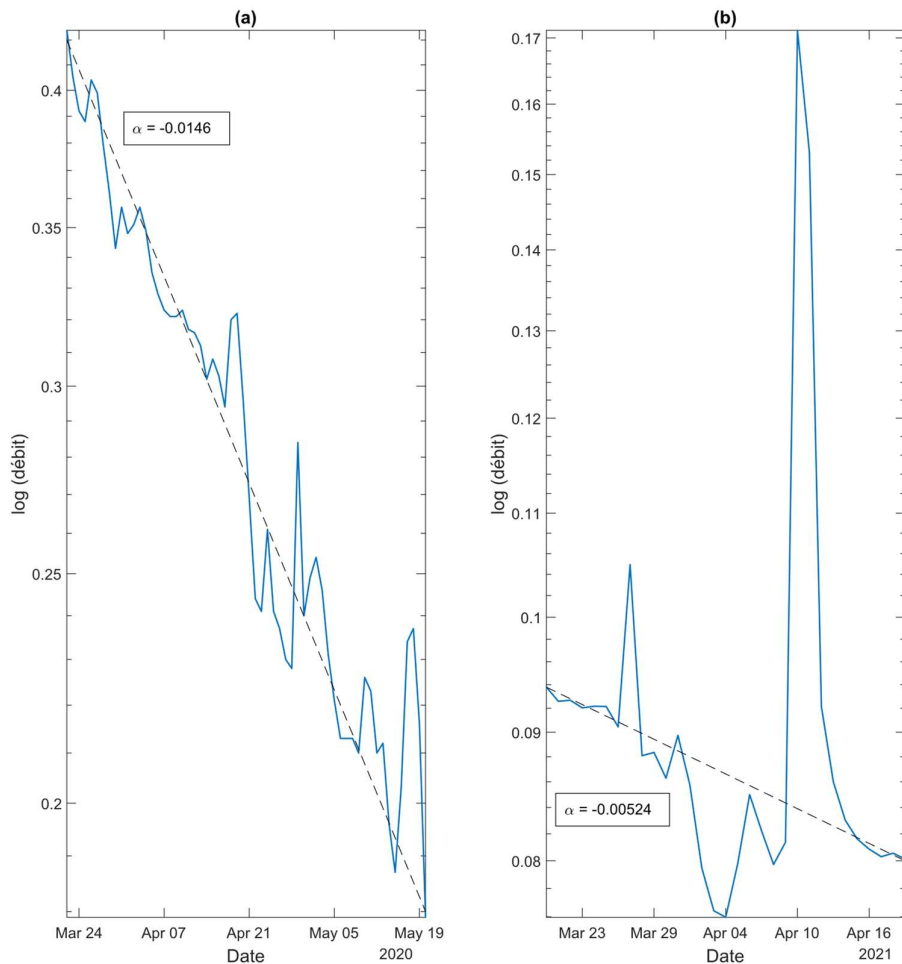


Figure 55: Périodes de récession considérées pour le calcul des coefficients de récession ; (a) station limnimétrique Suzeryl ; (b) Gentissart.

Les débits de base aux deux stations de mesures ont été calculés selon la méthode du VCN3 et représentent la contribution des eaux souterraines à l'alimentation des rivières pérennes (Figure 56). À la station limnimétrique *Suzeryl*, le débit de base augmente de juillet à février tandis que le débit de base augmente de mai à août à *Gentissart*.

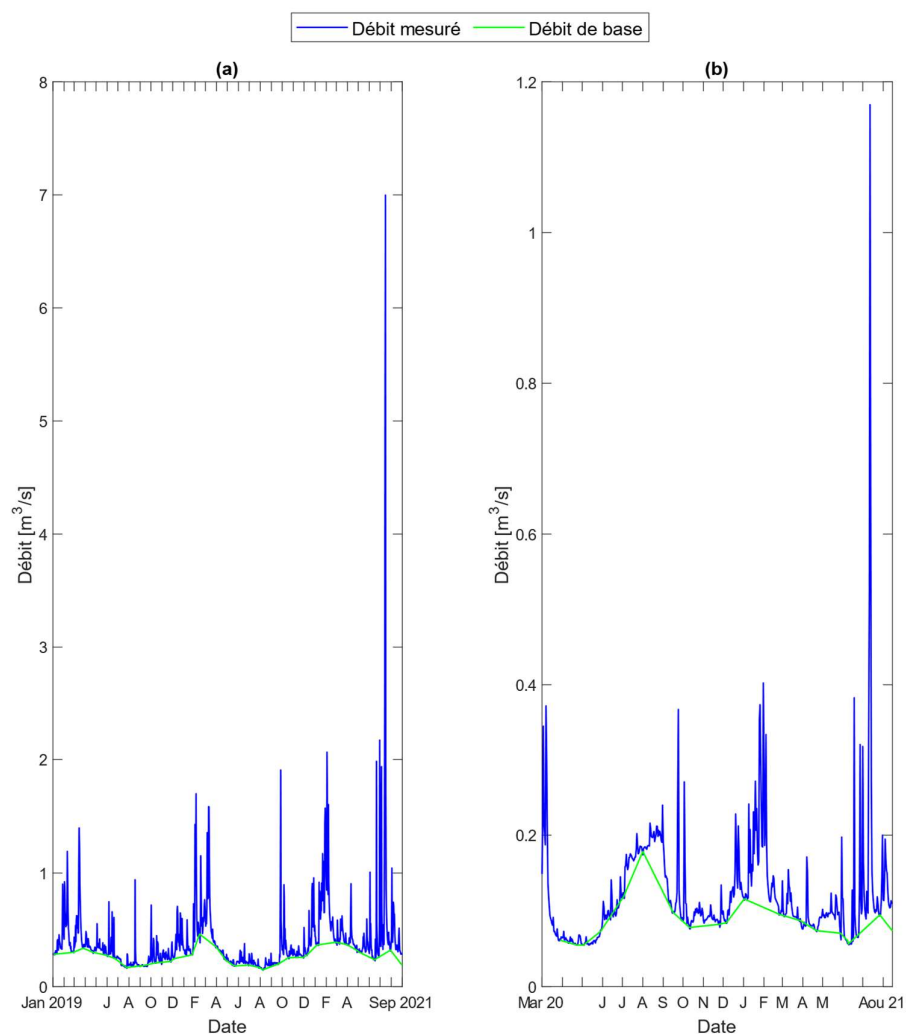


Figure 56: Comparaison des débits totaux et des débits de base définis pour le bassin de la Thyle ; (a) station limnimétrique *Suzeryl* ; (b) *Gentissart*.

3.4.2. Résultats et interprétations des bilans

Les bilans sont calculés pour la période du 01-05-2020 au 30-04-2021 de manière à couvrir une année complète. Le choix de cette période permet également de ne pas prendre en compte les événements exceptionnellement pluvieux de juillet 2021. Dans le but de comparer les bilans hydrogéologiques de la station *Suzeryl* et de *Gentissart*, ils ont été calculés sur la même période. Au vu de la précision et du manque de données issues de la station de jaugeage *Gentissart*, il a été difficile d'établir les bornes temporelles du bilan annuel. De plus, il est observé qu'à partir de mai 2020 jusqu'en septembre 2020, les débits mesurés en rivière augmentent à *Gentissart* tandis qu'ils diminuent à la station limnimétrique *Suzeryl*. Cela pourrait s'expliquer par des rejets en rivière ponctuels. L'évolution des débits mesurés en rivière au cours de cette période est présentée à la Figure 57.

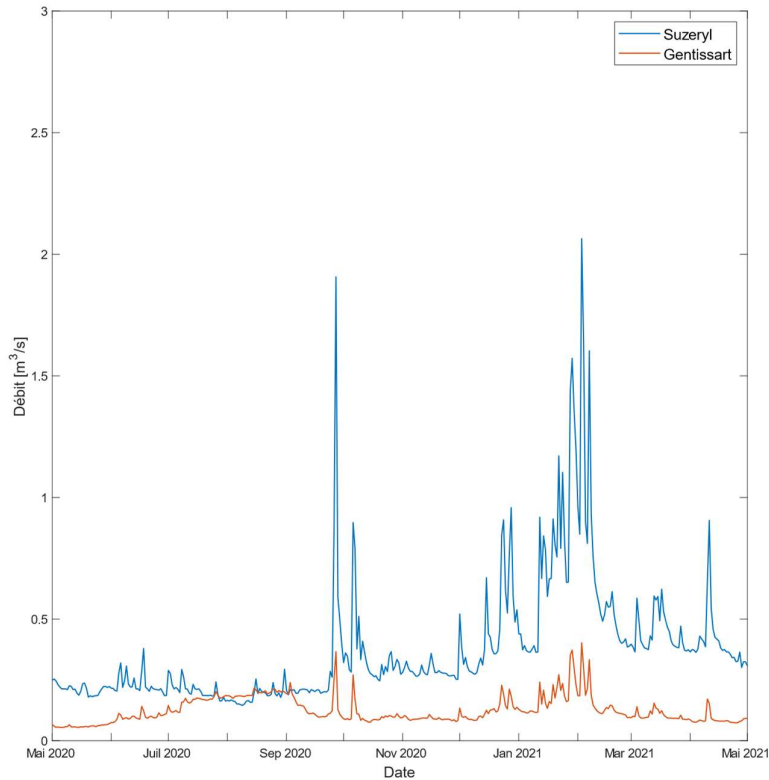


Figure 57: Représentation de l'évolution des débits mesurés au cours de l'année hydrogéologique considérée pour le calcul de bilan du bassin de la Thyle.

Bilan annuel

La synthèse du bilan hydrogéologique annuel calculé pour les bassins ayant pour exutoire *Suzeryl* et *Gentissart* est présenté au Tableau 36. Les débits captés et ceux mesurés en rivière sont convertis en [mm] sur base des superficies des bassins. L'évapotranspiration réelle représente 61% des précipitations. Les 39% restant correspondent à l'eau utile. Les lames d'eau écoulées aux stations *Suzeryl* et *Gentissart* équivalent à environ 30% des précipitations annuelles. Les valeurs annuelles du débit en rivière, des débits captés/importés et de la variation de la réserve diffèrent selon qu'ils soient calculés au point *Suzeryl* ou *Gentissart*. La variation de la réserve de l'aquifère en zone saturée est positive, correspondant à une augmentation de la réserve, et constitue approximativement à 2% des précipitations.

Station	Unité	P	ETR	Δ RFU	Q_{capt}	Δ res	Q_{riv}	ϵ
Suzeryl	[mm]	645,30	393,80	23,43	21,21	7,65	171,59	27,22
Gentissart						16,53	213,51	14,66
Suzeryl	[%]	100,00	61,03	3,63	3,29	1,19	26,59	4,22
Gentissart						2,56	33,09	2,27

Tableau 36: Bilans hydrogéologiques annuels calculés pour le bassin de la Thyle.

Les termes de fermeture annuelle sont de l'ordre de 3%. Le bilan est donc globalement à l'équilibre. Néanmoins, différentes sources d'erreur pourraient induire des imprécisions dans le calcul du bilan :

- La station météorologique Baisy est située à l'Ouest du bassin et à une altitude supérieure à l'altitude mesurée à l'exutoire du bassin et inférieure à l'altitude mesurée à l'amont du Bassin.

Les mesures de la station météorologique pourraient dès lors exercer une influence sur la quantification des paramètres météorologiques étendus au bassin.

- Il est possible que l'évaluation des débits importés ou exportés pour la distribution d'eau ne soit pas tout à fait correcte.

Bilans mensuels

Les bilans mensuels établis pour la même période du 01/05/2020 au 30/04/2021 sont présentés aux Tableau 37 et Tableau 38. Les débits captés annuels ont été répartis de manière continue au cours de l'année hydrogéologique.

Les plus grandes valeurs mensuelles de pluviométrie ont eu lieu en septembre 2020 et janvier 2021. Ces mois présentent de faibles valeurs d'évapotranspiration réelle. La réserve facilement utilisable a été sollicitée principalement entre les mois de février et mars 2021. Les variations de réserve d'eau souterraine sont plus élevées à *Gentissart* qu'à la station limnimétrique *Suzeryl*.

En présence d'eau utile, les bilans hydrogéologiques mensuels calculés aux points *Suzeryl* et *Gentissart* respectivement montrent que les termes de fermeture peuvent atteindre jusqu'à -176%. Cette observation a déjà été faite lors des calculs des bilans de la convention ESU-ESO1. Ceci semble montrer que l'échelle du mois ne semble pas la plus adaptée pour le calcul des bilans hydrologiques.

Date	P	ETR	Δ RFU	Q_{capt}	Δ res	Q_{riv}	ϵ [mm]	ϵ [%]
mai-20	5,70	35,88	-30,18	1,7675	-3,54	8,23	-6,45	-113,21
juin-20	45,50	41,44	4,06	1,7675	0,49	8,65	-10,91	-23,97
juil-20	37,70	39,40	-1,70	1,7675	-2,16	8,08	-7,68	-20,37
août-20	42,30	38,41	3,89	1,7675	0,92	7,14	-9,83	-23,24
sept-20	110,30	24,89	85,41	1,7675	3,67	11,88	-17,32	-15,70
oct-20	80,50	34,98	8,40	1,7675	3,23	13,58	18,54	23,04
nov-20	28,70	20,78	-1,35	1,7675	0,34	10,63	-3,48	-12,11
déc-20	78,30	15,19	2,62	1,7675	7,45	17,84	33,42	42,68
janv-21	102,50	15,21	0,00	1,7675	2,60	28,21	54,72	53,38
févr-21	43,30	29,40	-16,42	1,7675	1,08	24,95	2,52	5,82
mars-21	45,30	45,69	-1,31	1,7675	-1,79	17,21	-16,26	-35,90
avr-21	25,20	52,53	-27,33	1,7675	-4,81	15,19	-12,15	-48,20

Tableau 37: Bilan hydrogéologique mensuel calculé à la station limnimétrique *Suzeryl* dans le bassin de la Thyle.

Date	P	ETR	Δ RFU	Q_{capt}	Δ res	Q_{riv}	ϵ [mm]	ϵ [%]
mai-20	5,70	35,88	-30,18	-1,42	15,63	8,63	-1,41	-24,68
juin-20	45,50	41,44	4,06	-1,42	34,66	13,77	-22,85	-50,21
juil-20	37,70	39,40	-1,70	-1,42	52,74	23,36	-47,01	-124,70
août-20	42,30	38,41	3,89	-1,42	-34,88	28,13	-74,68	-176,56
sept-20	110,30	24,89	85,41	-1,42	-37,49	20,19	8,17	7,41
oct-20	80,50	34,98	8,40	-1,42	-8,53	14,63	18,72	23,26
nov-20	28,70	20,78	-1,35	-1,42	2,66	12,68	32,44	113,04
déc-20	78,30	15,19	2,62	-1,42	24,36	18,07	-4,65	-5,94
janv-21	102,50	15,21	0,00	-1,42	-3,66	26,27	19,47	18,99
févr-21	43,30	29,40	-16,42	-1,42	-9,52	20,62	66,09	152,64
mars-21	45,30	45,69	-1,31	-1,42	-7,08	15,01	20,63	45,55
avr-21	25,20	52,53	-27,33	-1,42	-12,38	12,14	-5,59	-22,18

Tableau 38: Bilan hydrogéologique mensuel calculé à la station de jaugeage *Gentissart* dans le bassin de la Thyle.

IV. Adaptation des indicateurs des interactions entre eaux souterraines et eau de surface développés dans le projet ESU-ESO1

4.1. Objectifs

Dans le cadre de la convention ESU-ESO1 différents indicateurs visant à caractériser et quantifier les interactions entre les eaux souterraines et les eaux de surface ont été développés (Briers *et al.*, 2016c). Ces indicateurs étaient de deux types (1) des indicateurs intrinsèques visant à définir les interactions existantes entre les différents compartiments du cycle de l'eau et (2) des indicateurs de pression visant à caractériser l'impact de facteurs externes (exemple : conditions météorologiques et climatologiques, captages et prélèvements d'eau sur ces interactions). Ainsi, les indicateurs intrinsèques ont pour but de refléter le fonctionnement hydrogéologique naturel du bassin. Ils considèrent dès lors l'importance relative des différentes composantes du cycle de l'eau indépendamment de l'influence des activités humaines (*exemple* : importance relative de l'écoulement souterrain Q_{ESO} par rapport au drainage par la rivière Q_B). Les indicateurs intrinsèques sont tout de même influencés par les captages et pressions anthropiques. Ainsi, les quantités d'eau souterraine disponibles naturellement pour les échanges inter- et intra-bassins sont modifiées. Cependant, les mesures des conditions naturelles en l'absence de pressions d'origine anthropique sont manquantes. Dès lors, faute de mieux, ces dernières sont considérées dans les calculs. Ainsi, l'état actuel des bassins de la Braunlauf et de la Thyle est considéré comme les bassins de référence. Les indicateurs de pression ont quant à eux l'objectif d'établir l'influence et l'importance des pressions anthropiques sur les différentes composantes du cycle de l'eau (*exemple* : impact des prélèvements d'eau souterraine sur le fonctionnement naturel du bassin).

Les indicateurs développés dans le cadre du projet ESU-ESO1 ont été développés pour des bassins de type alcalin et fortement drainants. Ces indicateurs ont donc été adaptés pour tenir compte des caractéristiques des bassins étudiés dans le cadre de la présente convention.

L'adaptation de ces indicateurs a d'abord nécessité de mettre à jour la description des bassins versants étudiés (section 4.2). Les indicateurs qui en découlent sont ensuite présentés et calculés (section 4.3).

4.2. Description fonctionnelle des bassins de la Braunlauf et de la Thyle

Les bassins de la Braunlauf et de la Thyle sont alimentés par les précipitations (**P**) principalement réémises vers l'atmosphère par évapotranspiration (**ETR**). D'après le modèle de *Thornthwaite*, l'eau utile (**EU**) correspond à la quantité d'eau qui reste disponible après alimentation complète de la réserve facilement utilisable (**RFU**). L'eau utile contribue dès lors à la fois au ruissellement (**Q_{Ruis}**) ainsi qu'à l'infiltration (**Q_i**). Le débit mesuré directement en rivière est symbolisé par la flèche **Q_t** (Figure 58). Les écoulements souterrains vers (1) les cours d'eau drainants **Q_b** ; (2) les captages par **Q_{Capt}** ; (3) l'aval hydrogéologique du bassin (**Q_{ESO}**) sont également schématisés.

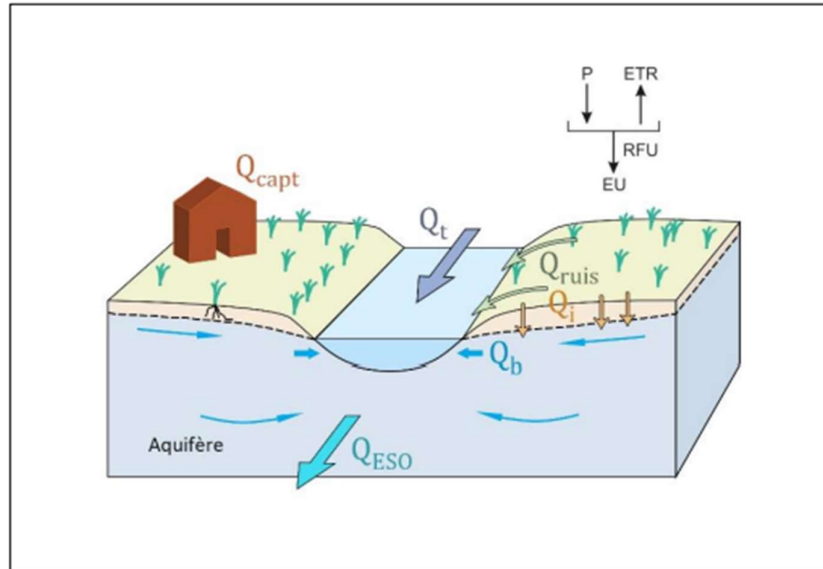


Figure 58 : Représentation schématique des différentes composantes de flux d'eau tenues en compte lors de l'établissement du calcul des indicateurs (Bodard, 2022).

Les relations entre les différentes composantes du cycle de l'eau peuvent être illustrées sous la forme d'un diagramme (Figure 59) où les systèmes sont répartis en trois comportements différents : l'eau atmosphérique (EA), l'eau de surface (ESU) et les eaux souterraines (ESO). Les flèches noires indiquent les liens de causalité physique entre les différentes composantes tandis que les flèches blanches désignent les pressions anthropiques pouvant potentiellement impacter les flux d'eau. Contrairement à la première convention, la séparation entre les composantes rapides et lentes du débit de base n'a pas pu être effectuée dans ce livrable. En effet, la séparation d'hydrogramme par la méthode **C**onductivity **M**ass **B**alance (CMB) n'a pas été réalisée. Cette approche repose notamment sur l'hypothèse que les signatures de conductivités électriques du débit de base et du ruissellement sont significativement différentes et peuvent donc être utilisées pour quantifier la proportion de ces différentes eaux dans le débit total à l'exutoire. Or, dans le cas des bassins de la Braunlauf et de la Thyle, tant les données issues des sondes CTD que les mesures effectuées *in situ* à l'aide de sondes multiparamétriques ont montré que les signatures de conductivité électrique des eaux souterraines et des eaux de surface ne sont pas suffisamment contrastées pour permettre la séparation d'hydrogramme. Il est possible que ces similitudes soient causées par la nature des roches avec laquelle l'eau souterraine est en contact (ex : la nature des roches dans le bassin de la Braunlauf ne contribue pas une forte minéralisation de l'eau souterraine) ou par les activités anthropiques en surface (ex : dans le bassin de la Thyle, l'entreprise 5N Plus joue un rôle dans la minéralisation des eaux de surface). Ainsi, dans le cadre de cette convention, la composante lente du débit de base a été considérée comme étant égale au débit de base total.

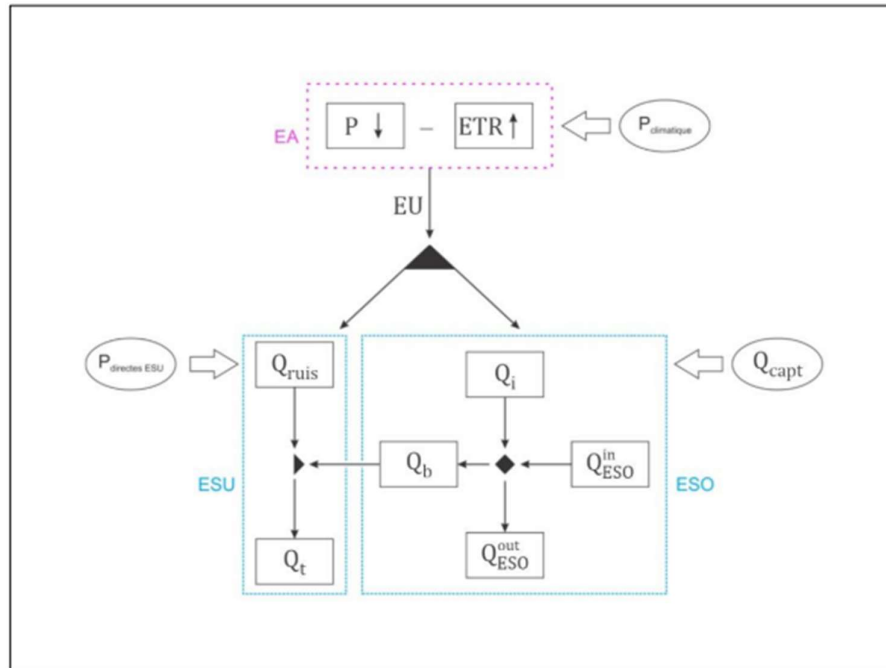


Figure 59 : Représentation des relations entre les différentes composantes du cycle de l'eau (adaptation de Briers et al., 2016c).

4.3. Description des indicateurs

Sur base de la description fonctionnelle des bassins, différents indicateurs ont été définis (Tableau 39). Par rapport à ceux utilisés dans la convention précédente (ESU-ESO 1), l'indicateur I^3_{ESU} ajouté dans le but de définir l'importance du caractère ruisselant des bassins étudiés.

Indicateur	Symbole	Formule	Description
Page Intrinsèque	I^1_{ESO}	$= Q_i/EU$	Importance de l'infiltration dans le bassin versant
	I^1_{ESU}	$= Q_{ruis}/EU$	Importance du ruissellement dans le bassin versant
	I^2_{ESO}	$= Q_{ESO}/Q_i$	Importance du drainage de la nappe par échanges d'eau souterraine entre bassins
	I^2_{ESU}	$= Q_b/Q_i$	Importance du drainage de la nappe par le cours d'eau
	I^3_{ESU}	$= Q_{ruis}/Q_t$	Important du ruissellement sur le débit total du cours d'eau
	BFI	$= Q_b/Q_t$	Importance du débit de base sur le débit total du cours d'eau
Pression	P_1	$= Q_{capt}/EU$	Importance des prélèvements par rapport à l'eau utile
	P_2	$= Q_{capt}/Q_i$	Importance des prélèvements par rapport à l'eau disponible pour l'infiltration
	P_3	$= Q_{capt}/(Q_{capt}+Q_t)$	Importance des prélèvements sur le débit du cours d'eau

Tableau 39 : Liste des indicateurs développés dans le cadre de ce livrable (adaptation de Briers et al., 2016b).

Le calcul des indicateurs nécessite l'obtention de certaines données physiques telles que l'eau utile, le débit de base, le débit total mesuré en rivière ainsi que les débits captés. Ces termes ont déjà été définis dans le cadre du développement des bilans hydrogéologiques. Les autres grandeurs physiques (i.e le ruissellement, l'infiltration et les échanges souterrains interbassins) ne sont pas connues directement mais peuvent être quantifiées à partir termes précédemment cités.

$$Q_{\text{Ruis}} = Q_t - Q_b \quad (11)$$

$$Q_i = EU - Q_{\text{Ruis}} \quad (12)$$

$$\Delta Q_{\text{ESO}} = Q_i - (Q_{\text{capt}} + Q_b) \quad (13)$$

En effet, le ruissellement et le débit de base constituent les deux composantes principales du débit total du cours d'eau (Équation 11). De la même manière, l'infiltration et le ruissellement sont les deux composantes principales de l'eau utile (Équation 12). Enfin, la quantité d'eau souterraine échangée entre les sous-bassins hydrogéologiques peut être quantifiée en soustrayant l'eau sortante de l'aquifère de l'eau entrante (Équation 13).

Les différents termes utilisés pour le calcul des indicateurs sont présentés au Tableau 40. Les résultats sont exprimés en lame d'eau (mm) par an et exprimés en pourcentage par rapport aux précipitations annuelles. Le bassin de la Braunlauf est caractérisé par des précipitations plus importantes en comparaison avec celles du bassin de la Thyle. Le débit de la rivière est également plus élevé dans le bassin de la Braunlauf. Tant l'eau utile que le pourcentage d'eau qui ruisselle sont proportionnellement plus importantes dans le bassin de la Braunlauf. Cela illustre le caractère « plus ruisselant » de ce bassin. *A contrario*, les proportions relatives du débit de base et de l'infiltration sont plus importantes dans le bassin de la Thyle ce qui illustre caractère *a priori* plus infiltrant de ce bassin par rapport à celui de la Braunlauf. Dans le bassin de la Braunlauf l'eau est importée tandis qu'elle est principalement exportée pour le bassin de la Thyle. Les parts d'échanges souterrains interbassins sont similaires pour les deux bassins.

BRAUNLAUF

Grandeur physique	Symbole	Méthode de calcul	mm/an	%
Précipitation	P		781,6	100,00
Eau utile	EU		382,01	48,88
Débit de base	Q _b	Bilan	123,83	15,84
Débit total du cours d'eau	Q _t		346,17	44,29
Débit capté	Q _{capt}		-5,48	-0,70
Ruissellement	Q _{ruis}	= Q _t - Q _b	222,34	28,45
Infiltration	Q _i	= EU - Q _{ruis}	159,67	20,43
Échange souterrain interbassins	ΔQ _{ESO}	= Q _i - (Q _{capt} + Q _b)	41,32	5,29

THYLE

Grandeur physique	Symbole	Méthode de calcul	mm/an	%
Précipitation	P		645,3	100,00
Eau utile	EU		225,4	34,93
Débit de base	Q _b	Bilan	120,84	18,73
Débit total du cours d'eau	Q _t		171,59	26,59
Débit capté	Q _{capt}		21,21	3,29
Ruissellement	Q _{ruis}	= Q _t - Q _b	50,75	7,86
Infiltration	Q _i	= EU - Q _{ruis}	174,65	27,06
Échange souterrain interbassins	ΔQ _{ESO}	= Q _i - (Q _{capt} + Q _b)	32,6	5,05

Tableau 40 : Calcul des termes nécessaires au calcul des indicateurs pour les bassins de la Braunlauf et de la Thyle.

Le Tableau 41 présente les calculs des différents indicateurs pour les bassins de la Braunlauf, de la Thyle. Les indicateurs qui avaient été calculés pour le bassin du Triffoiy dans le cadre de la convention ESUESO1 (Briers *et al.*, 2016b) sont également repris à titre de comparaison.

Indicateur	Symbole	Formule	Braunlauf	Thyle	Triffof
Intrinsèque	I_{ESO}^1	$= Q_i/EU$	0,42	0,77	0,95
	I_{ESU}^1	$= Q_{ruis}/EU$	0,58	0,23	0,05
	I_{ESO}^2	$= Q_{ESO}/Q_i$	0,26	0,19	0,09
	I_{ESU}^2	$= Q_b/Q_i$	0,78	0,69	0,54
	I_{ESU}^3	$= Q_{ruis}/Q_t$	0,64	0,29	0,09
	BFI	$= Q_b/Q_t$	0,36	0,70	0,92
Pression	P_1	$= Q_{capt}/EU$	-0,01	0,09	0,36
	P_2	$= Q_{capt}/Q_i$	-0,03	0,12	0,37
	P_3	$= Q_{capt}/(Q_{capt}+Q_t)$	-0,02	0,11	0,39

Tableau 41 : Calcul des indicateurs pour les bassins de la Braunlauf, de la Thyle et du Triffof.

Les indicateurs I_{ESO}^1 et I_{ESU}^1 renseignent sur le caractère infiltrant ou ruisselant des bassins-versants. Le comportement du bassin de la Braunlauf est plutôt mixte tandis que le bassin de la Thyle montre une tendance infiltrante (dans une moindre mesure en comparaison avec le bassin de Triffof qui est particulièrement infiltrant). Par rapport au volume total d'eau infiltrée les indicateurs I_{ESO}^2 et I_{ESU}^2 informent sur l'importance de la décharge d'un aquifère via (1) un écoulement souterrain vers un autre bassin hydrogéologique voisin ; ou via (2) la présence d'un cours d'eau drainant. Globalement, l'eau souterraine des deux bassins a tendance à être drainée par le réseau hydrographique en surface plutôt que par les bassins hydrogéologiques voisins. L'influence du débit de base est plus importante dans le bassin de la Thyle que dans le bassin de la Braunlauf. Les indicateurs intrinsèques montrent que les eaux de surface du bassin de la Thyle sont principalement conditionnées qualitativement et quantitativement par les eaux souterraines (dans une moindre mesure en comparaison avec le bassin de Triffof). En effet, le débit de base contribue à 70% du débit mesuré en rivière. Dans le bassin de la Braunlauf, le ruissellement représente la contribution majoritaire du débit total du cours d'eau. La part de débit de base observée dans le débit total en rivière est significativement plus faible quand dans les deux autres bassins.

Les indicateurs de pression du bassin de la Braunlauf sont négatifs car l'eau est principalement importée dans le bassin. Cela reflète d'ailleurs le caractère ruisselant et peu aquifère du bassin. Concernant le bassin de la Thyle, il est observé que l'impact des captages sur l'ensemble du cycle hydrogéologique du bassin est faible : les débits captés représentent 10% de l'eau utile et de l'infiltration annuelles. L'indicateur P_2 montre que le bassin de la Thyle n'est pas surexploité : le volume d'eau capté correspond à approximativement 12 % de la recharge de l'aquifère. L'indicateur P_3 indique que le volume capté représente une perte potentielle maximale d'environ 11 % sur le débit total de la Thyle. Ces valeurs d'indicateurs restent faibles au regard de ceux calculés pour le bassin du Triffof. Cela s'explique par le fait que le bassin du Triffof fait l'objet de nombreux captages et galeries. Il est important de mentionner que les indicateurs de pression sont directement liés au caractère aquifère ou non du bassin. Par exemple, c'est parce qu'il est particulièrement très infiltrant et un bon aquifère que le bassin du Triffof fait l'objet d'une exploitation importante. Les indicateurs de pression sont donc relatifs par rapport au caractère aquifère ou non du bassin considéré.

Toutefois, l'interprétation des indicateurs se doit d'être nuancée. En effet, ces derniers n'ont été calculés que pour un seul cycle hydrogéologique et ne reflètent pas forcément le comportement usuel des bassins. Il reste à rappeler que, dans le cas des bassins de la Braunlauf et de la Thyle, les données issues des sondes CTD ainsi que les mesures effectuées *in situ* à l'aide de sondes multiparamétriques ont montré que les signatures de conductivité électrique des eaux souterraines et des eaux de surface n'étaient pas suffisamment contrastées pour permettre la séparation d'hydrogramme. Les

composantes lentes et rapides du débit de base n'ont donc pas pu être mises en évidence dans le calcul des indicateurs.

V. Conclusion et perspectives

Les mécanismes d'interaction entre les eaux souterraines et les eaux de surface peuvent jouer un rôle déterminant sur l'état quantitatif et qualitatif de chacun des compartiments du cycle terrestre de l'eau. Il est donc important de qualifier et de quantifier (1) l'importance des échanges d'eau entre les eaux de surface et les eaux souterraines ainsi que (2) les mécanismes de transfert de substances polluantes, en particulier le nitrate, entre ces deux compartiments.

D'un point de vue quantitatif, les investigations menées dans le cadre de la première convention ESU-ESO1 dans les bassins-versants du Hoyoux et du Triffroy avaient permis de préciser les interactions entre les eaux de surface et les eaux souterraines dans des bassins particulièrement infiltrants caractérisés par des prélèvements importants en eau souterraine. Les deux bassins étudiés dans le cadre de la convention ESU-ESO2 présentent des contextes différents. Le bassin de la Braunlauf présente un comportement nettement plus ruisselant tandis que le bassin de la Thyle présente plutôt une situation intermédiaire entre les bassins du Triffroy et du Hoyoux et le bassin de la Braunlauf. Les résultats obtenus pour la Braunlauf et la Thyle confirment que les indicateurs d'interaction proposés dans la première convention sont pertinents et qu'ils permettent de définir des comportements hydrologiques différents en fonction de l'importance relative des conditions d'infiltration et de ruissellement. L'utilité de ces indicateurs simples étant maintenant démontrée depuis les contextes les plus infiltrants jusqu'aux contextes les plus ruisselants, ils pourraient être généralisés à d'autres bassins versants de Wallonie en vue de les classer suivant cette typologie.

Cependant, les résultats obtenus en matière de monitoring des eaux de surface montrent que certaines méthodes qui avaient fait leur preuve dans la convention précédente - en particulier la séparation d'hydrogramme basée sur le signal de conductivité électrique (CE) des eaux de surface - ne sont pas aisément généralisables quand le contraste de CE entre les eaux de ruissellement et les eaux souterraines n'est pas suffisant ou que des composantes parasites telles que des rejets anthropiques viennent brouiller ce signal.

D'un point de vue qualitatif, plusieurs observations peuvent être faites concernant les niveaux de concentration et la dynamique du nitrate dans les bassins versants étudiés.

De manière générale et comme cela était attendu, en raison de la capacité d'atténuation naturelle du sol, les eaux souterraines échantillonnées dans les bassins de la Thyle et de la Braunlauf présentent des concentrations en nitrate et en substances médicamenteuses inférieures à celles observées dans les eaux de surface. Le massif de la Croix-Scaille présente quant à lui les concentrations les plus faibles en substances médicamenteuses avec même des concentrations en nitrate largement inférieures à ce qui est habituellement attendu sous couvert forestier.

L'évolution temporelle des concentrations en nitrate dans le bassin de la Braunlauf rappelle celle observée lors des investigations menées dans les bassins du Hoyoux et du Triffroy (Brouyère et al., 2017). En été, le cours d'eau est à l'étiage, uniquement alimenté par l'eau souterraine chargée en nitrate. Lors de la reprise de l'infiltration pendant les épisodes de recharge hivernale, le nitrate résiduel des sols agricoles est lessivé vers et transite par les eaux souterraines qui alimentent le réseau d'eau de surface.

Certains cours d'eau situés au Nord du bassin de la Thyle prennent leur source dans les sables du Bruxellien, dont les eaux souterraines sont plus chargées en nitrate. Dans le sens de l'écoulement, les concentrations en nitrate mesurées dans ces eaux de surface sont diluées par les apports d'eau souterraine provenant du socle sous-jacent ainsi que par les eaux de ruissellement.

En ce qui concerne l'origine des contaminations, les campagnes d'échantillonnage indiquent que les sources de nitrate impactant les eaux souterraines et de surface sont variées et dépendent fortement du contexte spécifique au bassin étudié. Les analyses isotopiques ainsi que le développement de graphes binaires de types ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{11}\text{B}$) et ($\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$; $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$) couplés à l'analyse des substances médicamenteuses et de l'occupation du sol ont toutefois permis d'émettre différentes hypothèses quant à la l'origine du nitrate dans les différents bassins et massifs échantillonnés.

Globalement, la signature isotopique la plus naturelle est observée dans le massif de la Croix-Scaille. L'ensemble des stations ESU et ESO échantillonnées dans ce massif présentent des concentrations en nitrate et substances médicamenteuses très faibles. Ceci est cohérent au vu du caractère naturel et peu urbanisé du massif qui peut donc être considéré comme un bassin témoin d'une signature naturelle des eaux.

Le bassin de la Thyle avait quant à lui été choisi dans le but de présenter et d'analyser les résultats pour un bassin peu ruisselant sujet à des activités principalement agricoles. Cependant, il apparaît que la signature des eaux de surface du bassin de la Thyle est plutôt de type eaux usées. En effet, l'apport du site industriel 5N Plus biaise la signature isotopique des eaux de surface situées à l'aval de l'entreprise où une signature isotopique atypique enrichie en $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$ est observée. Toutefois, les eaux souterraines ne semblent pas, ou très peu, affectées qualitativement par ces rejets et ne présentent ni une signature isotopique particulière ni des concentrations en nitrate et/ou substances médicamenteuses alarmantes. Cependant, à la suite de la fermeture de l'entreprise 5N Plus, en juin 2022, il est attendu que la signature isotopique des eaux de surface évolue pour tendre vers un des pôles « rejets domestiques » ou « agricole » ou encore « mixte ».

Enfin, la signature isotopique des eaux de surface du bassin de la Braunlauf est plutôt de type agricole, voire mixte. Cela s'explique par l'occupation du sol, principalement agricole mais également par la diversité des rejets observés dans le bassin. Lors des épisodes pluvieux, les eaux de ruissellement diluent les apports de nitrate en rivière. Cette dilution a principalement pour effet de masquer la signature isotopique originale agricole des eaux de surface suite à l'apport d'eau de ruissellement à signature plus naturelle. Les eaux souterraines échantillonnées dans les stations d'échantillonnage situées en zone forestière présentent clairement des signatures isotopiques naturelles ce qui est cohérent au vu de l'occupation locale du sol.

Dans l'optique d'identifier l'origine du nitrate, l'usage conjoint de certaines substances médicamenteuses apporte en général une information complémentaire précieuse. Il apparaît que l'acide fénofibrique (réducteur du taux de lipides), la carbamazépine (antiépileptique), le diclofénac et le paracétamol (anti-inflammatoires), l'irbesartan (régulateur de l'hypertension), le sotalol (antiarythmique) ainsi que le tramadol (analgésique) sont de bons marqueurs d'activité anthropique et de rejets d'eau usée domestique. Des herbicides tels que le bentazone ou le MCPA sont quant à eux de bons marqueurs des activités agricoles. Toutefois, les substances médicamenteuses utilisées à la fois pour la santé humaine et usage vétérinaire (ex: l'érythromycine, le furosémide, l'hydrochlorothiazide ainsi que le kétoprofène) ne permettent pas d'identifier clairement le type d'activité à l'origine de la signature isotopique de l'échantillon. De plus, les concentrations en substances lifestyle telles que la cotinine ou la caféine sont à interpréter avec prudence car leur présence dans les échantillons analysés peut être liée à une contamination parasite lors de l'échantillonnage ou en laboratoire. Il arrive également que les résultats des analyses chromatographiques soit remises en question. En effet, deux substances médicamenteuses différentes peuvent être caractérisées par deux pics chromatographiques semblables. Ces deux substances médicamenteuses pourraient donc être confondues. Finalement, il convient de souligner que l'utilisation des substances médicamenteuses en tant que marqueurs seuls de l'origine du nitrate

présente certaines limites et ne peut pas être considérée comme une méthode entièrement fiable. Afin d'obtenir une évaluation plus exhaustive et précise de l'origine des rejets, il est essentiel de combiner l'analyse des substances médicamenteuses avec d'autres méthodes complémentaires telles que l'analyse isotopique et l'analyse de l'occupation du sol.

La généralisation des travaux menés lors de la première convention sur les trois bassins de la deuxième convention a permis de consolider les méthodes d'investigations et de quantification des interactions ESU-ESO dans de nouveaux contextes. Dans tous les cas de figure étudiés jusqu'à présent, les contextes hydrologiques présentent une réactivité des eaux souterraines et de surface relativement rapide, de l'ordre du cycle hydrologique annuel. Pour compléter et consolider l'approche, il serait intéressant de considérer de nouveaux contextes hydrogéologiques où le temps de réaction est moins rapide. Le bassin du Geer serait un bon exemple de contexte ESU-ESO où la dynamique d'interaction et de réponse aux variations hydrologiques est plutôt pluriannuelle.

De plus, lors de la convention ESU-ESO1, un suivi plus régulier (journalier) de l'évolution des concentrations en nitrate dans les eaux de surface avait été effectué. Pour la convention ESU-ESO2, le suivi était, au mieux, mensuel. Même si la dynamique du nitrate dans les eaux de surface semble pouvoir s'expliquer de manière similaire à ce qui avait été observé lors de la première convention, les données collectées lors de la deuxième convention ne permettent pas de développer un modèle conceptuel aussi précis que pour le Hoyoux et le Triffoy. À l'avenir, il serait dès lors intéressant d'assurer à nouveau un suivi plus détaillé des concentrations en nitrate via une augmentation de la fréquence d'échantillonnage. En effet, cela permettrait d'obtenir une meilleure vision de la dynamique du nitrate dans le bassin.

VI. Annexes

A. Description de la méthode statistique 'SOMs'

Les méthodes d'analyse par statistiques multivariées permettent de mettre en évidence des corrélations entre paramètres dans les systèmes hydrogéologiques présentant des dynamiques hydrochimiques complexes et dépendantes de plusieurs processus s'influençant les uns les autres.

Dans le cadre de ce livrable, une méthode statistique non-linéaire multivariée (SOMs) a été appliquée. Cette méthode est basée sur un algorithme utilisant un réseau de neurones artificiels non supervisés. En plus de permettre la visualisation des corrélations entre les différents paramètres, les SOMs permettent également de séparer le jeu de données en différents clusters selon leur ressemblance.

La matrice U permet de visualiser les distances entre chaque nœud et ses voisins. Les matrices des composants représentent les concentrations de chaque paramètre sous la forme d'une matrice bi-dimensionnelle de taille « m*n » où chaque échantillon est associé au nœud dont la composition chimique est la plus similaire. Ainsi, les échantillons proches l'un de l'autre sur la matrice présentent des similitudes hydrochimiques. Ainsi, le nombre de matrice des composants est égal au nombre de paramètre imposé. Les nœuds bleus sont associés aux concentrations les plus faibles tandis que les nœuds rouges sont associés aux concentrations les plus importantes. Les corrélations sont basées sur la comparaison des matrices de composants.

B. Matrices de corrélation

Les coefficients inscrits en rouge sont ceux pour lesquels les paires de variables considérées présentent une corrélation significative (*i.e* pour lesquelles la P-valeur est inférieure à 0.05). Les cases colorées en rouge claire sont celles pour lesquelles la corrélation est supérieure à |0.8|. Les relations entre les entités concernées seront donc considérées comme étant particulièrement fortes.

	Cond. In	pH. In	Redox.In	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Fe	SiO ₂	K+	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	δ ^{15/14} N	δ ^{18/16} O	[B]	δ ^{11/10} B
Cond. In	1,00	0,21	0,11	0,83	0,21	-0,28	-0,01	0,43	0,91	0,98	0,97	-0,19	0,28	0,32	0,27	0,09	0,31	-0,35
pH. In	0,21	1,00	-0,56	0,18	0,24	0,21	0,08	-0,30	0,25	0,29	0,24	0,22	-0,48	-0,02	0,00	0,24	-0,14	-0,37
Redox.In	0,11	-0,56	1,00	-0,02	-0,38	-0,83	-0,54	0,31	0,06	0,06	0,11	-0,76	0,59	0,00	-0,08	0,26	0,30	0,32
Ca ²⁺	0,83	0,18	-0,02	1,00	0,60	-0,19	0,00	0,52	0,73	0,73	0,69	-0,04	0,28	0,64	0,47	0,00	0,53	-0,51
HCO ₃ ⁻	0,21	0,24	-0,38	0,60	1,00	0,20	0,30	0,35	0,12	0,14	-0,01	0,44	-0,05	0,66	0,52	-0,20	0,42	-0,49
Fe	-0,28	0,21	-0,83	-0,19	0,20	1,00	0,55	-0,26	-0,28	-0,23	-0,25	0,83	-0,63	-0,21	-0,05	-0,51	-0,36	-0,24
SiO ₂	-0,01	0,08	-0,54	0,00	0,30	0,55	1,00	-0,17	0,13	-0,03	-0,05	0,84	-0,15	0,07	0,16	-0,53	-0,17	-0,15
K ⁺	0,43	-0,30	0,31	0,52	0,35	-0,26	-0,17	1,00	0,22	0,34	0,29	-0,15	0,36	0,62	0,23	-0,04	0,70	-0,36
Mg ²⁺	0,91	0,25	0,06	0,73	0,12	-0,28	0,13	0,22	1,00	0,85	0,88	-0,14	0,41	0,32	0,44	0,15	0,35	-0,38
Na ⁺	0,98	0,29	0,06	0,73	0,14	-0,23	-0,03	0,34	0,85	1,00	0,98	-0,19	0,14	0,16	0,14	0,11	0,15	-0,29
Cl ⁻	0,97	0,24	0,11	0,69	-0,01	-0,25	-0,05	0,29	0,88	0,98	1,00	-0,24	0,17	0,09	0,09	0,12	0,13	-0,24
F ⁻	-0,19	0,22	-0,76	-0,04	0,44	0,83	0,84	-0,15	-0,14	-0,19	-0,24	1,00	-0,43	0,03	0,11	-0,64	-0,19	-0,36
NO ₃ ⁻	0,28	-0,48	0,59	0,28	-0,05	-0,63	-0,15	0,36	0,41	0,14	0,17	-0,43	1,00	0,45	0,58	0,12	0,52	-0,04
SO ₄ ²⁻	0,32	-0,02	0,00	0,64	0,66	-0,21	0,07	0,62	0,32	0,16	0,09	0,03	0,45	1,00	0,64	0,05	0,79	-0,55
δ ^{15/14} N	0,27	0,00	-0,08	0,47	0,52	-0,05	0,16	0,23	0,44	0,14	0,09	0,11	0,58	0,64	1,00	0,08	0,55	-0,56
δ ^{18/16} O	0,09	0,24	0,26	0,00	-0,20	-0,51	-0,53	-0,04	0,15	0,11	0,12	-0,64	0,12	0,05	0,08	1,00	0,04	0,16
[B]	0,31	-0,14	0,30	0,53	0,42	-0,36	-0,17	0,70	0,35	0,15	0,13	-0,19	0,52	0,79	0,55	0,04	1,00	-0,54
δ ^{11/10} B	-0,35	-0,37	0,32	-0,51	-0,49	-0,24	-0,15	-0,36	-0,38	-0,29	-0,24	-0,36	-0,04	-0,55	-0,56	0,16	-0,54	1,00

Figure 60: Matrice de corrélation sur base de l'hydrochimie des échantillonnages issus du bassin de la Braunlauf.

	Cond. In	pH. In	Redox.In	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	Fe	SiO ₂	K+	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	δ ^{15/14} N	δ ^{18/16} O	[B]	δ ^{11/10} B
Cond. In	1,00	0,38	0,01	0,85	0,89	-0,28	0,44	0,32	0,59	0,38	0,56	0,21	0,41	0,29	0,09	0,12	0,43	0,04
pH. In	0,38	1,00	0,51	0,29	0,42	-0,59	0,30	0,34	0,35	0,20	0,04	0,53	0,34	-0,05	-0,02	0,55	0,44	-0,28
Redox.In	0,01	0,51	1,00	0,01	0,23	-0,44	0,24	0,38	0,07	-0,05	-0,26	0,60	0,01	-0,21	0,06	0,20	0,37	-0,38
Ca ²⁺	0,85	0,29	0,01	1,00	0,84	-0,53	0,70	0,03	0,58	-0,14	0,18	0,02	0,20	0,58	0,18	-0,20	0,18	0,01
HCO ₃ ⁻	0,89	0,42	0,23	0,84	1,00	-0,31	0,46	0,49	0,58	0,15	0,51	0,43	0,06	0,13	0,25	-0,10	0,38	-0,17
Fe	-0,28	-0,59	-0,44	-0,53	-0,31	1,00	-0,57	0,21	-0,57	0,43	0,54	-0,22	-0,31	-0,54	-0,18	-0,22	-0,25	0,02
SiO ₂	0,44	0,30	0,24	0,70	0,46	-0,57	1,00	-0,17	0,16	-0,39	-0,17	-0,10	0,12	0,45	-0,10	-0,31	0,09	-0,04
K ⁺	0,32	0,34	0,38	0,03	0,49	0,21	-0,17	1,00	0,09	0,44	0,58	0,69	-0,20	-0,53	0,28	0,24	0,49	-0,34
Mg ²⁺	0,59	0,35	0,07	0,58	0,58	-0,57	0,16	0,09	1,00	-0,05	0,00	0,24	0,26	0,42	0,58	0,14	0,45	0,25
Na ⁺	0,38	0,20	-0,05	-0,14	0,15	0,43	-0,39	0,44	-0,05	1,00	0,72	0,23	0,48	-0,41	-0,30	0,59	0,39	0,00
Cl ⁻	0,56	0,04	-0,26	0,18	0,51	0,54	-0,17	0,58	0,00	0,72	1,00	0,24	0,00	-0,40	-0,11	0,07	0,25	-0,04
F ⁻	0,21	0,53	0,60	0,02	0,43	-0,22	-0,10	0,69	0,24	0,23	0,24	1,00	-0,03	-0,54	0,28	0,33	0,46	-0,28
NO ₃ ⁻	0,41	0,34	0,01	0,20	0,06	-0,31	0,12	-0,20	0,26	0,48	0,00	-0,03	1,00	0,15	-0,23	0,59	0,27	0,17
SO ₄ ²⁻	0,29	-0,05	-0,21	0,58	0,13	-0,54	0,45	-0,53	0,42	-0,41	-0,40	-0,54	0,15	1,00	0,09	-0,11	-0,05	0,33
δ ^{15/14} N	0,09	-0,02	0,06	0,18	0,25	-0,18	-0,10	0,28	0,58	-0,30	-0,11	0,28	-0,23	0,09	1,00	-0,07	0,42	0,11
δ ^{18/16} O	0,12	0,55	0,20	-0,20	-0,10	-0,22	-0,31	0,24	0,14	0,59	0,07	0,33	0,59	-0,11	-0,07	1,00	0,58	0,02
[B]	0,43	0,44	0,37	0,18	0,38	-0,25	0,09	0,49	0,45	0,39	0,25	0,46	0,27	-0,05	0,42	0,58	1,00	0,11
δ ^{11/10} B	0,04	-0,28	-0,38	0,01	-0,17	0,02	-0,04	-0,34	0,25	0,00	-0,04	-0,28	0,17	0,33	0,11	0,02	0,11	1,00

Figure 61: Matrice de corrélation sur base de l'hydrochimie des échantillonnages issus du bassin de la Thyle

C. Calcul journalier de l'ETR, de la RFU et de l'EU

Date	P	EtO	P-ET _o	DEF	DEF CUM	RFU	ΔRFU	ETR	EU
01-01-19	2,20	0,40	1,80	0,00	0,00	100,00	0,00	0,40	1,80
02-01-19	0,00	0,60	-0,60	0,60	0,60	99,51	-0,49	0,49	0,00
03-01-19	0,90	0,20	0,70	0,00	0,00	100,00	0,49	0,20	0,21
04-01-19	0,20	0,20	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,20	0,00
05-01-19	6,30	0,20	6,10	0,00	0,00	100,00	0,00	0,20	6,10
06-01-19	2,00	0,20	1,80	0,00	0,00	100,00	0,00	0,20	1,80
07-01-19	2,30	0,20	2,10	0,00	0,00	100,00	0,00	0,20	2,10
08-01-19	9,30	0,40	8,90	0,00	0,00	100,00	0,00	0,40	8,90
09-01-19	2,20	0,60	1,60	0,00	0,00	100,00	0,00	0,60	1,60
10-01-19	0,00	0,40	-0,40	0,40	0,40	99,67	-0,33	0,33	0,00
11-01-19	3,20	0,10	3,10	0,00	0,00	100,00	0,33	0,10	2,77
12-01-19	7,80	0,30	7,50	0,00	0,00	100,00	0,00	0,30	7,50
13-01-19	20,50	0,30	20,20	0,00	0,00	100,00	0,00	0,30	20,20
14-01-19	6,60	0,40	6,20	0,00	0,00	100,00	0,00	0,40	6,20
15-01-19	2,10	0,30	1,80	0,00	0,00	100,00	0,00	0,30	1,80
16-01-19	0,10	0,50	-0,40	0,40	0,40	99,67	-0,33	0,43	0,00
17-01-19	5,00	0,30	4,70	0,00	0,00	100,00	0,33	0,30	4,37
18-01-19	3,50	0,20	3,30	0,00	0,00	100,00	0,00	0,20	3,30
19-01-19	0,00	0,40	-0,40	0,40	0,40	99,67	-0,33	0,33	0,00
20-01-19	0,80	0,10	0,70	0,00	0,00	100,00	0,33	0,10	0,37
21-01-19	0,60	0,30	0,30	0,00	0,00	100,00	0,00	0,30	0,30
22-01-19	0,10	0,20	-0,10	0,10	0,10	99,92	-0,08	0,18	0,00
23-01-19	0,00	0,10	-0,10	0,10	0,20	99,84	-0,08	0,08	0,00
24-01-19	0,00	0,30	-0,30	0,30	0,50	99,59	-0,25	0,25	0,00
25-01-19	0,00	0,10	-0,10	0,10	0,60	99,51	-0,08	0,08	0,00
26-01-19	6,20	0,00	6,20	0,00	0,00	100,00	0,49	0,00	5,71
27-01-19	8,20	0,30	7,90	0,00	0,00	100,00	0,00	0,30	7,90
28-01-19	0,40	0,20	0,20	0,00	0,00	100,00	0,00	0,20	0,20
29-01-19	0,00	0,30	-0,30	0,30	0,30	99,75	-0,25	0,25	0,00
30-01-19	0,00	0,30	-0,30	0,30	0,60	99,51	-0,25	0,25	0,00
31-01-19	1,80	0,20	1,60	0,00	0,00	100,00	0,49	0,20	1,11

Tableau 42: Détails des calculs journaliers de l'ETR, du RFU, du ΔRFU et de l'EU pour le mois de janvier 2019 (Braunlauf).

Date	P	Et0	P-ET ₀	DEF	DEF CUM	RFU	ΔRFU	ETR	EU
01-01-19	0,90	0,70	0,20	0,00	0,00	120,00	0,00	0,70	0,20
02-01-19	0,10	0,90	-0,80	0,80	0,80	119,22	-0,78	0,88	0,00
03-01-19	0,00	0,40	-0,40	0,40	1,20	118,82	-0,39	0,39	0,00
04-01-19	0,30	0,40	-0,10	0,10	1,30	118,73	-0,10	0,40	0,00
05-01-19	1,80	0,30	1,50	0,00	0,00	120,00	1,27	0,30	0,23
06-01-19	0,20	0,50	-0,30	0,30	0,30	119,71	-0,29	0,49	0,00
07-01-19	1,00	0,30	0,70	0,00	0,00	120,00	0,29	0,30	0,41
08-01-19	1,00	0,90	0,10	0,00	0,00	120,00	0,00	0,90	0,10
09-01-19	1,30	0,90	0,40	0,00	0,00	120,00	0,00	0,90	0,40
10-01-19	0,00	0,50	-0,50	0,50	0,50	119,51	-0,49	0,49	0,00
11-01-19	2,10	0,20	1,90	0,00	0,00	120,00	0,49	0,20	1,41
12-01-19	3,10	0,50	2,60	0,00	0,00	120,00	0,00	0,50	2,60
13-01-19	5,80	0,70	5,10	0,00	0,00	120,00	0,00	0,70	5,10
14-01-19	0,80	0,90	-0,10	0,10	0,10	119,90	-0,10	0,90	0,00
15-01-19	0,10	0,50	-0,40	0,40	0,50	119,51	-0,39	0,49	0,00
16-01-19	0,40	1,00	-0,60	0,60	1,10	118,92	-0,59	0,99	0,00
17-01-19	7,60	0,60	7,00	0,00	0,00	120,00	1,08	0,60	5,92
18-01-19	1,20	0,30	0,90	0,00	0,00	120,00	0,00	0,30	0,90
19-01-19	0,00	0,30	-0,30	0,30	0,30	119,71	-0,29	0,29	0,00
20-01-19	0,00	0,30	-0,30	0,30	0,60	119,41	-0,29	0,29	0,00
21-01-19	0,00	0,20	-0,20	0,20	0,80	119,22	-0,20	0,20	0,00
22-01-19	0,00	0,50	-0,50	0,50	1,30	118,73	-0,49	0,49	0,00
23-01-19	0,00	0,30	-0,30	0,30	1,60	118,44	-0,29	0,29	0,00
24-01-19	0,20	0,30	-0,10	0,10	1,70	118,34	-0,10	0,30	0,00
25-01-19	1,10	0,30	0,80	0,00	0,88	119,14	0,80	0,30	0,00
26-01-19	0,90	0,20	0,70	0,00	0,16	119,84	0,70	0,20	0,00
27-01-19	10,40	0,70	9,70	0,00	0,00	120,00	0,16	0,70	9,54
28-01-19	11,70	0,50	11,20	0,00	0,00	120,00	0,00	0,50	11,20
29-01-19	0,10	0,70	-0,60	0,60	0,60	119,41	-0,59	0,69	0,00
30-01-19	2,70	0,40	2,30	0,00	0,00	120,00	0,59	0,40	1,71
31-01-19	0,10	0,30	-0,20	0,20	0,20	119,80	-0,20	0,30	0,00

Tableau 43: Détails des calculs journaliers de l'ETR, du RFU, du ΔRFU et de l'EU pour le mois de janvier 2019 (Thyle).

Date	P	ETP	ETR	RFU	ΔRFU	EU
janv-19	92,30	8,60	8,05	100,00	0,00	84,25
févr-19	61,20	25,00	20,19	86,91	-13,09	54,10
mars-19	156,70	33,30	28,94	87,79	0,88	126,89
avr-19	53,30	65,20	50,16	90,93	3,14	0,00
mai-19	52,40	69,50	54,40	71,89	-19,04	17,04
juin-19	58,40	121,60	80,09	50,20	-21,69	0,00
juil-19	57,40	114,10	50,82	56,78	6,58	0,00
août-19	72,40	89,20	61,36	67,82	11,04	0,00
sept-19	56,80	53,50	36,56	88,06	20,24	0,00
oct-19	124,10	24,50	22,27	98,53	10,47	91,35
nov-19	89,40	9,50	8,91	99,84	1,30	79,19
déc-19	102,90	11,40	10,74	98,53	-1,30	93,46
janv-20	55,30	9,00	8,45	100,00	1,47	45,38
févr-20	200,60	18,90	18,24	100,00	0,00	182,36
mars-20	92,10	41,70	34,34	82,30	-17,70	75,46
avr-20	17,70	86,20	46,18	53,82	-28,48	0,00
mai-20	35,60	104,20	52,07	37,34	-16,47	0,00
juin-20	75,10	105,40	58,58	53,86	16,52	0,00
juil-20	44,70	103,40	56,44	42,13	-11,74	0,00
août-20	50,40	104,20	46,47	46,06	3,93	0,00
sept-20	88,10	62,60	27,16	100,00	53,94	7,00
oct-20	94,40	22,70	21,75	100,00	0,00	72,65
nov-20	32,50	11,90	10,84	100,00	0,00	21,66
déc-20	104,90	6,80	6,44	100,00	0,00	98,46
janv-21	102,50	6,90	6,39	99,75	-0,25	96,35
févr-21	48,30	20,80	17,59	93,12	-6,63	37,34
mars-21	72,30	38,60	32,29	88,63	-4,49	44,50
avr-21	32,80	55,40	42,31	75,09	-13,54	4,03
mai-21	90,50	71,00	56,66	87,35	12,26	21,58
juin-21	87,90	103,00	76,27	98,98	11,63	0,00
juil-21	125,00	81,10	65,69	80,51	-18,47	77,78
août-21	93,40	63,10	53,58	97,89	17,38	22,43
sept-21	39,70	52,10	40,28	94,17	-3,72	3,14
oct-21	67,20	18,40	16,66	100,00	5,83	44,72
nov-21	63,60	6,70	6,15	100,00	0,00	57,45
déc-21	75,20	5,20	4,85	99,84	-0,16	70,51
janv-22	79,80	6,30	5,90	100,00	0,16	73,74

Tableau 44: Détails des calculs mensuels de l'ETR, du RFU, du ΔRFU et de l'eau utile de janvier 2019 à janvier 2022 (Braunlauf).

Date	P	ETP	ETR	RFU	Δ RFU	EU
janv-19	54,90	15,50	15,38	119,80	-0,20	39,71
févr-19	59,00	26,40	24,71	102,77	-17,03	51,32
mars-19	101,50	48,50	46,27	100,60	-2,17	57,40
avr-19	23,90	75,60	56,43	68,08	-32,53	0,00
mai-19	59,80	83,30	58,59	69,29	1,21	0,00
juin-19	79,80	118,60	87,01	62,07	-7,21	0,00
juil-19	18,20	130,40	45,83	34,44	-27,63	0,00
août-19	55,70	105,10	47,47	42,68	8,23	0,00
sept-19	32,20	68,50	29,73	45,14	2,47	0,00
oct-19	102,00	34,30	31,63	115,52	70,37	0,00
nov-19	66,10	14,40	14,27	119,80	4,28	47,54
déc-19	81,90	19,10	18,96	117,66	-2,14	65,09
janv-20	52,00	15,80	15,64	119,62	1,96	34,40
févr-20	141,10	33,00	32,76	120,00	0,38	107,96
mars-20	85,10	53,30	47,49	89,32	-30,68	68,29
avr-20	15,10	97,70	55,57	48,84	-40,47	0,00
mai-20	5,70	123,00	35,88	18,67	-30,18	0,00
juin-20	45,50	118,30	41,44	22,73	4,06	0,00
juil-20	37,70	114,90	39,40	21,03	-1,70	0,00
août-20	42,30	118,50	38,41	24,92	3,89	0,00
sept-20	110,30	68,40	24,89	110,33	85,41	0,00
oct-20	80,50	35,50	34,98	118,73	8,40	37,12
nov-20	28,70	21,20	20,78	117,38	-1,35	9,27
déc-20	78,30	15,30	15,19	120,00	2,62	60,48
janv-21	102,50	15,30	15,21	120,00	0,00	87,29
févr-21	43,30	31,20	29,40	103,58	-16,42	30,32
mars-21	45,30	48,90	45,69	102,27	-1,31	0,92
avr-21	25,20	67,70	52,53	74,94	-27,33	0,00
mai-21	58,30	90,50	65,59	67,65	-7,29	0,00
juin-21	109,20	109,60	69,77	107,08	39,43	0,00
juil-21	152,40	95,80	85,69	93,14	-13,94	80,65
août-21	94,80	79,40	74,26	98,23	5,09	15,45

Tableau 45: Détails des calculs mensuels de l'ETR, du RFU, du Δ RFU et de l'eau utile de janvier 2019 à janvier 2022 (Thyle).

D. Fiche signalétique du réseau AQUALIM


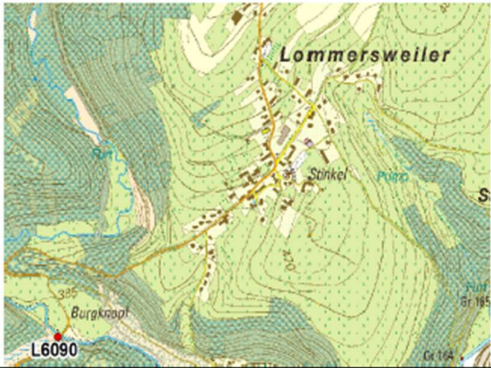

 <p>Service public de Wallonie</p>	<p>Direction générale opérationnelle Agriculture, Ressources naturelles et Environnement, Département du Développement, de la Ruralité, des Cours d'Eau et du Bien-être animal, Direction des Cours d'eau non navigables</p> <p>Réseau de surveillance hydrométrique: Aqualim Station : L6090 (Lommersweiler) Cours d'eau : Braunlauf</p>															
	<p>Localisation de la station</p> <p>Localité : Lommersweiler CP : 4783 Cours d'eau : Braunlauf Bassin versant : Our Superficie bassin : 64 km² Adresse : Rue Maspelt Province : Liège Numéro de carte IGN : 56/7 Coordonnées Lambert (X,Y) : (277.350,104.134) Gestionnaire de la station : Station appartenant à la DG03-DRCE-DCENN</p>															
<p><u>Période de fonctionnement :</u> Mise en service : 03/09/1991 Fin de service :</p> <p><u>Stabilité de la station par rapport aux jaugeages :</u> Stable</p> <p><u>Altitude du repère :</u> * 383,144 m du 03/09/1991 au -</p>																
<p>Crues de référence :</p>																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Année</th> <th>Date</th> <th>Hauteur (m)</th> <th>Débit (m³/s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2018</td> <td>01/06/2018</td> <td>1,77</td> <td>32,195</td> </tr> <tr> <td>2011</td> <td>09/01/2011</td> <td>1,31</td> <td>20,357</td> </tr> </tbody> </table>			Année	Date	Hauteur (m)	Débit (m ³ /s)	2018	01/06/2018	1,77	32,195	2011	09/01/2011	1,31	20,357		
Année	Date	Hauteur (m)	Débit (m ³ /s)													
2018	01/06/2018	1,77	32,195													
2011	09/01/2011	1,31	20,357													
<p>Statistiques établies entre 1991 et 2021 :</p>																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Débits caractéristiques</th> <th>Valeur (m³/s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Minimum des débits horaires</td> <td>0,01</td> </tr> <tr> <td>Maximum des débits horaires</td> <td>32,195</td> </tr> <tr> <td>Moyenne des moyennes annuelles (module)</td> <td>1,177</td> </tr> <tr> <td>Moyenne des médianes (P50) annuelles</td> <td>0,606</td> </tr> <tr> <td>Moyenne des percentiles 5 (P5) annuels</td> <td>3,96</td> </tr> <tr> <td>Moyennes des percentiles 95 (P95) annuels</td> <td>0,131</td> </tr> </tbody> </table>			Débits caractéristiques	Valeur (m ³ /s)	Minimum des débits horaires	0,01	Maximum des débits horaires	32,195	Moyenne des moyennes annuelles (module)	1,177	Moyenne des médianes (P50) annuelles	0,606	Moyenne des percentiles 5 (P5) annuels	3,96	Moyennes des percentiles 95 (P95) annuels	0,131
Débits caractéristiques	Valeur (m ³ /s)															
Minimum des débits horaires	0,01															
Maximum des débits horaires	32,195															
Moyenne des moyennes annuelles (module)	1,177															
Moyenne des médianes (P50) annuelles	0,606															
Moyenne des percentiles 5 (P5) annuels	3,96															
Moyennes des percentiles 95 (P95) annuels	0,131															

Figure 62: Fiche signalétique de la station limnimétrique du réseau AQUALIM présente dans le bassin de la Braunlauf.



Service public
de Wallonie

Direction générale opérationnelle Agriculture,
Ressources naturelles et Environnement,
Département du Développement, de la Ruralité, des Cours d'Eau et du Bien-être
animal,
Direction des Cours d'eau non navigables

Réseau de surveillance hydrométrique: Aqualim
Station : L5460 (Suzeryl)
Cours d'eau : Thyle



Localisation de la station

Localité : Suzeryl CP : 1490
Cours d'eau : Thyle
Bassin versant : Dyle et affluents
Superficie bassin : 68 km²
Adresse : Rue de Suzeryl
Province : Brabant wallon
Numéro de carte IGN : 40/5
Coordonnées Lambert (X,Y) : (163.837,146.834)
Gestionnaire de la station : Station appartenant à la
DG03-DRCE-DCENN

Période de fonctionnement :
Mise en service : 01/04/1973
Fin de service :

Stabilité de la station par rapport aux jaugeages :
Instable

Altitude du repère :
* 65,532 m du 01/04/1973 au -



Crues de référence :

Année	Date	Hauteur (m)	Débit (m ³ /s)
2010	14/11/2010	1,38	9,864
2008	04/08/2008	1,22	8,184

Statistiques établies entre 1973 et 2022 :

Débits caractéristiques	Valeur (m ³ /s)
Minimum des débits horaires	0,014
Maximum des débits horaires	14,159
Moyenne des moyennes annuelles (module)	0,506
Moyenne des médianes (P50) annuelles	0,432
Moyenne des percentiles 5 (P5) annuels	0,871
Moyennes des percentiles 95 (P95) annuels	0,297

Figure 63: Fiche signalétique de la station limnimétrique du réseau AQUALIM présente dans le bassin de la Thyle.

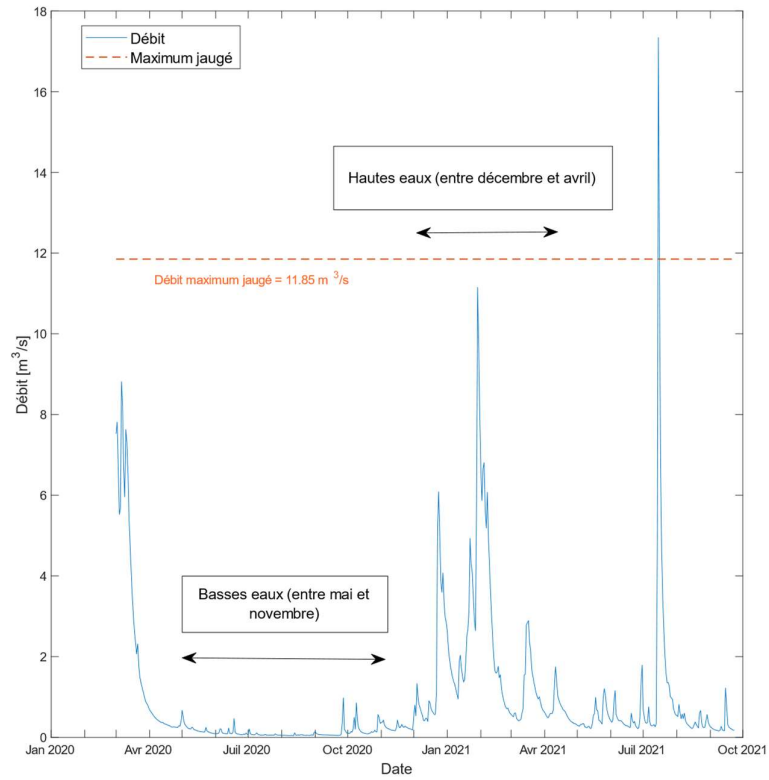


Figure 64: Évolution temporelle des débits mesurés à la station limnimétrique de la Braunlauf.

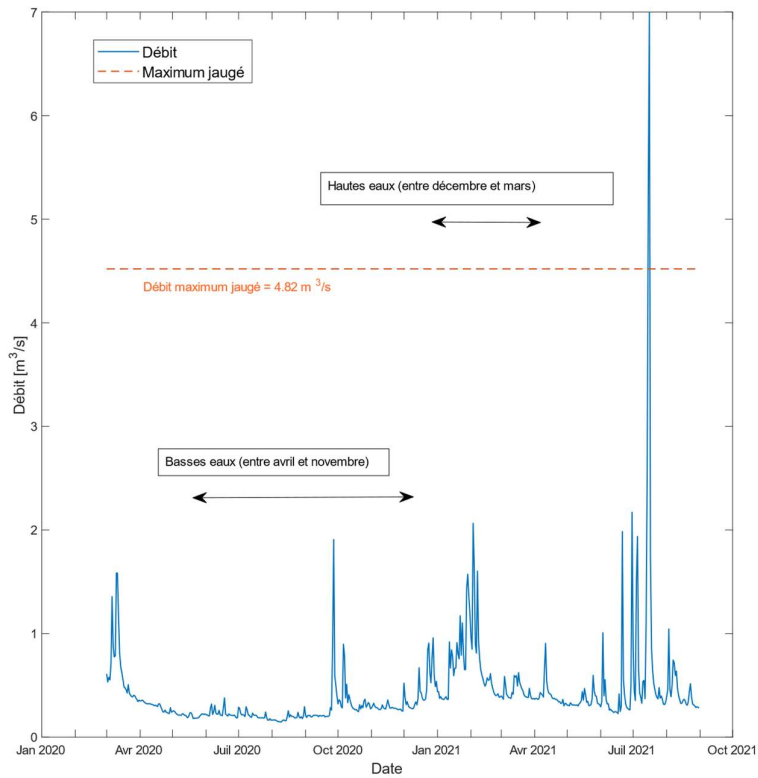


Figure 65: Évolution temporelle des débits mesurés à la station limnimétrique de la Thyle.

E. Explication de la reconstruction du signal à Neubrück

La sonde installée à *Neubrück* a permis l'enregistrement des niveaux d'eau en rivière entre le 29 mai 2020 et le 15 septembre 2021. Suite à des perturbations de la sonde, certaines données n'ont pas pu être enregistrées : du 20-11-2020 au 17-12-2020 ; du 27-12-2020 au 02-02-2021 ; du 28-05-2021 au 18-08-2021. Ces périodes ont lieu en hiver et peuvent s'expliquer par le fait que la batterie de la sonde CTD n'a pas résisté au froid.

La relation polynomiale entre les niveaux d'eau et les débits est limitée. En effet, après interpolation, il arrive que les débits calculés soient négatifs. C'est le cas entre le 19 juillet 2020 et le 25 septembre 2020. Ces valeurs négatives ont été corrigées lors de la reconstruction du signal et s'expliquent par les faibles valeurs de débits mesurés en rivière au cours de cette période à la station limnimétrique. Le tableau de signe ci-après montre que des niveaux d'eau mesuré entre 13,07 et 25,02 cm mènent, après l'interpolation, à des débits négatifs.

		13,07			25,02	
$(x - 25,02)$	-	-	-	0	+	
$(x-13,07)$	-	0	+	+	+	
	+	0	-	0	+	

Dans le but de représenter des débits à *Neubrück* sur une plus grande période mais également pour compléter le jeu de données, une régression linéaire a été réalisée entre les valeurs de débits positives de *Neubrück* et celles mesurées à la station limnimétrique du réseau AQUALIM (Figure 66). Ainsi, les valeurs négatives ou non existantes de débits à *Neubrück* ont été recalculées à partir de cette nouvelle relation.

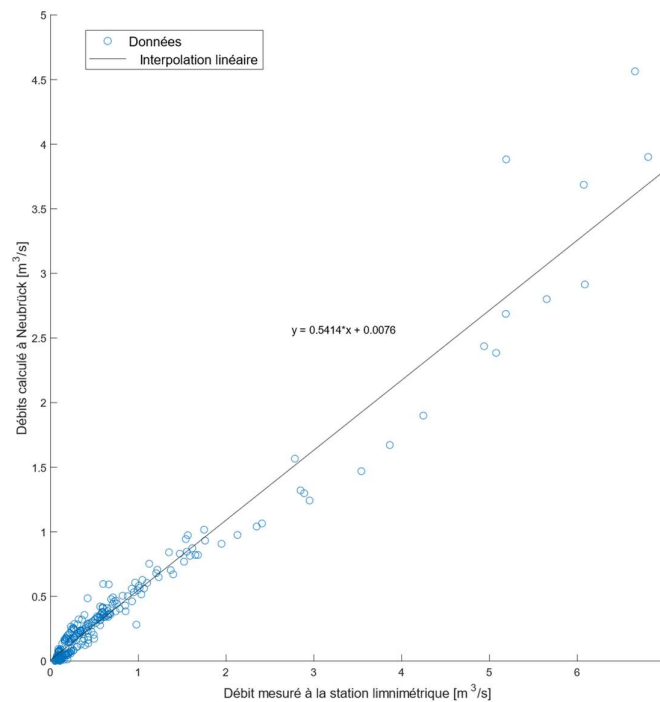


Figure 66: Régression linéaire entre les débits mesurés à la station limnimétrique et ceux calculés à Neubrück dans le bassin de la Braunlauf.

Deux méthodes ont donc été utilisées lors de la reconstruction du signal à Neubrück. Les débits calculés via la courbe de tarage sont conservés quand ils sont positifs. Quand ils sont négatifs, ils sont remplacés selon la régression linéaire réalisée entre les débits mesurés à la station limnimétrique et les débits positifs calculés à Neubrück dans le bassin de la Braunlauf le même jour.

F. Estimations des débits importés par le SWDE dans le bassin de la Braunlauf

En faisant l'hypothèse que la quantité d'eau exploitée est proportionnelle avec le nombre d'habitant, cette dernière peut être définie comme suit :

Au total les habitants de Neidingen, Galhausen, Wiesenbach, Breitfeld et Lommersweiler seraient au nombre de ~ 1 800 (Tableau 46). Dès lors, 67% des habitants seraient domiciliés à Lommersweiler ce qui équivaldrait à ~ 42 161 m³ d'eau exportés dans le bassin de l'Our II ; soit 20 269 m³ d'eau exportés dans le bassin de la Braunlauf.

Villages	Habitants		Débit exploité par les villages [m ³]	Débits exploités par bassin [m ³]
	Nombre	% sur le total		
Neidingen	195	10,88	6791,38	20269,64
Galhausen	214	11,94	7453,10	
Wiesenbach	37	2,06	1288,62	
Breitfeld	136	7,59	4736,55	
Lommersweiler	1210	67,52	42141,36	
TOTAL	1792	100,00	62411,00	

Tableau 46: Estimation des débits importés par le SWDE en fonction du nombre d'habitants par village (Statbel, 2022).

G. Courbe de jaugeage

La courbe de l'évolution temporelle du débit en rivière pour *Neubrück* a été établie via une courbe de tarage présentée à la Figure 67. Les données de jaugeage ponctuel ont permis, via une courbe de tendance polynomiale d'ordre 2 calculée par la méthode des moindres carrés, d'associer un débit à un niveau d'eau mesuré. Après correction manuelle des données de niveaux d'eau mesurés par la sonde, les niveaux d'eau ont pu être convertis en débit.

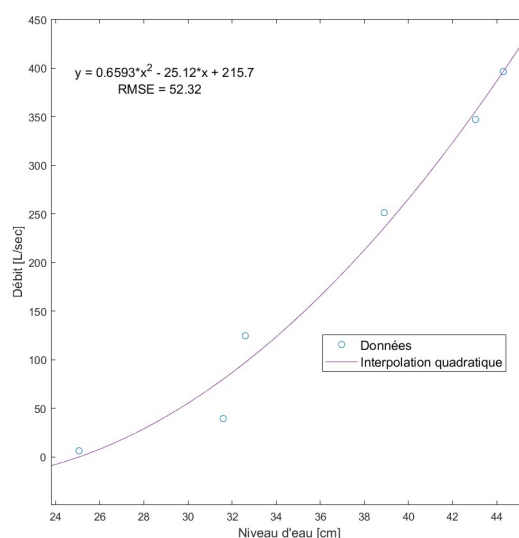


Figure 67: Courbe de tarage pour le point Neubrück situé dans le bassin de la Braunlauf.

La courbe de l'évolution temporelle du débit en rivière pour *Gentissart* a été établie via une courbe de tarage (la Figure 68). Les données de jaugeage ponctuel ont permis, via une courbe de tendance

d'ordre 1 calculée par la méthode des moindres carrés, d'associer un débit à un niveau d'eau mesuré. Après correction manuelle des données de niveaux d'eau mesurés par la sonde, les niveaux d'eau ont pu être convertis en débit.

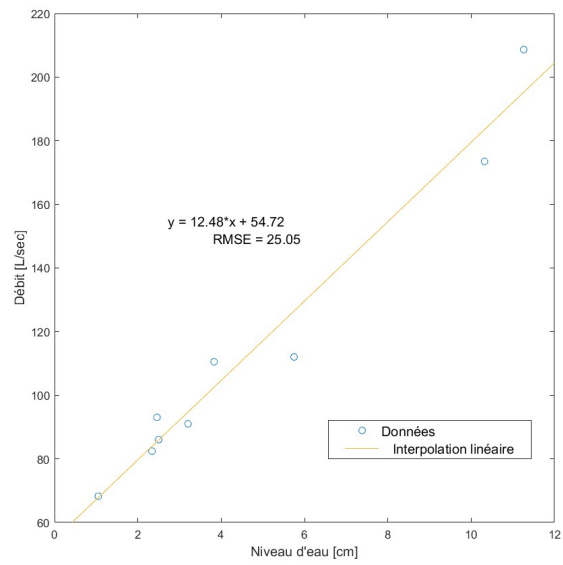


Figure 68: Courbe de tarage pour le point Gentissart situé dans le bassin de la Thyle.

VII. Référence

- 5N Plus, 2021. « Notice annuelle pour l'exercice clos le 31 décembre 2020 ».
- Académie de Pharmacie, 2008. "Médicaments et Environnement ". [http://www.acadpharm.org/dos_public/1 Rapport Med Env version JMH def JPC.pdf](http://www.acadpharm.org/dos_public/1_Rapport_Med_Env_version_JMH_def_JPC.pdf).
- Accoe, F., Berglund, M., Duta, S., Hennessy, C., Taylor, P., Van Hoof, K., De Smedt, S., 2008. "Source apportionment of nitrate pollution in surface water using stable isotopes of N and O in nitrate and B: a case study in Flanders (Belgium)". JRC Scientific and Technical Reports, European Commission.
- Allen, R., Pereira, L., Raes, D., Smith, M., 1998. « *Évapotranspiration des cultures. Directives pour le calcul des besoins en eau des cultures* ». FAO, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. ISBN 92-5-104219-5
- Aravena, R., Evans, M., Cherry, J., 1993. "Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems." Ground water. 31
- Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B., Wolfaardt, G.M., 2017. "The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in WWTW and environmental waters". Chemosphere 174.
- Ayscough, N. J., Fawell, J., Franklin, G., Young, W., 2000. "Review of Human Pharmaceuticals in the Environment". R&D Technical Report P390, Environment Agency, Bristol, UK.
- Barnes, K., Kolpin, D., Furlong, E., Zaugg, S., Meyer, M., Barber, L., 2008. "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States ". Groundwater Science of the Total Environment 402, 192-200.
- Bodard, A., 2022. Étude des interactions nappe rivière dans le bassin de la Thyle. Travail de fin d'étude réalisée à l'Université de Liège.
- Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.L., 1990. "Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer ". Journal of Hydrology, 114.
- Briers, P., Orban, P., Brouyère, S., 2016. "Caractérisation hydrochimique et campagne isotopique pour la discrimination des sources de pollution ponctuelles et diffuses du nitrate". Délivrable D3.4 du projet de recherche « Caractérisation complémentaire des masses d'eau dont le bon état dépend d'interactions entre les eaux de surface et les eaux souterraines (ESU-ESO) ». ULiège.
- Briers, P., Orban, P., Brouyère, S., 2016b. "Quantification des échanges nappes-rivière pour les bassins tests". Délivrable D3.5 du projet de recherche « Caractérisation complémentaire des masses d'eau dont le bon état dépend d'interactions entre les eaux de surface et les eaux souterraines (ESU-ESO) ». ULiège.
- Briers, P., Orban, P., Brouyère, S., 2016c. « Développement d'indicateurs des interactions entre eaux souterraines et eau de surface ». Convention Région wallonne et HGE-ULg Caractérisation complémentaire des masses d'eau dont le bon état dépend d'interactions entre les eaux de surface et les eaux souterraines.
- Brouyère, S., Gesels, J., Jamin, P., Robert, T., Thomas, L., Dassargues, A., Bastien, J., Van-wittenberge, F., Rorive, A., Dossin, F., Lacour, J.L., Le Madec, D., Nogarède, P., Hallet, V., 2008. "Caractérisation hydrogéologique et support à la mise en œuvre de la Directive Européenne 2000/60 sur les masses d'eau souterraine en Région Wallonne, Belgique (délivrable D.3.42 dans le cadre de la convention RW

et SPGE-Aquapole)". *Projet Synclin'Eau : Rapport de caractérisation de la MESO RWM021*. Université de Liège, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Namur, Facultés polytechniques de Mons.

Brouyère, S., Briers, P., Descy, J-P., Schmit, F., Degré, A., Hallet, V., Orban, P., 2017. « Caractérisation complémentaire des masses d'eau dont le bon état dépend des interactions entre les eaux de surface et les eaux souterraines : rapport final. » *Convention Région Wallonne et HGE-Ulège*.

Carballa, M., Omil, F., Lema, JM., Llombart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant ". *Water Res.*, 8

Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E., 2005. "Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy". *Environmental Science & Technology*, 40.

Chang, C., Kendall, C., Silva, S., Battaglin, W., Campbel, D., 2002. « Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi river basin. »

Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., Kroiss, H., 2005. "The solids retention time: a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants". *Water Res.*, 39

Clark, I.D., Fritz, P., 1997. "Environmental isotopes in hydrogeology". CRC press.

CRA-W, 2022. *Données issues du réseau Pameseb*. <https://agromet.be/fr/reseau-pameseb/>

Dulio, V., Morin, A., 2009. "Les substances émergentes dans l'environnement : note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle." *Rapport final*. *Convention ONEMA INERIS*.

État de l'environnement wallon, 2022. « Pesticides dans les eaux souterraines ». <http://etat.environnement.wallonie.be/contents/indicatorssheets/EAU%2014.html>

Fenech, C., Rock, L., Nolan, K., Tobin, J., Morrissey, A., 2012. "The potential for a suite of isotope and chemical markers to differentiate sources of nitrate contamination". *Water Research* 46, 2023-2041.

Fetter, C.W. *Applied Hydrogeology* 4th ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2001.

Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barbe, r L.B., Thurman, M.E., 2008. "A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States". *Science of the Total Environment* 402, 201- 216.

INERIS, 2011. "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Ibuprofène".

Jiang, Y., Wu, Y., Yan, D., Kambesis, P., 2009. "Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in the Nandong karst underground river system in Yunan, China". *Journal of Contaminant Hydrology* 109, 49- 61.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, J., 2008. "The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales". *UK. Water Research* 42, 3498-3518.

Kohonen, T., 2001. "Self-Organizing Maps". *Springer Series, Information Sciences*, Vol. 30.

Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012. "Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence". *Environmental Pollution* 163, 287-303.

LGIH, 1999. « *Projet pilote RW-CEE : étude écosystémique de bassins versants. Étude hydrogéochimique : Croix-Scaille (période 1997-1998-1999)* ».

- Li, W.C., 2014. "Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil." *Environmental Pollution* 187, 193-201.
- Lim, F.Y., Ong, S.L., Hu, J., 2017. "Recent Advances in the Use of Chemical Markers for Tracing Wastewater Contamination in Aquatic Environment". *Water* 9, 143-159.
- Loos, R., Carvalho, R., Antonio, DC., Comerao, S., Locoro, G., Tavazzi, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, RH., Schwesig, D., Gawlik, BM, 2013. "EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents". *Water Research* 47 : 6475-6487.
- Mariotti, A., 1984. "Utilisation des variations naturelles d'abondance isotopique en ^{15}N pour tracer l'origine des pollutions des aquifères par le nitrate". *International Isotope Hydrology Symposium*, pp.605-633, Vienna.
- Mayer B., Bollwerk, S., Mansfeldt, T., Hütter, B., Veizer, J., 2001. "The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors."
- Muller B., Scheytt, T.J, Asbrand, M., Mross de Casas, A., 2012. "Pharmaceuticals as indicators of sewage influenced groundwater". *Hydrogeology Journal* 20, 1117- 1129
- Neufcourt, G., 2018. "Utilisation de substances médicamenteuses comme traceurs du nitrate provenant des eaux usées par opposition à l'origine agricole". Travail de fin d'étude, ULiège.
- Nikolenko, O., Jurado, A., Borges, A., Knöller, K., Brouyère, S., 2018. "Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agrocultural areas : a review". *Science of The Total Environment*, Volume 621, 2018, Pages 1415-1432. ISSN 0048-9697. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.086>
- Nott, K., Gillet, M., Carboneille, P., Fripiat, C., Moutier, M., Ronkart, S., Delloye F., Brahy V., 2018. "Recherche des substances émergentes dans les eaux et intéressant la santé publique et l'environnement". Programme de Recherche « IMHOTEP » (Inventaire des Matières Hormonales et Organiques en Traces dans les Eaux Patrimoniales et Potabilisables). Rapport final.
- Panno, S.V., Hackley, K.C., Hwang, H.H., Kelly, W.R., 2001. "Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators ". *Chemical Geology*, 179
- Pauwels, H., Foucher, JC., Klopman, W., 2000. "Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes". *Chemical Geology*, 168.
- Pfundstein, P., Martin, C., Schulz, W., Seitz, W., Ruth, KM., Wille, A., Steinbach, A., Flottmann, D., 2015. "IC-ICP/MS-Analytique".
- Robinson, D., 2001. " $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle". *Trends in Ecology and Evolution*, 16, pp.153-162.
- Sebilo, M., 2003. « Utilisation du traçage isotopique naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et de dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine. » Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI.
- Silva, S., Kendal, C., Wilkison, D., Chang C., Avanzino, R., 2000. "A new method for collection of nitrates from fresh water and analysis for its nitrogen and oxygen isotopes ratios." *Journal of Hydrology*. 28.
- Statbel,2022. <https://statbel.fgov.be/fr>
- Stuart, M., Lapworth, D. 2013. "Emerging Organic Contaminant in Groundwater". *British Geological Survey*, 26 p.

- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G., 2015. "Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater". *Emerging Contaminants* 1, 14-24.
- Toccalino, P.L., Gilliom, R.J., Lindsey, B.D., Rupert, M.G., 2014. "Pesticides in Groundwater of the United States: decadal-scale changes, 1993–2011". *Groundwater* 52, 112-125.
- Togola, A., 2006. "Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques". Thèse, Université de Bordeaux.
- Université du Hertfordshire, 2006. "Base de données sur les propriétés des pesticides".
- Vesanto, J., Himberg, J., Alhoniemi, E., Pearhankangas, J., 1999. "Self-organizing map in MATLAB: the SOM Toolbox ". *Proceedings of the MATLAB DSP Conference*, pages. 35-40
- Voerkelius, S., Schmidt, H., 1990. "Natural oxygen and nitrogen isotope abundance of compounds involved in denitrification: Mitteilungen der Deut."
- Vogel, J.C., Talma, A.S., Heaton, T.H.E., 1981. "Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater ". *Journal of Hydrology*, 50 pp.191-200.
- Water UK. 2013. "Briefing paper on metaldehyde ".
- Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi H., Guinamant, JL., 2004. "Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach". *Journal of Contaminant Hydrology*, 72, pp.165-188
- Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylorn P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P., 2009. "Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and groundwater ". *Water Research* 43, 1159-1170.