

UNIVERSITÉ DE LIÈGE

Ecole Doctorale en Océanographie, UR Focus

Aquapôle, Laboratoire PeGIRE

Thèse de doctorat en Sciences

Pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Liège

par

GRARD Aline

Modélisation de la dynamique spatio-temporelle de micropolluants à l'échelle des bassins versants en France et en Wallonie

Thèse dirigée par Pr. Dr. **Jean-François DELIEGE**, Promoteur

Soutenue publiquement le 7 septembre 2026

Composition du jury :

GOBERT	Sylvie	Université de Liège	Présidente du Jury
DELIEGE	Jean-François	Université de Liège	Promoteur
EVERBECQ	Etienne	Université de Liège	Secrétaire
HOUBRECHTS	Geoffrey	Université de Liège	Membre
ORSINI	Antoine	Université de Corse Pasquale Paoli	Membre
PETITGENET	Stéphane	Agence de l'Eau Rhin Meuse	Membre

Résumé

Les pollutions chimiques liées aux micropolluants font partie des pressions croissantes subies par les écosystèmes aquatiques. Elles peuvent être de natures diverses, liées à des composés organiques, résidus pharmaceutiques, pesticides, métaux, ... Le but principal de cette thèse est, en se basant sur un modèle de simulation de la qualité physico-chimique des rivières (Pegase), de développer le sous-modèle MicMod (Eau – Matières en suspension – Sédiments – Micropolluants) pour caractériser et simuler la dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans les eaux de surface (essentiellement rivières).

Les sites d'étude sont situés dans le bassin versant (BV) de la Moselle en France (partie supérieure du bassin transnational de la Moselle) et le bassin versant de la Meuse en Belgique (partie moyenne du District Hydrographique International de la Meuse). L'étude porte principalement sur des métaux lourds, le cuivre et le zinc. Ces choix ont été faits pour plusieurs raisons dont la disponibilité (i) de données (sources et mesures *in situ*), (ii) d'une large bibliographie et d'études spécifiques exploitables, (iii) de contacts historiques avec l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) et le Service Public de Wallonie (SPW) et (iv) de leur intérêt pour ces substances en regard de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE et de leurs travaux de modélisation.

Ces sites sont exposés à de fortes pressions anthropiques (urbaines, industrielles et agricoles), pour lesquelles les apports en provenance du BV doivent être estimés afin de les intégrer dans le sous-modèle MicMod. Les valeurs d'équivalent-habitant et de fonction d'apport des sols sont calibrées pour, respectivement, les rejets urbains et les concentrations issues des apports diffus des sols. Les inventaires des rejets industriels disponibles au sein des Administrations respectives (AERM et SPW) sont exploités.

Le devenir d'un micropolluant dans l'écosystème aquatique, sa dynamique de transport, ses processus de disparition, ... sont déterminés par sa présence sous forme dissoute ou particulaire. Son comportement dans la colonne d'eau est fortement influencé par la taille des particules sur lesquelles il s'adsorbe, par ses propriétés d'adsorption/désorption et également par certains facteurs environnementaux (pH, cations ou anions compétiteurs, ...). Il est donc essentiel de prendre en compte la phase particulaire (matières en suspension et sédiments) de manière explicite dans le sous-modèle MicMod. Elle est représentée par un système multi-classes, dans lequel N+1 classes (où N est variable et où le terme unitaire représente la matière organique¹) sont considérées. Le nombre de classes optimal a fait l'objet de tests de sensibilité, sachant que l'adsorption se fait préférentiellement sur les particules fines (argiles). Quatre classes distinctes de particules ont été utilisées pour simuler l'hétérogénéité granulométrique des matières en suspension (MES). Pour chacune des classes de particules, des coefficients de distribution spécifiques ont été calibrés pour le cuivre et le zinc (Grard & Delière, 2023). Les sédiments peuvent jouer un rôle de puits ou de sources de polluants sur le long terme en fonction de leur capacité à sédimenter sur le fond des rivières dans les périodes d'étiage et à être remis en suspension lors des crues. Les paramètres tels que la vitesse de sédimentation, la cohésion des sédiments, les contraintes critiques, ... déterminent les concentrations en micropolluants dans les différents compartiments de l'écosystème aquatique (colonne d'eau, sédiments de fond). Les vitesses de sédimentation pour les 3 classes de particules les plus fines (< 64 µm) du sous-modèle MicMod ont été calibrées.

¹ MicMod reprend systématiquement une classe correspondant aux matières en suspension organiques qui sont décrites dans le modèle Pegase

Le modèle Pegase est utilisé pour décrire la relation pression-impact et le transport des polluants dans l'écosystème aquatique rivière (Deliège et al., 2010; Everbecq et al., 2019; Grard et al., 2021). Les développements réalisés dans cet outil de diagnostic et de gestion durable de la qualité des eaux de surface permettent d'intégrer des sous-modèles tel que MicMod (Grard & Deliège, 2025), dédié à la caractérisation de la dynamique spatio-temporelle des micropolluants dans la colonne d'eau (eau et MES) et d'inclure le compartiment des sédiments de fond. La connaissance des concentrations des micropolluants en tous points du réseau de rivières et pour tous les pas de temps de calcul de la période simulée permet de caractériser les impacts environnementaux en fournissant notamment des informations complémentaires aux mesures réalisées dans le réseau de rivières. Les résultats de simulations peuvent également être exploités dans le but de constituer des termes sources pour le calcul de la bioaccumulation, de flux de polluants vers les eaux souterraines dans des zones de surface infiltrantes, ...

La calibration a été réalisée sur le bassin versant de la Moselle sur l'année 2019 et sur le bassin versant de la Meuse sur l'année 2020. La validation a été réalisée sur un autre set de données, sur le bassin versant de la Moselle en 2020 et sur le bassin versant de la Meuse en 2019. Pour la réalisation de ces opérations, des mesures *in situ* des métaux lourds sont nécessaires à la fois dans la colonne d'eau, sur les différentes classes de MES, et sur les sédiments de fond. Ces mesures sont accessibles sur le site web français Naiades (<https://naiades.eaufrance.fr/>) et sur le réseau wallon Aquaphyc (<http://environnement.wallonie.be/aquaphyc/#/aquaphyc/home²>). Les informations néerlandaises disponibles à Eijsden sur le site <https://waterinfo.rws.nl> ("Waterinfo" 2021) reprennent des mesures journalières, sur les différentes classes de sédiments, ... et viennent donc compléter les données disponibles du réseau Aquaphyc.

La représentation du transport des métaux lourds (micropolluants d'une manière générale) et la caractérisation de leur dynamique spatio-temporelle dans les eaux de surface contribuent à la mise en place d'une stratégie d'évaluation globale de la contamination chimique et de prédiction visant à limiter les impacts environnementaux de certaines substances dans les rivières.

Mots-clés : Modélisation, pression-impact, micropolluants, contamination chimique, gestion long terme, prédiction, métaux lourds,

² Le site internet Aquaphyc n'est temporairement plus accessible en raison d'une cyber-attaque de grande ampleur subie par le SPW en avril 2025. Nous pouvons supposer que le site sera prochainement à nouveau accessible

Abstract

The presence of micropollutants in the environment constitutes an increasing pressure on aquatic ecosystems. These pollutants have several origins, including organic compounds, pharmaceutical residues, pesticides, metals, etc. Based on a deterministic model (Pegase) calculating the physicochemical quality of rivers, the MicMod sub-model (including Water column – Suspended Solids – Sediments – Micropollutants) was developed to characterise the spatiotemporal dynamics of micropollutants.

The study sites are the Mosel watershed in France (upper part of the transnational Mosel watershed) and the Meuse watershed in Belgium (middle part of the Meuse International River Basin District). The study focuses on heavy metals, specifically copper and zinc. The contaminants selection was made for several reasons, notably (i) the availability of data on pollutant discharges and *in situ* measurements, (ii) an extensive bibliography and specific studies, (iii) historical contacts with the Rhin-Meuse French Water Agency (AERM) and the Service Public de Wallonie (SPW), and (iv) their relevance to these contaminants regarding the Water Framework Directive 2000/60/EC and their modelling projects.

These sites are subject to significant anthropogenic pressures from urban, industrial, and agricultural activities. It is necessary to estimate the relevant inputs from the watershed and to build the pressures databases for the MicMod sub-model. The people equivalent values and soil leaching function values have been calibrated for urban discharges and concentrations from diffuse soil loads, respectively. The industrial discharge inventories available in the water agencies (AERM and SPW) are used.

The fate of micropollutants in aquatic ecosystems, including their transport and degradation processes, is determined by their presence in dissolved or particulate form. Their behaviour in the water column is strongly influenced by the size of the particles to which they adsorb, their adsorption/desorption properties and environmental factors such as pH, competing cations or anions, etc. Therefore, it is essential to explicitly account for the particulate phase (i.e. suspended matter and sediments) in the MicMod sub-model. The particulate phase is represented by a multi-class system, in which $N+1$ classes are considered (where N is variable and the unit term represents organic matter). The optimal number of classes was determined through sensitivity tests, since adsorption occurs preferentially on fine particles (clays). Four distinct particle classes were used to simulate the heterogeneity in the particle sizes of suspended solids. Specific distribution coefficients were calibrated for copper and zinc for each particle class (Grard & Deliège, 2023). Depending on their ability to settle on the riverbed during low flow period (and to be resuspended during high flow period), sediments can act as sinks or sources of pollutants over the long term. Parameters such as sedimentation rate, sediment cohesion and critical stresses determine the concentrations of micropollutants in the various compartments of the aquatic ecosystem, such as the water column and bottom sediments. Sedimentation rates for the three finest particle classes ($<64\ \mu\text{m}$) in the MicMod sub-model have been calibrated.

The Pegase model is used to describe the pressure-impact relationships, as well as the transport of pollutants in riverine aquatic ecosystems (Deliège et al., 2010; Deliège et al., 2019; Everbecq et al., 2019; Grard et al., 2021). Improvements to this tool for diagnosing and managing surface water quality sustainably allow sub-models to be integrated, such as MicMod. The knowledge of micropollutant concentrations at each point on the river network and at each calculation time step during the simulated period enables environmental impacts to be characterised, notably by providing supplementary information to measurements in the river network. Simulation results can also be used to establish source terms for calculating bioaccumulation, pollutant fluxes to groundwater in areas with surface infiltration, etc.

Calibration was performed on the Mosel watershed in 2019 and the Meuse watershed in 2020. Validation was performed using a different dataset, the Mosel watershed in 2020 and the Meuse watershed in 2019. These operations require *in situ* measurements of heavy metals in the water column, across different classes of suspended solids and in bottom sediments. These measurements can be found on the French Nāïades website (<https://naiades.eaufrance.fr/>) and the Walloon Aquaphyc network (<http://environnement.wallonie.be/aquaphyc/#/aquaphyc/home>). The Dutch data available at Eijsden on the Waterinfo website <https://waterinfo.rws.nl> ("Waterinfo" 2021) include daily measurements across different sediment classes, ... and therefore supplements the available data from the Aquaphyc network.

Representing the transport of heavy metals (micropollutants in general) and characterising their spatiotemporal dynamics in surface waters help developing a comprehensive strategy for assessing the chemical contamination of surface waters, as well as predicting the environmental impact of chemical substances.

Keywords: Modelling, pressure-impact, micropollutants, chemical contamination, long-term management, prediction, heavy metals

Remerciements

J'adresse mes plus sincères remerciements et toute ma gratitude à mon promoteur, Monsieur le Professeur Jean-François Delière. Il m'a proposé un jour de me lancer dans ce beau défi. Son indéfectible soutien et ses excellents conseils m'ont permis de parcourir ce chemin, de m'enrichir et finalement d'aboutir ! Je le remercie pour son encadrement, sa rigueur et sa disponibilité tout au long de ce travail. L'opportunité de cette thèse m'a fait progresser, au niveau scientifique bien sûr, mais aussi au niveau de l'expérience humaine. Ce fut une formidable occasion de développer connaissances, recherche et confiance. Je le remercie aussi tout particulièrement de m'avoir permis de concilier mes activités professionnelles au laboratoire et mes travaux de recherche doctorale.

Je remercie chaleureusement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'en faire partie, de consacrer de leur temps précieux à la lecture et à l'évaluation de mon travail. Madame la Professeure Sylvie Gobert d'en assurer la Présidence, Monsieur Etienne Everbecq le secrétariat, Monsieur le Professeur Geoffrey Houbrechts de l'Université de Liège, Monsieur le Professeur Antoine Orsini de l'Université de Corse Pasquale Paoli et Monsieur Stéphane Petitgenet de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, les membres du jury.

Etienne Everbecq et Pol Magermans, mes proches collègues, ont été présents et soutenant, tout au long de ce processus. Leurs expertises, leur disponibilité et les nombreuses discussions m'ont permis d'approfondir ma réflexion et démarche scientifique. Le partage de leurs connaissances tant pour la rédaction des articles scientifiques qui constituent le cœur de cette thèse que pour ce manuscrit a été précieux et hautement apprécié !

Julie Remy a contribué à faciliter mon quotidien par sa disponibilité et sa connaissance administrative.

Merci aux doctorants d'aujourd'hui et d'hier pour les moments passés ensemble, nos riches échanges et l'ambiance de travail.

Je remercie également le collège doctoral en Océanographie pour son accompagnement durant ces années, et plus particulièrement les étapes de finalisation de l'école doctorale.

Je dédie ce travail à ma famille, qui m'a toujours soutenue. Je remercie chacun.e du fond du cœur. Leur amour, leur écoute et leur soutien de chaque jour m'ont aidée à poursuivre et aller de l'avant lorsque le chemin devenait difficile.

Je n'aurais pas pu finaliser cette thèse sans la présence soutenant et bienveillante de mes plus chers amis. Ils ont cru en moi lorsque le doute s'installait. Leurs encouragements sont inestimables.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, à celles et ceux qui ont enrichi mon parcours.

Une thèse n'est pas un long fleuve tranquille ...

À mes filles

À Maman

Avant-propos

Ce manuscrit se présente sous la forme d'une thèse « à articles » qui se base sur des travaux publiés dans trois articles scientifiques entre 2021 et 2025. Nous avons apporté une attention particulière à les présenter de manière claire et cohérente pour aboutir à ce document qui se veut complet et compréhensible.

Chaque chapitre est rédigé de manière à pouvoir être lu individuellement et rendu compréhensible en regard de la thématique et du sujet abordé. Pour ceux d'entre vous qui se donneraient la peine de lire l'entièreté du manuscrit, veuillez dès lors excuser les quelques redites et répétitions.

Afin de rendre aisée la lecture du manuscrit, veuillez noter que l'utilisation du terme « *modèle* » fait généralement référence au modèle Pegase et l'utilisation du terme « *sous-modèle* » au sous-modèle MicMod intégré au modèle Pegase.

Ce manuscrit est organisé en trois parties.

Le premier chapitre présente des informations générales sur la problématique de la contamination des eaux de surface, l'objectif général de cette thèse et les méthodes utilisées pour atteindre les objectifs visés. Celles-ci impliquent la collecte d'observations et mesures de terrain auprès des Administrations et Agences de l'Eau internationales et la modélisation mathématique de la relation « pression-impact » en réalisant des simulations physiquement basées à l'aide d'un outil dédié au calcul déterministe des écosystèmes rivières.

Le deuxième chapitre, divisé en deux parties, décrit les processus de transport, dilution et dégradation dans l'écosystème aquatique rivière. La première partie présente le modèle « pression-impact ». La deuxième partie présente l'article intitulé « *Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry)* » dans lequel sont calibrés et validés des processus clés de la dynamique des écosystèmes fondamentaux régissant la qualité des cours d'eau.

Une fois réalisée cette opération préliminaire essentielle, *le troisième chapitre* est consacré à la description du sous-modèle MicMod (*Micropollutant Modelling*) qui a pour objectif de calculer les concentrations en micropolluants dans les eaux de surface. La première partie de ce chapitre décrit les processus représentés dans MicMod et son développement. L'article intitulé « *Characterizing Trace Metal Contamination and Partitioning in the Rivers and Sediments of Western Europe Watersheds* » présente l'étude des processus d'adsorption et désorption du cuivre et du zinc sur les matières en suspension et les sédiments de fond. Les coefficients de distribution ont été déterminés par classe granulométrique de sédiments pour ces deux métaux. L'article intitulé « *Modelling Trace Metals in River and Sediment Compartments to Assess Water Quality* » présente la description déterministe des processus hydro-sédimentaires incluant un système multi-classes de particules visant à représenter les interactions entre les micropolluants et les sédiments (MES et sédiments de fond).

Ce manuscrit se termine par une synthèse des principales contributions de ce travail, et présente les perspectives de recherche pour de futurs travaux.

Je vous en souhaite une agréable lecture !

Table des matières

Résumé.....	3
Abstract.....	5
Remerciements.....	7
Avant-propos.....	10
Table des matières.....	11
1. Introduction	18
1.1. Contexte	20
1.2. Objectif général.....	23
1.3. Matériels et Méthodes	25
1.3.1 Modèle « Pression-Impact »	25
1.3.2 Sous-modèle MicMod	27
1.4. Caractéristiques des bassins versants étudiés	29
2. Processus de transport, de dilution et de dégradation dans l'écosystème aquatique rivière : observations et modélisation.....	33
2.1. Description du modèle « pression-impact ».....	36
2.1.1 Fonctionnement de l'écosystème aquatique	39
2.1.1.1. Introduction	39
2.1.1.2. La biocénose et son rôle dans le fonctionnement de l'écosystème	39
2.1.2 Structure du modèle « pression-impact »	42
2.1.2.1 Introduction.....	42
2.1.2.2 Le sous-modèle « apports et rejets »	43
2.1.2.3 Le sous-modèle écologique et qualité de l'eau	46
2.1.2.4 Le sous-modèle hydrologique	50
2.2. Caractérisation de la dégradation de la matière organique, du transport et de la dilution par une approche de modélisation	51
3. Dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans des bassins versants Ouest Européens.....	69
3.1. Caractérisation des sédiments et des micropolluants dans les eaux de surface	72
3.1.1 Les métaux dans les sédiments et leur caractère d'adsorbabilité	73
3.1.1.1 Phénomènes d'adsorption-désorption.....	74
3.1.1.2 Variation du coefficient de distribution	74
3.1.2 Le sous-modèle « Eau - MES - Sédiments - Micropolluants » : MicMod	78
3.1.2.1 Module sédimentaire « Eau - MES - Sédiments »	79
3.1.2.1.1 Phénomènes morphodynamiques.....	81
3.1.2.1.2 Système granulométrique multi-classes.....	82
3.1.2.1.3 Apport de matières en suspension en provenance du bassin versant	83
3.1.2.2 Sous-modèle complet « Eau - MES - Sédiments - Micropolluants » : MicMod	88
3.1.2.2.1 Processus représentés dans MicMod	88
3.1.2.2.2 Termes sources de pollution considérés dans MicMod	92
3.1.2.2.3 Distribution de contaminants chimiques entre les différentes classes granulométriques	94

3.1.3	Sites d'études et données disponibles.....	96
3.1.3.1	Analyse et traitement des données françaises (Moselle)	96
3.1.3.2	Analyse et traitement des données wallonnes à Eijsden (Meuse)	98
3.1.4	Paramètres d'émissions en métaux au milieu récepteur et coefficients de distribution	101
3.2.	Characterizing trace metal contamination and partitioning in the rivers and sediments of Western Europe watersheds	106
3.3.	Modelling trace metal in river and sediment compartments to assess water quality.....	129
4.	<i>Discussion et Conclusions</i>.....	155
	<i>Rappel des objectifs</i>	156
	<i>Premier objectif : Validation des processus de transport, de dilution et de dégradation</i>	157
	<i>Deuxième objectif : Dynamique spatio-temporelle des concentrations en contaminants chimiques</i>	158
	Apports / Rejets.....	159
	Coefficients de distribution	161
	Système sédimentaire Multi-Classes.....	162
	<i>Conclusions</i>	163
	<i>Conclusion générale et Perspectives</i>	165
	<i>Bibliographie</i>	168
	<i>Acknowledgments</i>	182
	<i>Annexe</i>	183

Liste des acronymes principaux

AERM	Agence de l'Eau Rhin Meuse
AELB	Agence de l'Eau Loire Bretagne
AEAP	Agence de l'Eau Artois Picardie
AEAG	Agence de l'Eau Adour Garonne
AESN	Agence de l'Eau Seine Normandie
BLM	Biotic Ligand Model
BV	Bassin versant
DBO5	Demande Biochimique en Oxygène pendant cinq jours
DCE	Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DHI	District Hydrographique International
DSS	Decision Support System
EH	Equivalent Habitant
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
Kd	Coefficient de distribution
MES	Matières en suspension
MicMod	Sous-modèle « Eau – Matières en suspension – Sédiments – Micropolluants »
NQE	Norme de qualité environnementale
ORION	Projet Interreg VI France Wallonie Vlaanderen
Pegase	Planification Et Gestion de l'Assainissement des Eaux
PFAS	Substances per- et polyfluoroalkylées
SPW	Service Public de Wallonie
UGB	Unité Gros Bétail
VMM	Vlaamse Milieu Maatschappij
WFD	Water Framework Directive 2000/60/EC

Glossaire

Les termes définis ci-dessous visent à éclaircir le sens du texte. Certaines définitions sont issues de plusieurs sources (articles relatifs aux sujets de la thèse, dictionnaires, sites internet génériques et spécifiques, ...).

Adsorption	Phénomène d'interaction physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide à son interface avec l'eau. Un changement de pH ou salinité de l'eau peut à l'inverse provoquer un relargage (désorption) dans l'eau depuis les matières en suspension ou sédiments
Advection	Transport d'une substance dissoute ou en suspension dans l'eau, avec le flux d'eau et dans le sens de l'écoulement
Apport diffus	Pollution non identifiée géographiquement à laquelle sont attachés, par nature, des surfaces contributantes (lessivage des sols)
Apport dispersé	Pollution émise en des points précis, mais dont la distribution spatiale est telle qu'elle ne permet pas la localisation individuelle précise des points d'émission
Apport ponctuel	Pollution identifiée géographiquement, émise en des points précis et localisables
Bioaccumulation	Phénomène par lequel des êtres vivants accumulent dans leur organisme des concentrations supérieures à celles du milieu qui les entoure, des substances ou des micropolluants directement absorbés à partir de l'eau et/ou à partir de leur nourriture
Biodisponibilité	Désigne une substance ayant la possibilité d'être absorbée et d'être utilisée par le métabolisme d'un organisme vivant
Bon état	Objectif fixé par la Directive cadre sur l'eau 2000/60/CE à atteindre pour les milieux aquatiques. Ce bon état correspond à la fois à un bon état écologique et chimique. Sont précisés les niveaux de satisfaction à atteindre pour différents types de paramètres (nutriments, polluants synthétiques, phytoplancton, ichtyofaune, ...) en comparaison à des « états de référence » définis à partir de sites naturels peu pollués, ou des normes de qualité environnementales
Directive Cadre sur l'Eau	Directive Cadre (Européenne) sur l'Eau 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau
Coefficient de distribution (Kd)	Rapport entre la concentration d'un contaminant adsorbé sur un sédiment (en mg/g) et la concentration du contaminant sous forme dissoute dans l'eau (en mg/m ³)
Désorption	Phénomène d'interaction physico-chimique par lequel une espèce chimique peut être relarguée dans l'eau depuis les matières en suspension ou sédiments
Dispersion longitudinale	Transport d'une substance décrivant son « mélange » dans la rivière. Pegase étant un modèle de rivières unidimensionnel, les phénomènes de dispersions verticale et transversale (généralement faibles) ne sont pas pris en compte, seule la dispersion longitudinale dans le sens du courant est représentée

Ecosystème	Système formé par un environnement (physique et physico-chimique), le biotope et par l'ensemble des espèces (biocénose) qui y vivent, s'y nourrissent et s'y reproduisent
Eléments traces métalliques	Métaux lourds qui sont présents naturellement en quantités très faibles dans l'eau. Certaines de ces substances montrent, à certains endroits, une présence anormalement élevée qui est généralement due aux rejets provoqués par l'activité humaine. En effet, nombre d'éléments traces métalliques entrent dans la composition ou la fabrication d'objets courants de la vie quotidienne
Fond géochimique	Composition chimique naturelle de l'eau due à la nature des formations géologiques de son bassin versant
Matières en suspension	Ensemble des particules solides minérales et organiques présentes dans la colonne d'eau d'une rivière
Métal	Élément chimique caractérisé par une forte conductivité thermique et électrique, un éclat particulier dit « éclat métallique », une aptitude à la déformation et une tendance marquée à former des cations et des oxydes basiques par combinaison avec l'oxygène
Métaux lourds	Métaux de forte masse atomique, comme le cuivre, le zinc, le plomb, le mercure, le cadmium, ...
Micropolluant	Substance indésirable détectable dans l'environnement à très faible concentration (microgramme par litre voire nanogramme par litre). Sa présence est, au moins en partie, due à l'activité humaine et peut, à ces très faibles concentrations, engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de sa toxicité, de sa persistance ou de sa bioaccumulation
Norme de qualité environnementale	Concentration d'un polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement
Pegase	Modèle de simulation de la qualité des eaux de surface
Q10	Une loi en Q10 représente l'augmentation d'une variable lorsque la température augmente de 10°C
Sédiments	Particules solides (matières en suspension) qui se déposent au fond des cours d'eau. Elles ont la capacité de stocker des substances chimiques adsorbées et sont utilisées pour connaître la pollution historique. Lorsque la vitesse du courant est suffisante, elles peuvent être remises en suspension dans la colonne d'eau
Sorption	Fixation (absorption et adsorption) ou libération (désorption) de substances
Substance prioritaire	Substance toxique dont les émissions et les pertes dans l'environnement doivent être réduites, conformément à la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE. Une première liste de substances ou familles de substances prioritaires a été définie dans l'annexe X de la DCE. Ces substances prioritaires ont été sélectionnées d'après le risque qu'elles présentent pour les écosystèmes aquatiques : toxicité, persistance, bioaccumulation, potentiel cancérigène, présence dans le milieu aquatique, production et usage

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma de l'écosystème rivière intégré au modèle « pression-impact »	26
Figure 1-2 : Schéma du sous-modèle MicMod et représentation des processus modélisés.....	28
Figure 1-3 : Carte du bassin transnational de la Moselle - Sarre (France, GD Luxembourg, et Allemagne). La Moselle (à l'Ouest) et la Sarre (à l'Est) sont indiquées en bleu foncé, le linéaire bleu clair représente les affluents, le linéaire rouge représente les frontières et le linéaire jaune représente les limites du bassin transnational Moselle - Sarre	30
Figure 1-4 : Carte du District Hydrographique International de la Meuse (France (F), Belgique (B), GD Luxembourg (GDL), Allemagne (G), Les Pays-Bas (NL)). La Meuse (fleuve) est indiquée par un linéaire bleu clair ; le linéaire bleu foncé représente les affluents de la Meuse ; le linéaire rouge représente les frontières ; et le linéaire jaune représente les limites du DHI (District Hydrographique International).....	31
Figure 2-1 : Organigramme de la représentation des rejets ponctuels	44
Figure 2-2 : Organigramme de la représentation des apports diffus.....	45
Figure 3-1 : Evolution du coefficient de distribution (K_d en l/kg) en fonction du pH pour l'adsorption du cuivre dans la rivière Susquehanna (USA), avec une concentration en MES = 50 mg/l (Lu & Allen, 2006).....	75
Figure 3-2 : Variation de coefficients de distributions (exprimés en l/kg) pour des métaux lourds en fonction du pH (extrait de Sauvé et al., 2000)	75
Figure 3-3 : Prédiction du modèle de Lu & Allen (2006) pour le cuivre sur la rivière Susquehanna (USA) à différentes concentrations de MES, avec un pH = 7,5	76
Figure 3-4 : Prédiction du modèle de Lu & Allen (2006) pour le partage du cuivre en fonction des concentrations en COD pour la rivière Delaware (USA) à différentes concentrations en MES.....	76
Figure 3-5 : Prédiction du modèle de Lu & Allen (2006) pour le partage du cuivre en fonction des concentrations en MES à différents pH pour la rivière Susquehanna (USA). La concentration en cuivre total = 100 $\mu\text{g/l}$; pour un pH = 6.5, 6.9, 7.3 et 8.3	77
Figure 3-6 : Devenir des particules sédimentaires dans une rivière (graphique empirique de Hjulström, 1935).....	80
Figure 3-7 : Variation de la vitesse de sédimentation en fonction de la vitesse du courant pour 4 classes de particules	81
Figure 3-8 : Exemple de relation exponentielle entre les concentrations en matières en suspension et les débits (Van Campenhout et al., 2013).....	85
Figure 3-9 : Evolution temporelle des concentrations calculées en MES totales (« Total SS », g/m^3 , courbe continue), argiles (« Clays », tirets), limons fins (« Fine Silts », pointillés), limons grossiers (« Coarse Silts », tirets et pointillés), sables (« Sand », petits tirets) et concentrations mesurées en MES totales (« Measured Total SS », croix) dans la colonne d'eau à Eijsden (617 km) sur la Meuse (année 2020)	86
Figure 3-10 : Carte du DHI de la Meuse, avec un zoom sur la frontière belgo-hollandaise et la station de surveillance d'Eijsden	99
Figure 3-11 : Coefficients de distribution ($\lg K_d$ en l/kg) du cuivre à Eijsden (Meuse), sur la période 2002-2012. $\lg K_d$ calculés pour les MES totales (ligne bleue), pour les argiles (ligne orange), pour les limons fins (ligne grise), pour les limons grossiers (ligne jaune). Médianes des $\lg K_d$ pour chaque classe de particules (lignes horizontales) et valeurs indiquées (à droite)	100

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Synthèse des sites et des paramètres calibrés et validés dans ce travail	32
Tableau 3-1 : Coefficients de distribution (IgK_d) du cuivre et du zinc pour quelques grandes rivières	73
Tableau 3-2 : Classification des sédiments selon Wentworth (1922)	83
Tableau 3-3 : Valeurs des coefficients de la « rating curve », fonction puissance reliant les concentrations de matières en suspension mesurées dans les rivières aux débits.....	85
Tableau 3-4 : Ratio dissous/total pour les concentrations en zinc et en cuivre, mesurées à la station de surveillance de Sierck et calculées avec MicMod	98
Tableau 3-5 : Paramètres d'émissions et d'apports en cuivre au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence dans le bassin de la Moselle, 2023).....	102
Tableau 3-6 : Paramètres d'émissions et d'apports en zinc au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence dans le bassin de la Moselle, 2023).....	103
Tableau 3-7 : Paramètres d'émissions et d'apports en cuivre au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence en Région Wallonne, 2023).....	104
Tableau 3-8 : Paramètres d'émissions et d'apports en zinc au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence en Région Wallonne, 2023).....	105

1. Introduction

Introduction générale et Objectifs

Cette thèse se divise en trois parties.

La première partie (Chapitre 1 : « *Introduction* ») présente des informations relativement générales sur la problématique de la contamination des eaux de surface dans les bassins versants Ouest Européens. A la section 1.1, des éléments de contexte sont présentés. La section 1.2 vise à répondre à la question « pourquoi cette thèse ? » et présente l'objectif général des travaux. La section 1.3 présente la méthodologie utilisée pour atteindre les objectifs de la thèse. La section 1.4 présente les caractéristiques des bassins versants étudiés.

La deuxième partie (Chapitre 2 : « *Processus de transport, de dilution et de dégradation dans l'écosystème aquatique rivière : observations et modélisation* ») vise à valider la modélisation des processus de transport, dilution et dégradation de la matière organique dans l'écosystème rivière. Cette étape de validation constitue un prérequis nécessaire pour l'implémentation de nouveaux contaminants chimiques, ce qui implique la prise en compte de nouveaux processus à calibrer (sur base de mesures *in situ*). La section 2.1 présente le modèle « pression-impact » Pegase (Planification Et Gestion de l'Assainissement des Eaux), qui décrit la dynamique spatio-temporelle des concentrations en contaminants dans les eaux de surface. La section 2.2 présente l'article intitulé « *Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry)*³ ». Il décrit un accident industriel qui s'est produit dans le District Hydrographique International de l'Escaut en 2020, au cours duquel des quantités importantes de **matières organiques** (5 millions d'équivalent-habitants en une journée) ont été rejetées dans l'Escaut, provoquant une anoxie transitoire sévère de l'écosystème aquatique, impactant la France, la Wallonie et la Flandre.

La troisième partie (Chapitre 3 : « *Dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans des bassins versants Ouest Européens* ») présente la description du sous-modèle **MicMod** (Micropollutant Modelling) qui a pour objectif de calculer les concentrations en micropolluants (plus spécifiquement dans ce travail, les métaux lourds : cuivre et zinc) dans les eaux de surface. La section 3.1 présente le sous-modèle MicMod, ses principes de fonctionnement, et les principaux processus représentés : le transport dans l'eau, le transport sur les **matières en suspension** (MES), les phénomènes d'adsorption-désorption des métaux de la phase liquide sur les matières en suspension et sur les sédiments de fond de la rivière, la sédimentation des métaux adsorbés par la phase solide de la colonne d'eau et la remise en suspension des métaux adsorbés sur les sédiments de fond. La section 3.2 intitulée « *Characterizing Trace Metal Contamination and Partitioning in the Rivers and Sediments of Western Europe Watersheds*⁴ », présente l'étude des processus d'adsorption et désorption du cuivre et du zinc sur les matières en suspension et les sédiments de fond. Des coefficients de distribution ont été déterminés dans deux grands bassins versants représentatifs de l'Europe occidentale, la Meuse et la Moselle. La section 3.3 intitulée « *Modelling Trace Metals in River and Sediment Compartments to Assess Water Quality*⁵ » présente la description déterministe des processus hydro-sédimentaires incluant un système multi-classes de particules qui vise à représenter les interactions entre les micropolluants et les sédiments (MES et sédiments de fond).

Ce premier chapitre se concentre principalement sur les problématiques environnementales liées aux micropolluants, la présentation des métaux lourds ciblés dans la thèse, les méthodes utilisées pour comprendre et modéliser leurs comportements dans l'eau, accroître la connaissance et permettre de développer des stratégies de réduction des apports et de maîtrise des pollutions.

³ Publié dans *Hydrology* 2021, 8, 175 (<https://doi.org/10.3390/hydrology8040175>)

⁴ Publié dans *Hydrology* 2023, 10, 51 (<https://doi.org/10.3390/hydrology10020051>)

⁵ Publié dans *Water* 2025, 17, 1876 (<https://doi.org/10.3390/w17131876>)

1.1. Contexte

L'écosystème aquatique rivière est régi par des processus biologiques, chimiques et physiques interdépendants qui déterminent sa qualité. Dans les cycles des roches et du milieu vivant, l'eau est considérée comme réactif chimique, solvant et moyen de transport (Sigg et al., 2006). Lors des nombreuses interactions ayant lieu avec les roches (par exemple dissolution et précipitation) et le milieu vivant, les sols, les sédiments et les substances dissoutes vont se former.

La composition des eaux naturelles est déterminée par quelques processus importants, en particulier l'altération des roches, les interactions entre organismes et eau par photosynthèse et respiration, et les échanges entre l'atmosphère et l'eau (Sigg et al., 2006; Orsini, 2022). L'oxygène (O_2) et le dioxyde de carbone (CO_2), qui jouent un rôle primordial dans la composition des eaux, sont régulés par les échanges avec l'atmosphère, par la photosynthèse et la respiration des organismes vivants et par l'altération des roches. La composition des eaux des rivières est caractérisée par le fond géochimique (déterminé par la dissolution des roches, la mobilisation des éléments dans les sols et des sédiments dans les eaux de surface) et la nature du bassin versant amont. Les eaux naturelles ont en général des concentrations similaires en certains éléments tels que Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , HCO_3^- , La plupart des eaux des rivières ont leur pH compris entre 6.5 et 8.5⁶.

De nombreuses substances (nutriments, métaux lourds, composés organiques, ...) sont amenées au milieu naturel par les apports anthropiques (rejets domestiques, industriels, ...) qui influencent les concentrations dans les eaux, en supplément des cycles biogéochimiques naturels. Les nutriments (azote, phosphore) et la matière organique (carbone) sont déversés dans les eaux de surface via les eaux usées (domestiques et industrielles) et leurs utilisations dans l'agriculture, pouvant causer entre autres des phénomènes d'eutrophisation, et d'autres types de problématiques environnementales.

Les micropolluants sont habituellement regroupés par « familles chimiques » ou selon leurs usages, comme les produits biocides, pesticides agricoles, ou les médicaments, qui eux-mêmes recouvrent une grande diversité chimique. Nous pourrions définir un micropolluant comme une substance indésirable détectable dans l'environnement à très faible concentration (microgramme par litre voire nanogramme par litre). Sa présence est, au moins en partie, due à l'activité humaine et peut, à ces très faibles concentrations, engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de leur toxicité, sa persistance ou sa bioaccumulation (Newman, 2014; Agence de l'Eau Seine-Normandie, 2018). De nombreuses substances présentant des propriétés physico-chimiques différentes sont concernées. Elles peuvent être minérales ou organiques, biodégradables ou non comme les plastifiants, détergents, métaux, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques ou encore les résidus de médicaments. Plus de 100 000 substances sont recensées par la réglementation européenne et le rôle des politiques environnementales, avec notamment la mise en œuvre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau ("DCE" 2000), a été décisif. La DCE 2000/60/CE a pour but de doter l'Union européenne d'un ensemble législatif sur l'eau, cohérent en termes de protection et de gestion de la ressource dans le cadre d'un développement durable. Elle établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau et présente une stratégie pour le contrôle de la pollution par les substances les plus préoccupantes en imposant de définir des normes de qualité. Ces normes de qualité sont des concentrations seuils qui ne doivent pas être dépassées dans l'eau pour garantir la qualité écologique (physico-chimique, biologique et morphologique) des écosystèmes. La DCE précise que l'eau n'est pas un bien marchand comme les autres mais un patrimoine qu'il faut défendre et

⁶ Le pouvoir tampon est représentatif de la capacité d'un système à maintenir une composition chimique constante, en particulier par rapport aux acides et bases. Le pouvoir tampon des eaux naturelles est dominé par le CO_2 de l'atmosphère, les ions H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} dissous dans l'eau

protéger. Elle vise la protection et l'amélioration de l'environnement aquatique d'une part, et une contribution à une utilisation durable, équilibrée et équitable de l'eau d'autre part. Cette Directive constitue un véritable forçage environnemental pour les États membres de l'UE. Au niveau politique, les États Membres ont dû transposer les articles de la DCE dans leurs textes légaux nationaux en respectant les objectifs définis par la directive. Au niveau environnemental, la directive, qui vise tous les types d'eaux continentales (eaux de surface, eaux souterraines, eaux intérieures⁷ et eaux de transition⁸), impose l'atteinte du bon état écologique pour toutes les masses d'eau des bassins versants des États membres. Le bon état est caractérisé par le bon état écologique et le bon état chimique. Le bon état (ou bon potentiel) écologique d'une masse d'eau est défini par son état biologique (flore aquatique, faune benthique invertébrée, ichtyofaune), son état physico-chimique (paramètres physico-chimiques soutenant la biologie : température de l'eau, bilan en oxygène, concentrations en nutriments, ...) et son état hydromorphologique.

L'état chimique est évalué en prenant en compte les normes de qualité environnementale relatives à 53 substances prioritaires. Ces substances prioritaires, et les normes de qualité environnementale associées (NQE) sont reprises dans les directives 2008/105/CE ("Directive 2008/105" 2008) et 2013/39/UE ("Directive 2013/39" 2013). La Directive 2013/39/UE du 12 août 2013 modifie les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Cette dernière directive a mis en place un mécanisme de Liste de Vigilance (« Watch List », WL) qui est composée de substances pour lesquelles des données de surveillance de haute qualité à l'échelle de l'Union sont recueillies sur les polluants émergents et les substances susceptibles de présenter un risque significatif pour le milieu aquatique, mais pour lesquelles les données de surveillance disponibles sont insuffisantes pour tirer des conclusions sur le risque réel qu'elles représentent. La stratégie européenne vise à adapter la liste des substances à intégrer aux directives afin d'étayer les futurs exercices d'établissement des priorités et à réviser le cas échéant les NQE associées. Les mécanismes de la WL sont : (i) mise à jour tous les deux ans, (ii) nombre maximal autorisé de quatorze substances ou groupes de substances et (iii) suppression requise des substances après quatre ans de présence dans la WL.

La DCE préconise que (i) « *les États membres peuvent utiliser des techniques de modélisation comme outils d'évaluation* » et (ii) une approche transnationale à l'échelle des BV. La modélisation peut également servir d'outil de gestion transfrontalière des eaux de surface lorsque les États membres voisins s'engagent à construire un dialogue participatif et à mener des actions coordonnées au sein d'une Commission Internationale par exemple. Le concept de « district hydrographique⁹ » est alors défini par la DCE et il constitue l'unité principale dans le contexte de la gestion du bassin versant au sens de cette Directive. Le développement d'outils de modélisation opérationnels remplit pleinement les objectifs définis par la DCE en regard de la planification et de la gestion durable des ressources en eau (Biswas, 2004; Loucks et al., 2005). Ces modèles doivent répondre aux besoins des institutions publiques qui définissent les lignes directrices et les stratégies en matière de gestion des ressources en eau et être en perpétuelle évolution pour s'adapter aux nouveaux défis environnementaux relativement notamment aux substances dangereuses et aux nouveaux contaminants (Sharma & Kansal, 2013; Tsakiris & Alexakis, 2012).

Les micropolluants posent des problèmes de pollutions environnementales majeures, de santé publique et de contamination des organismes aquatiques (Mori et al., 1999). Ces problématiques

⁷ Toutes les eaux stagnantes et les eaux courantes à la surface du sol

⁸ Des eaux saumâtres à proximité des embouchures de rivières, qui sont partiellement salines, mais qui sont fondamentalement influencées par des courants d'eau douce

⁹ Une zone terrestre et maritime, composée d'un ou plusieurs bassins hydrographiques ainsi que des eaux souterraines et eaux côtières associées, identifiée conformément à l'article 3, paragraphe 1, comme principale unité aux fins de la gestion des bassins hydrographiques

environnementales mobilisent des moyens importants (nationaux et internationaux). Des programmes de recherche nationaux et internationaux, entre autres de l'UE, visent à protéger, conserver et dépolluer par l'implication d'instituts de recherche, d'universités, d'autorités locales, d'écoles et d'entreprises. Ces structures jouent un rôle essentiel dans la restauration de la santé de nos rivières, grâce à la recherche et à l'innovation, à l'engagement des citoyens, en protégeant la biodiversité, en réduisant la pollution, en soutenant une économie durable.

Les sédiments sont une composante fondamentale des écosystèmes aquatiques et contribuent à leur diversité et à leur fonctionnement. La DCE a permis, entre autres, d'initier l'amélioration de la qualité des sédiments en Europe (Dendievel et al., 2022). Ils ont un rôle écologique complexe, car ils participent à la diversité physique, la diversité chimique et la diversité biologique des milieux aquatiques. Les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants des sols et les particules solides en suspension dans la colonne d'eau, et être ensuite désorbées. De tels processus contribuent au contrôle des concentrations en contaminants dans les eaux (Montuelle, 2003). De plus, les minéraux argileux en suspension, en tant que substances adsorbantes efficaces, servent à la fois de moyen de transport et de réservoir de polluants (Garneau et al., 2017; Guéguen & Dominik, 2003). Les phénomènes de sédimentation et de remise en suspension des particules sont étroitement liés aux conditions hydrodynamiques des systèmes. Compte tenu de ces processus hydrodynamiques, ainsi que pour des considérations physicochimiques, il est nécessaire de prendre en compte les propriétés physiques des sédiments, entre autres le diamètre des particules.

Les métaux et les métalloïdes réputés toxiques sont désignés par le terme générique « d'éléments traces métalliques » (Gouzy & Ducos, 2008). Cette désignation peut se substituer à celle de « métaux lourds ». Les appellations « métaux lourds » ou « micropolluants » sont utilisées dans le contexte du sous-modèle « Eau – Matières en Suspension – Sédiments – Micropolluants » nommé MicMod (Chapitre 3.1) et des publications scientifiques présentées aux Chapitres 3.2 et 3.3, et de « contaminants chimiques » (sens plus large) dans la perspective de généralisation du sous-modèle MicMod.

1.2. Objectif général

De nouvelles substances, entre autres dangereuses pour la santé, sont détectées régulièrement dans les différents compartiments de l'environnement, soit parce que leurs concentrations dépassent des seuils admissibles déterminés, soit parce que des protocoles d'analyses, nouveaux ou plus performants, sont mis au point, soit enfin parce que de nouvelles réglementations sont promulguées. Quelles qu'en soient les causes, ces situations de crise doivent idéalement être anticipées par le monde scientifique grâce à leurs connaissances pointues de l'environnement et des pollutions qui parviennent au milieu récepteur. Cela demande de mettre en place des programmes de recherche souvent ambitieux, et de développer, parmi d'autres champs d'actions possibles, des outils de monitoring et de modélisation spécifiques. Dans le contexte mondial de crises environnementales successives, il est nécessaire, pour les scientifiques, de se doter d'outils opérationnels et pertinents qui permettront de s'adapter rapidement à une situation critique, d'appréhender le risque sanitaire et de soutenir les politiques en leur apportant des solutions.

La thèse poursuit un double objectif : (i) la validation des processus de transport, dilution et dégradation au sein d'un modèle déterministe et physiquement basé calculant la qualité des écosystèmes aquatiques et (ii) la modélisation et le suivi des dynamiques spatio-temporelles des concentrations en micropolluants dans des bassins versants ouest européens.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement d'un modèle dynamique mécanistique, nommé Pegase, dédié au calcul de la relation pression-impact dans l'écosystème aquatique de type rivière par l'ajout de sous-modèles dédiés à des problématiques spécifiques. Ces sous-modèles peuvent être couplés (ou découplés) au modèle Pegase. Ce modèle a pour objectif de décrire la dynamique spatio-temporelle des concentrations en contaminants à l'échelle d'un bassin versant et d'évaluer la qualité des eaux de surface. Il est décrit au Chapitre 2.

D'une part, les processus de transport, dilution et dégradation sont validés sur le cas spécifique d'un rejet fortement instationnaire de type rejet accidentel, à l'emprise spatiale et temporelle, respectivement, de plusieurs dizaines de kilomètres carrés (District International de l'Escaut, 20 020 km²) et au pas de temps horaire. Il s'agit de prérequis essentiels pour le développement du sous-modèle de calcul des micropolluants et des matières en suspension-sédiments, qui nécessite une phase de calibration extensive relative aux processus impliqués et aux paramètres caractéristiques.

D'autre part, le sous-modèle descriptif de la dynamique spatio-temporelle des micropolluants dans les eaux de surface (sous-modèle dédié aux micropolluants, MicMod, intégré au modèle « pression-impact » Pegase) nécessite une phase de calibration des processus significatifs déterminant le comportement des micropolluants étudiés (adsorption, disparition, ...). Il est reconnu dans la littérature que les particules fines ont un fort pouvoir adsorbant. L'objectif est de développer un système multi-classes prenant explicitement en compte les différentes tailles de particules afin de représenter les processus d'adsorption et désorption des micropolluants sur celles-ci. L'eau et les matières en suspension sont les deux compartiments de la colonne d'eau qui sont étudiés. Une phase de validation est réalisée sur un autre set de données (autres sites, autres périodes de temps, ...). MicMod est utilisé sur des bassins versants ouest européens décrits aux Paragraphes 3.1.2 dans le but de calculer des concentrations de micropolluants dans l'écosystème rivière. La description des travaux consiste à (i) calibrer et valider les coefficients de distribution sur les MES, (ii) calibrer des paramètres peu directement accessibles aux mesures tels que les apports par les sols, les équivalents habitants (EH) urbains et les apports en MES en provenance du bassin versant (BV), (iii) démontrer l'intérêt de décrire plusieurs classes de MES ainsi que des coefficients de distribution spécifiques à chacune d'elles (Kd multi-classes en fonction de la granulométrie) et (iv) évaluer le nombre de classes minimum nécessaire pour assurer une bonne représentation de la contamination chimique des écosystèmes aquatiques et de la dynamique hydro-sédimentaire associée. L'objectif général est de caractériser la

dynamique spatio-temporelle des concentrations en micropolluants à l'échelle des rivières, masses d'eau, bassins versants, districts hydrographiques internationaux, ...

In fine, l'outil de modélisation est adapté à la gestion transnationale de substances dangereuses, médicamenteuses, émergentes, ... et permet, entre autres, la réalisation de scénarios prospectifs (diminution de rejets de contaminants chimiques vers le milieu aquatique, scénario de « forçage » climatique dans le cadre de contraintes imposées par la Directive Cadre Européenne 2000/60/CE, ...).

Les micropolluants emblématiques ciblés sont le cuivre et le zinc. Ces métaux lourds ont de fortes interactions avec les particules sédimentaires et font l'objet d'une réglementation dans le cadre de la DCE et d'un suivi environnemental dans différentes matrices (eau, sédiment, sol). Ils sont quantifiés de manière robuste dans les eaux superficielles (fréquence de quantification élevée), alors que les concentrations des autres métaux sont majoritairement inférieures aux limites de quantification.

1.3. Matériels et Méthodes

La méthodologie générale adoptée implique (i) la collecte d'observations et mesures de terrain disponibles librement dans les Administrations et Agences de l'Eau internationales¹⁰, (ii) la modélisation mathématique de la relation « pression-impact » en réalisant des simulations physiquement basées en utilisant un outil dédié au calcul déterministe des écosystèmes rivières, le modèle Pegase (Deliège et al., 2010; Deliège et al., 2019; Everbecq et al., 2019), en validant ses processus de transport, de dilution et de dégradation sur base d'un cas concret (Tereos)¹¹, et (iii) le développement du sous-modèle MicMod (Micropollutant Modelling) décrivant le devenir des micropolluants dans les écosystèmes rivières. La volonté a été d'intégrer MicMod dans le modèle Pegase (en développement continu), dont un des objectifs principaux est de caractériser la dynamique spatio-temporelle des concentrations en polluants.

1.3.1 Modèle « Pression-Impact »

Dans un premier temps, l'intégration du sous-modèle MicMod a requis des travaux préparatoires aux développements stricts liés à la modélisation des micropolluants. Les processus de transport, dilution et dégradation implémentés dans le modèle Pegase ont fait l'objet d'une validation spécifique à des pas de temps horaires, inférieurs à ceux utilisés classiquement dans les travaux réalisés sur les macropolluants (C, N, P), souvent modélisés à des pas de temps journaliers pour des années hydrométéorologiques complètes. Il est essentiel de valider ces processus avant d'identifier et calibrer les processus significatifs déterminant le comportement des micropolluants nouvellement intégrés dans le modèle. Cette première partie du travail a été réalisée sur le cas particulier d'un rejet industriel accidentel engendrant une plume de pollution organique dans l'Escaut (France), se déplaçant vers l'aval (Belgique : Wallonie et Flandres). La représentation d'un rejet accidentel, considéré comme fortement instationnaire, requiert de l'injecter dans le modèle « pression-impact » à l'échelle horaire afin de représenter la dispersion de la plume de pollution et l'anoxie transitoire associée qui évolue d'heure en heure.

Le modèle Pegase et les travaux de validation des processus de transport, dilution et dégradation au pas de temps horaire sont décrits, de manière exhaustive, respectivement au Chapitre 2.1 et au Chapitre 2.2.

Dans un souci de clarté et afin d'assurer une lecture aisée du manuscrit, le diagramme conceptuel du modèle Pegase est présenté ici (Figure 1-1).

Ce modèle vise à décrire la dynamique spatio-temporelle des concentrations en contaminants dans les eaux de surface, en se basant sur une représentation mécanistique physiquement basée établissant la relation pression-impact à partir des rejets et des données hydrométéorologiques (débits, températures, ...). Il a pour but principal d'évaluer la qualité physico-chimique des eaux de surface, avec la spécificité de pouvoir traiter de grands bassins versants et des réseaux de quelques dizaines à plusieurs milliers de rivières (Deliège et al., 2010; Deliège et al., 2009; Everbecq et al., 2019). Le modèle formalise le transport et le devenir de contaminants à l'échelle des bassins versants. Il fait partie d'une génération d'outil dédié au diagnostic et à la gestion durable de la qualité des eaux continentales. Il décrit le fonctionnement des rivières à l'échelle des bassins versants, tel que préconisé par la DCE. Il s'appuie sur une représentation détaillée de la dynamique du système, notamment le calcul explicite de l'évolution des différentes biomasses. Il est nécessaire de représenter les apports et rejets au réseau hydrographique en cohérence avec la représentation des processus (par exemple, si la représentation

¹⁰ La collecte des données sera abordée au Chapitre 1.4

¹¹ [10.3390/hydrology8040175](https://doi.org/10.3390/hydrology8040175)

des processus nécessite le découpage de la matière organique en sous-compartiments en fonction de ses caractéristiques physiques (sédimentation), chimiques (C, N, P, ...) et biologiques (dégradabilité), les apports et rejets devront être disponibles avec ce même découpage). La structure du modèle est telle que la plupart des paramètres ont une signification physique ou biologique (par exemple taux maximal de croissance) et peuvent donc être calibrés séparément par des mesures expérimentales ciblées. En raison de son caractère physiquement basé, il peut être exploité, avec peu de modifications et de calibrations, dans différents cadres d'études et avec des réseaux hydrographiques différents, si ce n'est la construction préalable des bases de données.

L'écosystème aquatique décrit dans Pegase considère que les flux de matières qui alimentent un cours d'eau proviennent de l'amont, des affluents et des apports latéraux (sols, rejets, ...). L'écosystème échange de la matière avec l'atmosphère à travers l'interface eau / air (échanges gazeux) et avec le fond de la rivière via les phénomènes de sédimentation / remise en suspension. L'énergie est apportée essentiellement par le rayonnement solaire. La Figure 1-1 illustre la présence de substances dissoutes et particulaires. La distinction entre substances dissoutes et particulaires (matières en suspension) est nécessaire étant donné que ces dernières sont susceptibles de sédimenter. Ces matières particulaires déposées sur le fond (sédiments) peuvent être remises en suspension lors d'événements hydrauliques suffisamment intenses que pour les remettre en suspension dans la colonne d'eau (crues), ce qui peut créer des augmentations brutales de concentrations dans la colonne d'eau.

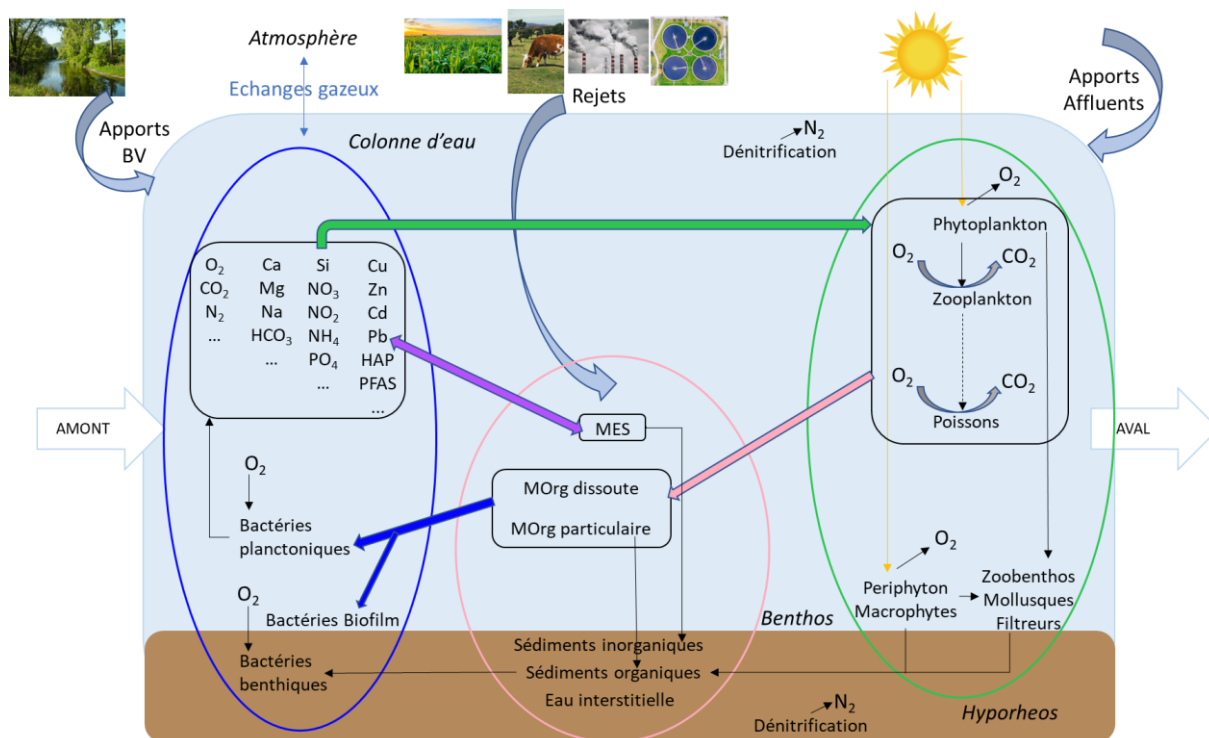


Figure 1-1 : Schéma de l'écosystème rivière intégré au modèle « pression-impact »

Les substances dissoutes et particulières présentes dans l'écosystème aquatique peuvent être réparties en substances inorganiques et substances organiques. Les matières organiques résultent de processus biologiques (biosynthèses, biodégradations). Dans la matière organique particulaire, il est également important de distinguer d'une part la matière organique particulaire vivante (organismes vivants) exprimée en biomasses et d'autre part la matière organique particulaire morte. Dans l'écosystème aquatique, les matières organiques, vivantes ou mortes, proviennent de deux sources

différentes : (i) la production « interne », par l'activité des différentes biomasses présentes dans l'écosystème aquatique et (ii) les apports par le bassin versant et les rejets (production « externe »).

Les flux de matières minérales et organiques et les flux d'énergie (lumineuse, chimique) qui traversent l'écosystème sont exploités par de nombreux organismes vivants, dont l'ensemble constitue une biocénose. Celle-ci est plus ou moins complexe selon le type de rivière, l'endroit dans la rivière et la qualité de l'eau (Aquapôle, 2021a).

Pour davantage de précisions concernant les catégories d'organismes représentées dans Pegase, le processus de production primaire, les fractions dissoutes et particulaires des substances, les biomasses bactériennes, la dégradation de la matière organique, les sous-modèles constitutifs de Pegase, la classification des apports et rejets, les variables calculées par le modèle pour représenter l'état de la qualité de l'eau, les processus anaérobiques, ..., vous pouvez vous référer au Chapitre 2.1.

1.3.2 Sous-modèle MicMod

Dans un second temps, le sous-modèle MicMod (incluant « eau – MES – sédiments - micropolluants ») a été développé sur base de travaux antérieurs réalisés sur le modèle Pegase (Deliège et al., 2010; Everbecq et al., 2005, 2008). MicMod prend en considération un système multi-classes de sédiments (N+1 classes, où N est paramétrisable). De manière générale, les modèles de transport de sédiments les prennent en compte en considérant différentes classes granulométriques des particules (Garneau et al., 2017). MicMod tient compte explicitement des phénomènes hydro-sédimentaires et des phénomènes d'adsorption et désorption des métaux sur les sédiments (matières en suspension et sédiments de fond) car ces processus jouent un rôle primordial sur le comportement et le devenir des métaux dans les eaux de surface. Ces processus sont fortement dépendants des caractéristiques physiques et chimiques des particules. En particulier, les métaux sont adsorbés sur les particules fines (argiles et limons), et très peu sur les grosses particules de sédiments. Il est communément admis que les particules fines jouent un rôle primordial dans les processus d'adsorption-désorption, par rapport aux particules plus grosses (Li et al., 2018). La modélisation de ces particules fines est donc essentielle pour représenter au mieux les phénomènes d'adsorption et désorption des métaux sur les MES et les sédiments. MicMod tend à représenter les processus suivants (Figure 1-2) : (i) l'adsorption et désorption des métaux de la phase liquide sur les matières en suspension (organiques et minérales – multi-classes), (ii) l'adsorption et désorption des métaux sur les sédiments du fond de la rivière, les phénomènes d'adsorption et désorption étant dépendants de la granulométrie des sédiments, (iii) le transport des métaux dans l'eau (phase liquide), (iv) le transport sur les matières en suspension (phase solide), (v) la sédimentation des métaux adsorbés par la phase solide de la colonne d'eau, (vi) la remise en suspension des métaux adsorbés sur les sédiments de fond, ...

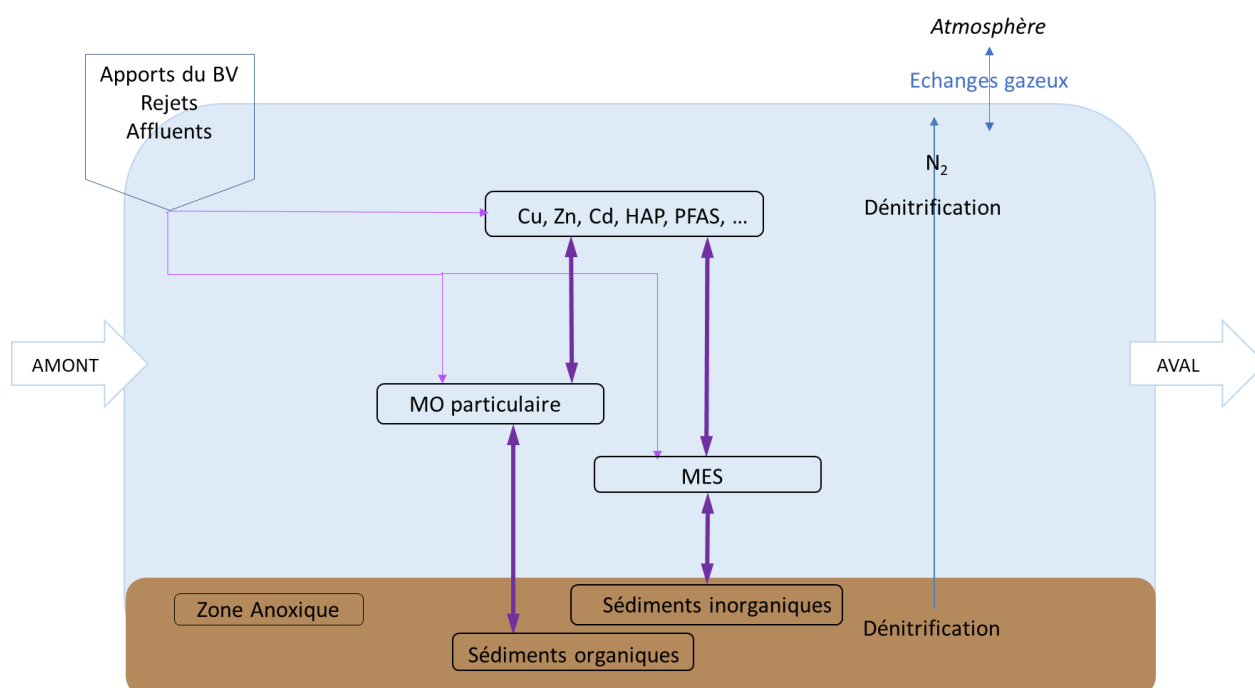


Figure 1-2 : Schéma du sous-modèle MicMod et représentation des processus modélisés

Le sous-modèle MicMod est décrit de manière exhaustive au Chapitre 3.1.

Toutefois, dans un souci de clarté et afin d'assurer une lecture aisée du manuscrit, l'organigramme conceptuel du sous-modèle MicMod est présenté ici.

Le sous-modèle « Eau – Matières en Suspension – Sédiments – Micropolluants » (MicMod pour *Micropollutant Modelling*) a pour objectif de calculer les concentrations de métaux dans les eaux de surface.

Le sous-modèle MicMod est composé de deux modules couplés : le module « eau - matières en suspension - sédiments » qui calcule les concentrations en sédiments pour différentes classes de sédiments (différenciées suivant leur granulométrie) et le module « micropolluants » (généralisable à d'autres contaminants) qui calcule la concentration en métaux dans l'eau, les matières en suspension et les sédiments.

Un des objectifs visés dans la méthodologie de développement du sous-modèle MicMod est de pouvoir l'étendre à d'autres contaminants chimiques, microbiologiques, PFAS, polluants émergents, résidus médicamenteux, virus, ... Tous ces contaminants et les processus associés à leur devenir dans l'écosystème aquatique doivent être considérés et implémentés.

1.4. Caractéristiques des bassins versants étudiés

Les travaux de modélisation des micropolluants ont été réalisés sur les bassins versants décrits dans cette section. Il s'agit de la partie belge du District Hydrographique International de la Meuse jusqu'à la frontière belgo-hollandaise¹² (Eijsden) et de la partie française du bassin transnational de la Moselle. Ces sites d'étude sont bien instrumentés. Ils se situent dans des zones économiquement importantes, dans lesquelles les niveaux de pollution environnementale en cuivre et en zinc ont été localement¹³ caractérisés. Les cours d'eau principaux sont de grandes rivières aménagées pour la navigation (écluses) et localement canalisées.

Le bassin transnational de la Moselle (Figure 1-3) a été étudié dans sa partie française, sur les 314 km amont du bassin. Les données mesurées utilisées sont accessibles sur le site web français Naiades (<https://naiades.eaufrance.fr/>). Les données de l'Etat des Lieux (2019) ont également été utilisées, ainsi que celles des Inventaires des Émissions, pertes et rejets sur le bassin Rhin-Meuse (2019). Les documents de l'INERIS (2026, 2022, 2017) ont été consultés.

¹² La partie française du BV de la Meuse, à l'amont, est également simulée

¹³ D'où l'intérêt de l'approche par modélisation qui permet de connaître les niveaux de concentrations en tous points de ces rivières et pour des périodes choisies (mensuelles, annuelles, ...). Cette approche fournit donc des informations complémentaires aux mesures réalisées

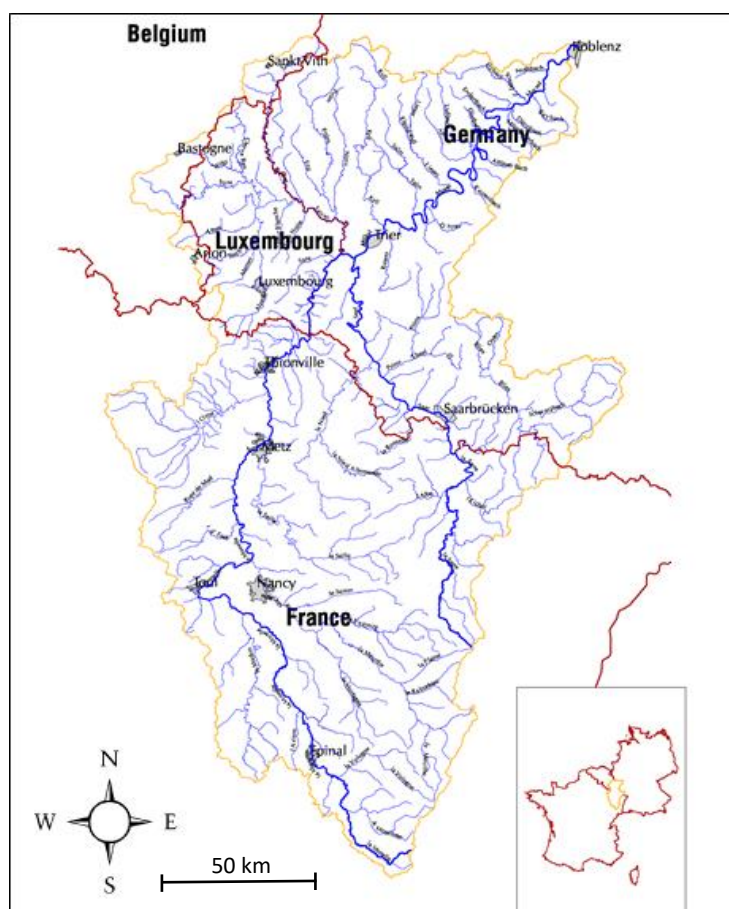


Figure 1-3 : Carte du bassin transnational de la Moselle - Sarre (France, GD Luxembourg, et Allemagne). La Moselle (à l'Ouest) et la Sarre (à l'Est) sont indiquées en bleu foncé, le linéaire bleu clair représente les affluents, le linéaire rouge représente les frontières et le linéaire jaune représente les limites du bassin transnational Moselle - Sarre

Le district hydrographique international de la Meuse (Figure 1-4) a été étudié dans sa partie moyenne, en Wallonie et à la frontière avec les Pays-Bas, en exploitant les données de la station de surveillance d'Eijsden. Les mesures utilisées sont accessibles sur le réseau wallon Aquaphyc (<http://environnement.wallonie.be/aquaphyc/#/aquaphyc/home>)¹⁴, et sur le site web hollandais Waterinfo (<https://waterinfo.rws.nl>). Les informations à la station d'Eijsden reprennent des mesures journalières, sur les différentes classes de sédiments, ... et sont donc plus complètes que celles du réseau Aquaphyc.

¹⁴ Non disponible actuellement (en raison d'une cyber-attaque de grande ampleur subie par le SPW en avril 2025)

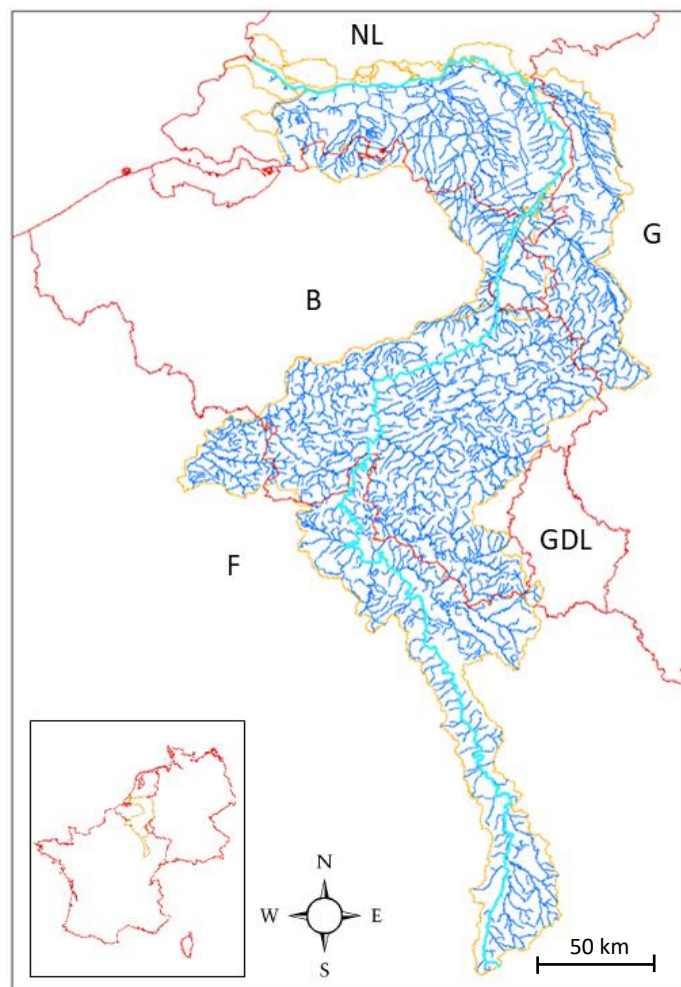


Figure 1-4 : Carte du District Hydrographique International de la Meuse (France (F), Belgique (B), GD Luxembourg (GDL), Allemagne (G), Les Pays-Bas (NL)). La Meuse (fleuve) est indiquée par un linéaire bleu clair ; le linéaire bleu foncé représente les affluents de la Meuse ; le linéaire rouge représente les frontières ; et le linéaire jaune représente les limites du DHI (District Hydrographique International)

La station de mesures d'Eijsden se situe sur la Meuse au Pays-Bas (voir Paragraphe 3.1.3 pour plus de détails), à la frontière belgo-hollandaise. Cette station reprend de nombreuses chroniques de mesures :

- Des concentrations dissoutes et totales (1 x / semaine) pour plusieurs micropolluants (métaux, HAP, PCB, Organochlorés, ...) depuis les années 1970
- Des MES totales, % < 2 µm, % < 16 µm, % < 64 µm (1x / semaine)
- Des fractions de micropolluants adsorbés sur les MES totales
- ...

Les sets de mesures disponibles à Eijsden ont permis d'étudier le cuivre et le zinc, leur adsorbabilité, leur transport, leur niveau de pollution, ... Leurs concentrations dissoutes et particulaires ont pu être étudiées sur de longues chroniques. Les mesures sur les granulométries fines sont plus nombreuses sur la période 2002 à 2012 (comparativement aux années suivantes). L'exploitation de ces données a permis de (i) calibrer les coefficients de distribution (K_d , rapport de la concentration du métal adsorbé sur les matières en suspension et de sa concentration dans la phase dissoute) sur base d'un système granulométrique multi-classes (des argiles < 2 µm jusqu'aux limons grossiers < 64 µm) sur cette période et (ii) réaliser des simulations de validation sur les années 2019 et 2021. Les résultats détaillés des

simulations de l'année 2020 et les valeurs caractéristiques calibrées et validées sur la Meuse sont présentés respectivement aux Chapitres 3.2 et 3.3. Le cuivre et le zinc en provenance du lessivage des sols ont été étudiés : les concentrations en métaux (fraction dissoute et fraction particulaire) ont été caractérisées entre autres à l'aide de mesures effectuées dans les parties amont du bassin versant de la Moselle. Les périodes de faibles débits, principalement considérées dans ce travail¹⁵, sont favorables au transport des particules fines (comparativement aux particules plus grossières qui se seront sédimentées). D'autres sources de métaux ont été prises en compte et calibrées sur le BV de la Meuse telles que (i) le taux d'émission urbain provenant des activités anthropiques sur le bassin versant de la Meuse et (ii) la vitesse de sédimentation par classe granulométrique. Ces paramètres ont ensuite été validés sur le BV de la Moselle (voir Chapitre 3.3). Le Tableau 1-1 montre les paramètres calibrés et validés, ainsi que les sites auxquels ces travaux ont été réalisés. Enfin, une compilation des valeurs bibliographiques des vitesses de sédimentation par classe est présentée au Paragraphe 3.1.4.

Sites	Calibration	Validation
Meuse (Eijsden)	Coefficients de distribution 2002-2012	Coefficients de distribution 2019-2021
	Taux émission urbain	
	Vitesse de sédimentation par classe granulométrique	
Moselle (et affluents)	Lessivage des sols	Taux émission urbain
		Vitesse de sédimentation par classe granulométrique

Tableau 1-1 : Synthèse des sites et des paramètres calibrés et validés dans ce travail

Le Kd montre une grande variabilité (voir Chapitre 3.2) signifiant que l'équilibre n'est pas atteint dans la colonne d'eau au moment où les mesures sont réalisées (cet équilibre n'est d'ailleurs jamais vraiment atteint en conditions naturelles). L'équilibre instantané est une hypothèse théorique. Le Kd dépendant des conditions chimiques du milieu, il est loin d'être une constante (Garneau et al., 2017). Le coefficient de distribution du cuivre pour les MES totales est inférieur à celui des argiles, et supérieur à celui des limons fins et des limons grossiers.

¹⁵ Les rivières montrent des problèmes de qualité essentiellement en période d'étiage (souvent l'été), lorsque les débits sont faibles. Le modèle Pegase étant un modèle de qualité des eaux de surface, les données disponibles sur ces périodes ont été exploitées pour effectuer les travaux de calibration. En période de haut débit, il y a dilution, les concentrations en polluants diminuent et les problèmes de qualité sont nettement moins problématiques (même si les apports des BV augmentent par lessivage)

2. Processus de transport, de dilution et de dégradation dans l'écosystème aquatique rivière : observations et modélisation

2.1. Description du modèle « pression-impact »

2.2. Caractérisation de la dégradation de la matière organique, du transport et de la dilution par une approche de modélisation

Chapitre 2 : Résumé

Ce chapitre constitue la première partie de la thèse. Il est consacré à la description du modèle caractérisant la relation pression-impact dans l'écosystème aquatique rivière. Des développements scientifiques en continu via des projets de recherche (PIRENE, PEGOPERA, FEDER, INTERREG, ...), des thèses, ... lui assurent une évolution constante sur les plans scientifiques et techniques. Au sein du laboratoire PeGIRE (attaché au département de Biologie, Écologie et Évolution de la Faculté des Sciences de l'ULiège), plusieurs thèses (passées et en cours) contribuent au développement du modèle. Des problématiques telles que la pollution diffuse en milieu agricole, la contamination au mercure dans les exploitations minières, le relargage de métaux lourds par d'anciennes exploitations minières, les cyanobactéries, ... sont étudiées. Le volet opérationnel du modèle Pegase lui permet de répondre aux besoins des Agences de l'Eau françaises, Administrations wallonnes et flamandes entre autres. Cet outil d'aide à la décision (DSS : Decision Support System) les assiste dans leurs obligations vis-à-vis de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60.

Tout d'abord, le Chapitre 2 présente le modèle Pegase, qui décrit la dynamique spatio-temporelle des concentrations en contaminants dans les eaux de surface, et établit la relation pression-impact à partir des rejets et des données hydrométéorologiques (débits, températures, ...). Il a pour but principal d'évaluer la qualité physico-chimique des eaux de surface. De manière non exhaustive, le modèle représente (i) les processus de transport, la dilution, la dégradation de la matière organique, (ii) les nutriments (C, N, P) et (iii) leur comportement et leur devenir dans l'écosystème aquatique. Il est calibré et validé pour ces macropolluants sur de nombreux domaines pour lesquels des applications ont été développées. Les emprises spatiales sont telles que les bassins Rhin Meuse (34 000 km²), Adour Garonne (116 800 km²), Loire Bretagne (155 000 km²), Artois Picardie (20 480 km²), Seine Normandie (95 000 km²), ou encore la Région wallonne (18 485 km²), la Région flamande (23 000 km²), ... (Deliège et al., 2011; Grard et al., 2014). Les utilisations « standardisées » du modèle (DCE, priorisation d'actions sur un BV à l'échelle locale, ...) requièrent (et se suffisent) des données et résultats au pas de temps journalier.

Ensuite, le Chapitre 2 est consacré à l'analyse et à la validation des processus de transport, dilution et dégradation du modèle. Ces travaux s'appuient sur un accident industriel qui s'est produit en 2020 dans le District Hydrographique International de l'Escaut et qui a impacté les parties française et belge (wallonne et flamande) du cours d'eau principal. Des mesures ont été réalisées en urgence en Wallonie et en Flandres, ce qui a permis d'obtenir des données exploitables en suffisance pour réaliser une modélisation de l'événement. La comparaison des mesures *in situ* et des résultats des simulations a permis de valider la propagation de la plume de pollution depuis le France (Escaudœuvres) jusqu'en Flandres, en passant par la Wallonie. La quantité importante de matière organique déversée dans l'Escaut lors de l'accident s'est dégradée par l'action des bactéries hétérotrophes. La dégradation de la matière organique fait intervenir la représentation complète du cycle de l'oxygène, la représentation des processus de transport et de dilution et les processus aérobies et anaérobies dans la colonne d'eau. La croissance de la biomasse bactérienne hétérotrophe provoque une assimilation de carbone, d'azote et de phosphore organiques. Elle provoque également une production de CO₂, d'ammonium et d'orthophosphates dans le milieu, et s'accompagne d'une consommation d'oxygène dissous. La désoxygénation de la colonne d'eau et l'anoxie transitoire sévère associée se sont déplacées vers l'aval de l'Escaut, vers la Belgique. En conditions anaérobiques, la dégradation de la matière organique s'est poursuivie en utilisant les nitrates comme oxydants. La concentration en nitrates dans la colonne d'eau a diminué en conséquence de la demande en oxydants pour assurer la dégradation de la matière organique. Lorsque la concentration en nitrates est tombée également aux alentours de zéro, le processus de dégradation s'est poursuivi en utilisant d'autres oxydants.

Afin de représenter la dispersion de la plume de pollution à la suite de ce rejet accidentel, il ne suffit plus de considérer des données et des résultats moyennés¹⁶ par jour. Des données et résultats au pas de temps horaire ont été nécessaires pour une bonne représentation du rejet, de la propagation de la plume de pollution et de l'anoxie transitoire associée. Au cours des processus de transport de la pollution d'amont en aval, les concentrations en DCO¹⁷ diminuent en raison de (i) la dilution par les affluents et les apports du BV, (ii) la dégradation de la matière organique par les bactéries et (iii) la dispersion longitudinale.

Cette première partie de la thèse est un prérequis nécessaire à la modélisation de nouveaux contaminants, ce qui implique de nombreux processus à calibrer sur base de mesures *in situ* (voir Chapitre 3).

¹⁶ Pour rappel, même si les données et résultats de Pegase sont généralement des moyennes journalières, le pas de temps interne du modèle est beaucoup plus petit (de l'ordre de quelques minutes)

¹⁷ Demande Chimique en Oxygène

2.1. Description du modèle « pression-impact »

Le modèle mathématique Pegase vise à décrire la dynamique spatio-temporelle des concentrations en polluants dans les eaux de surface, en se basant sur une représentation mécanistique physiquement basée établissant la relation pression-impact à partir des rejets et des données hydrométéorologiques (débits, températures, ...). Il a pour but principal d'évaluer la qualité physico-chimique des eaux de surface, avec la spécificité de pouvoir traiter de grands bassins versants et des réseaux de quelques dizaines à plusieurs milliers de rivières (Deliège et al., 2010; Deliège et al., 2009; Everbecq et al., 2019). Le modèle formalise le transport et le devenir de polluants à l'échelle des bassins versants.

La concentration d'un polluant dans un cours d'eau est décrite de manière tridimensionnelle et est considérée comme une fonction :

- Du temps (t)
- De la position dans la rivière repérée par 3 coordonnées x , y et z :
 - L'axe des x est pris selon l'axe de la rivière (coordonnée longitudinale)
 - L'axe y est transversal (d'une rive à l'autre)
 - L'axe z est vertical (du fond vers la surface)

L'évolution de cette concentration $c(x, y, z, t)$ dépend :

- De l'entraînement par l'eau (« convection » ou « advection »)
- Des apports, rejets ou prélèvements par des agents extérieurs
- Des échanges avec « l'extérieur » (sédimentation sur le fond de la rivière / remise en suspension, échanges gazeux avec l'atmosphère, ...)
- Des processus internes de production / disparition (biodégradation, réactions chimiques, ...)
- De la dispersion turbulente tridimensionnelle

L'équation d'advection/dispersion (Deliège, 2013; Everbecq et al., 2022) décrivant l'évolution spatio-temporelle de la concentration d'un polluant dans une rivière est donc à priori une équation aux dérivées partielles à 4 dimensions qui nécessitera des méthodes de résolution numérique complexes et des temps de calculs énormes, d'autant si elle est appliquée à des réseaux de plusieurs milliers de rivières.

Dans le cas des rivières, il est généralement suffisant de ne considérer que les variations dans le temps et dans le sens du cours des concentrations moyennes sur la section droite¹⁸. L'équation décrivant l'évolution de la concentration moyenne sur la section droite $c(x,t)$ est obtenue à partir de l'équation de dispersion générale par intégration sur la section droite. Cette opération apporte 3 modifications essentielles :

- La variable ne dépendant plus que de t et x , l'équation d'advection/dispersion devient une équation aux dérivées partielles bidimensionnelle, nettement plus simple à résoudre que l'équation à 4 dimensions initiales
- Les rejets directs et les interactions entre la rivière et l'atmosphère ou les sédiments de fond sont introduits dans l'équation

¹⁸ Si on désire étudier la répartition tridimensionnelle d'un polluant aux alentours, par exemple, d'un rejet thermique important, il sera plus pertinent d'utiliser un modèle tridimensionnel « local » utilisant éventuellement les résultats du modèle unidimensionnel comme conditions aux limites

- Les termes non-linéaires apparus lors de l'intégration du système d'équation sont responsables d'un terme additionnel de « diffusion par effet cisaillant » qui s'ajoute aux effets de turbulence réels

Dans ces conditions, l'équation d'advection / dispersion bidimensionnelle décrivant le devenir de la concentration $c(x,t)$ d'un polluant peut s'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \sum \frac{R_i}{A_i} \delta(x - x_i) + \sum \frac{D_k \cdot C_k}{A_k} \delta(x - x_k) + Prod - Disp$$

Les termes présents dans cette équation sont :

- Un terme d'advection décrivant le transport du polluant dans la rivière : $\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x}$
- Un terme de dispersion longitudinale décrivant le mélange des polluants dans la rivière : $\frac{\partial}{\partial x} \left(K \frac{\partial C}{\partial x} \right)$. Ce terme reprend l'effet de la « turbulence vraie » ainsi que le terme additionnel de « diffusion par effet cisaillant »
- Un terme permettant d'injecter les apports et rejets en des points déterminés : $\sum \frac{R_i}{A_i} \delta(x - x_i)$
- Un terme décrivant les apports par les affluents : $\sum \frac{D_k \cdot C_k}{A_k} \delta(x - x_k)$
- Un terme reprenant les productions et disparitions « internes » : $Prod - Disp$

Dans une description « lagrangienne » du système (Deliège et al., 2010), l'observateur qui regarde ce qui se passe dans la rivière se déplace avec le courant (barque, suit une feuille, ...) :

- Le référentiel est « mobile » (il se déplace avec l'observateur)
- Le fluide est vu comme des volumes élémentaires mobiles (à considérer comme un système « fermé » et donc pas d'interactions avec les volumes élémentaires voisins)
- L'observateur suit une particule fluide
- Pour décrire le système, il faut « envoyer » régulièrement des observateurs qui se déplaceront avec le courant

Si on décrit l'évolution unidimensionnelle d'un polluant dans un référentiel en mouvement avec les particules d'eau (description lagrangienne), l'équation d'advection aux dérivées partielles bi-dimensionnelle devient une « simple » équation différentielle :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dc}{dt}$$

L'équation décrivant le devenir d'un polluant quelconque devient donc :

$$\frac{dc}{dt} = +Prod - Disp + \sum \frac{R_i}{A_i} \delta(x - x_i)$$

Où :

- C : concentration d'un polluant dans la rivière (g/m^3)

- Prod et Disp : flux de production / disparition internes ($\text{g}/\text{m}^3/\text{s}$)
- R_i : apports et rejets à la rivière (g/s)
- A_i : section de la rivière (m^2)
- x_i : distance (m) à la source du rejet/apport i

Il s'agit d'une équation différentielle simple qui peut être résolue par un schéma explicite, pour autant que le pas de temps de calcul soit suffisamment petit (généralement de l'ordre de 900 secondes). Pour des simulations où les rejets varient peu avec le temps, le terme de dispersion longitudinale peut être négligé, ce qui simplifie les équations et diminue le temps de calcul. Toutefois, s'il est nécessaire, pour des rejets « instantanés » par exemple, de prendre en compte la dispersion longitudinale, il est possible de le faire dans Pegase via des méthodes de pas fractionnaires (ou « Operator Splitting Methods ») qui permet de découpler l'advection et la dispersion lors de la résolution numérique des équations (Bahar & Gürarslan, 2017). L'introduction des apports et rejets ponctuels à la rivière nécessite la connaissance des flux injectés dans l'écosystème (g/s) : rejets urbains, industriels, ... Les termes de production et de disparition internes ($\text{g}/\text{m}^3/\text{s}$) sont déterminés par la description du fonctionnement de l'écosystème aquatique (Figure 1-1).

Il existe des modèles de qualité de l'eau des rivières, encore utilisés actuellement, dérivant directement du modèle de Streeter et al. (1925). Ces modèles utilisent généralement une représentation simple de la dynamique du système, n'incluant qu'un petit nombre de variables et processus, pour lesquels une cinétique relativement simple est prise en compte. La calibration de ces modèles se fait de manière globale par ajustement des différents paramètres. Le modèle « pression-impact » Pegase fait partie d'une génération d'outils dédiés au diagnostic et à la gestion durable de la qualité des eaux continentales. Il s'appuie sur une représentation beaucoup plus détaillée de la dynamique du système, notamment le calcul explicite de l'évolution des différentes biomasses. Il est alors nécessaire de représenter les apports et rejets au réseau hydrographique en cohérence avec la représentation des processus (par exemple, si la représentation des processus nécessite le découpage de la matière organique en sous-compartiments en fonction de ses caractéristiques physiques (sédimentation), chimiques (C, N, P, ...) et biologiques (dégradabilité), les apports et rejets devront être disponibles avec ce même découpage). La structure du modèle est telle que la plupart des paramètres ont une signification physique ou biologique (par exemple taux maximal de croissance) et peuvent donc être calibrés séparément par des mesures expérimentales ciblées. Il peut être exploité, avec peu de modifications et de calibrations, dans différents cadres d'études et avec des réseaux hydrographiques différents, si ce n'est la construction préalable des bases de données.

Cet outil d'aide à la décision pour le diagnostic et la gestion durable de la qualité des eaux continentales a été rendu opérationnel depuis 2009 et est utilisé notamment par les Agences de l'Eau françaises (AERM, AEAP, AEAG, AELB, AESN)¹⁹, le SPW²⁰ (Région Wallonne, Belgique), la VMM²¹ (Flandre, Belgique), ... pour mettre en œuvre la DCE sur leurs propres bassins. La modélisation est utile aux gestionnaires de l'eau pour (i) estimer l'amélioration de la qualité de l'eau après la mise en œuvre d'une ou plusieurs mesures, (ii) évaluer leur efficacité avant leur mise en œuvre sur le terrain, (iii) estimer la qualité de l'eau là où (et quand) aucune mesure n'est réalisée, (iv) établir les conditions de référence spécifiques aux types de masses d'eau de surface et (v) établir des bilans des charges polluantes dans les rivières. La quantification de la relation pression-impact basée sur la physique permet d'aider les gestionnaires de l'eau dans leur processus de prise de décision. L'influence sur la qualité de la rivière résultant de changements de politique de gestion se traduit par une modification

¹⁹ AERM : Agence de l'Eau Rhin Meuse ; AEAP : Agence de l'Eau Artois Picardie ; AEAG : Agence de l'Eau Adour Garonne ; AELB : Agence de l'Eau Loire Bretagne ; AESN : Agence de l'Eau Seine Normandie

²⁰ SPW : Service Public de Wallonie

²¹ VMM : Vlaamse Milieumaatschappij

de la gamme des « paramètres de contrôle » ou des « variables de décision » (par exemple, la réduction de rejets au milieu récepteur, l'amélioration des taux de raccordement des rejets urbains aux stations d'épuration, ...).

2.1.1 Fonctionnement de l'écosystème aquatique

2.1.1.1. Introduction

Les principaux flux de matières qui alimentent un cours d'eau proviennent de l'amont, des affluents et des apports latéraux (sols, rejets, ...). L'écosystème échange de la matière avec l'atmosphère à travers l'interface eau / air (échanges gazeux) et avec le fond de la rivière via les phénomènes de sédimentation / remise en suspension. L'énergie est apportée essentiellement par le rayonnement solaire. La Figure 1-1 illustre la présence de substances dissoutes et particulaires. La distinction entre substances dissoutes et particulaires (matières en suspension) est nécessaire étant donné que ces dernières sont susceptibles de sédimenter. Ces matières particulaires déposées sur le fond (sédiments) peuvent être remises en suspension lors d'événements hydrauliques suffisamment intenses que pour les remettre en suspension dans la colonne d'eau (crues), ce qui peut créer des augmentations brutales de concentrations dans la colonne d'eau.

Les substances dissoutes et particulaires présentes dans l'écosystème aquatique peuvent être réparties en substances inorganiques et substances organiques. Les matières organiques résultent de processus biologiques (biosynthèses, biodégradations). Dans la matière organique particulaire, il est également important de distinguer d'une part la matière organique particulaire vivante (organismes vivants) exprimée en biomasses et d'autre part la matière organique particulaire morte. Dans l'écosystème aquatique, les matières organiques, vivantes ou mortes, proviennent de 2 sources différentes :

- La production « interne », par l'activité des différentes biomasses présentes dans l'écosystème aquatique
- Les apports par le bassin versant et les rejets (production « externe »)

2.1.1.2. La biocénose et son rôle dans le fonctionnement de l'écosystème

Les flux de matières minérales et organiques et les flux d'énergie (lumineuse, chimique) qui traversent l'écosystème sont exploités par de nombreux organismes vivants, dont l'ensemble constitue une biocénose. Celle-ci est plus ou moins complexe selon le type de rivière, l'endroit dans la rivière et la qualité de l'eau (Aquadôle, 2021a).

Du point de vue fonctionnel, on peut distinguer fondamentalement 3 catégories d'organismes : les producteurs, les consommateurs et les décomposeurs :

- Les principaux **organismes producteurs** sont les végétaux photosynthétiques : grâce à l'énergie apportée par la lumière, ces organismes assimilent le CO_2 et les nutriments présents dans l'eau et produisent de la matière organique vivante (végétale principalement). Ces végétaux constituent une source (interne) continue de matière organique dans le milieu (la matière organique autochtone). L'assimilation du CO_2 par les producteurs s'accompagne d'une production d'oxygène, qui joue un rôle essentiel pour l'équilibre de la concentration en oxygène dans le milieu aquatique
- Les **organismes consommateurs** se nourrissent de matière organique vivante ou morte. Cette matière organique est soit la matière organique produite dans le milieu, soit la matière organique provenant des apports externes. Ces organismes sont appelés hétérotrophes, car ils assimilent de la matière organique fabriquée par d'autres. La mortalité et les excréments de ces consommateurs constituent également une source « interne » de matière organique morte dans le milieu
- Les **décomposeurs** dégradent les matières organiques mortes en éléments minéraux simples (CO_2 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , ...), assurant ainsi le recyclage des éléments minéraux. Ces organismes (essentiellement des bactéries et des champignons microscopiques) sont également des organismes hétérotrophes

Le processus de production primaire s'accompagne d'une consommation de CO_2 et d'une libération d'oxygène dans le milieu. Le processus de dégradation de la matière organique en éléments minéraux s'accompagne d'une consommation d'oxygène (oxydation) et d'une production de CO_2 . De plus, tous les organismes vivants respirent pour assurer leurs besoins métaboliques, c'est-à-dire consomment de l'oxygène et produisent du CO_2 . L'importance de ces processus dépend des biomasses et de leur activité, elles-mêmes largement dépendantes des variables physico-chimiques (lumière, température, nutriments, matières organiques, ...).

Plusieurs processus biologiques conditionnent donc directement l'évolution de la qualité de l'eau, en influençant de manière significative notamment les concentrations en ammonium, en nitrates, en phosphates, en matières organiques (classiquement mesurées par la demande chimique en oxygène DCO ou la demande biologique en oxygène DBO_5), et la concentration en oxygène dissous. Tous ces processus constituent les composantes essentielles de ce qu'on peut appeler le pouvoir auto-épurateur des rivières.

Tout rejet polluant est en fait un apport au système aquatique de diverses substances (organiques et/ou inorganiques) qui sont transformées dans le milieu de la même manière que celles qui résultent des apports naturels.

Ainsi, par exemple, un rejet domestique, composé essentiellement de matières organiques (dissoutes et particulaires) en grande partie biodégradables, est transformé par l'écosystème aquatique de la manière suivante :

- La majeure partie des matières organiques particulaires sédimente en aval direct du point de rejet et est décomposée par l'action des bactéries du sédiment (bactéries benthiques)
- La fraction dissoute et la fraction particulaire fine de la matière organique sont transportées vers l'aval par le courant. Elles sont progressivement décomposées par les bactéries hétérotrophes en suspension et les bactéries hétérotrophes du biofilm présent sur le fond²². Une partie de l'azote organique est assimilé par les bactéries, le reste de l'azote organique est libéré sous forme d'ammonium NH_4^+ . Une partie du phosphore organique est assimilé par les bactéries, le reste du phosphore organique est libéré sous forme d'orthophosphates PO_4^{3-} . Une partie du carbone organique est assimilé par les bactéries, le reste est transformé en CO_2 . Cette oxydation s'accompagne d'une consommation d'oxygène
- L'ammonium libéré (NH_4^+) par la dégradation de la matière organique peut être transformé en nitrites (NO_2^-), puis en nitrates (NO_3^-) par des bactéries autotrophes
- Les éléments inorganiques présents dans le rejet ou libérés par la dégradation de la matière organique (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_2 , ...) peuvent être assimilés par les producteurs primaires pour leur croissance, assurant en même temps une production d'oxygène dans le milieu

En même temps, l'ensemble de l'écosystème se modifie :

- Le rejet de matière organique particulaire augmente la teneur des particules en suspension, ce qui diminue la transparence de l'eau et donc la pénétration de la lumière. La photosynthèse est affectée par cette réduction de lumière, donc la croissance des végétaux diminue, ainsi que la production d'oxygène réalisée par les végétaux
- Les biomasses bactériennes augmentent, ainsi que les biomasses d'autres organismes détritivores ou décomposeurs, tels que invertébrés, champignons, ... La consommation d'oxygène augmente parallèlement, ce qui entraîne une diminution de la concentration en oxygène dissous dans le milieu, avec parfois comme conséquence une disparition totale de l'oxygène dissous dans la colonne d'eau, provoquant des mortalités d'organismes

Un autre phénomène peut conduire à des modifications structurelles et fonctionnelles de l'écosystème, c'est l'**eutrophisation**. Elle résulte de la présence excessive de nutriments dans le milieu, en particulier d'azote et de phosphore. Cette situation entraîne une augmentation anormalement élevée de la production primaire, donc une production « interne » de matière organique trop importante, qui finit par agir sur le système comme une source de pollution organique, entraînant des dégradations significatives de la qualité de l'eau.

Le processus de dégradation de la matière organique en éléments minéraux s'accompagne d'une consommation d'oxygène (oxydation) et d'une production de CO_2 . Lorsque des quantités importantes de rejets organiques arrivent au milieu récepteur, le processus de dégradation de la matière organique en conditions aérobies peut être modifié, et les processus anaérobies prennent le relai. D'autres cas dans lesquels ces processus se rencontrent sont par exemple des conditions de faibles débits et de

²² En fait, les processus de dégradation et de décomposition des matières organiques sont plus complexes. Ils impliquent entre autres l'action d'animaux détritivores, qui contribuent à la fragmentation de la matière organique particulaire grossière en matière organique particulaire fine. De plus, la matière organique dissoute de poids moléculaire élevé est hydrolysée en molécules plus petites par des exo-enzymes produites par les bactéries, avant d'être assimilée par ces bactéries

températures importantes. Cette absence d'oxygène dans la colonne d'eau affecte naturellement la dégradation de la matière organique. Celle-ci est alors réalisée par d'autres bactéries (bactéries anaérobiques) qui oxydent la matière organique à l'aide d'autres oxydants que l'oxygène (nitrates NO_3^- , sulfates SO_4^- , ...). En particulier, lorsque les bactéries utilisent les nitrates comme oxydants, ceux-ci sont décomposés d'une part en oxygène (pour assurer la décomposition) et d'autre part, en azote gazeux N_2 qui peut passer à l'atmosphère par échange gazeux. Cette dénitrification des rivières peut avoir lieu lorsque la colonne d'eau est totalement anaérobique, mais aussi dans les sédiments anaérobiques d'une rivière relativement bien oxygénée. Elle dépend alors essentiellement de la proportion de matière organique présente dans les sédiments. La désoxygénation de la colonne d'eau a pour conséquence, entre autres, une mortalité des organismes aquatiques dont la vie dépend du taux d'oxygénation.

2.1.2 Structure du modèle « pression-impact »

2.1.2.1 Introduction

La représentation du fonctionnement de l'écosystème aquatique et de l'évolution de la qualité de l'eau requiert la description de nombreux processus liés (i) aux apports et rejets dans le réseau hydrographique, (ii) à la biologie (production primaire, consommation, dégradation de la matière organique, production/consommation d'oxygène), (iii) à l'hydrologique et l'hydrodynamique (débits, vitesses, hauteurs d'eau), (iv) aux phénomènes thermiques (température de l'eau, échauffement) et (v) aux matières et suspension et micropolluants. Pegase s'appuie sur une représentation détaillée de la dynamique du système, avec le calcul explicite de l'évolution des différentes biomasses. La structure du modèle est telle que la plupart des paramètres ont une signification physique ou biologique (par exemple taux maximal de croissance) et peuvent donc être calibrés séparément par des mesures expérimentales ciblées. Compte tenu des processus à représenter, le modèle est structuré comme une suite de quatre sous-modèles, dont les fonctions sont les suivantes :

- Le sous-modèle « apports et rejets » qui calcule les apports et rejets en tout point du réseau hydrographique
- Le sous-modèle « hydrologique et hydrodynamique » qui calcule le débit et les autres paramètres hydrodynamiques (vitesse, hauteurs d'eau, ...) en tous les points du réseau des rivières, et à tout moment (évaluation journalière au minimum) à partir des caractéristiques morphométriques des rivières (pentes, largeurs, barrages, ...) et des débits mesurés en une ou plusieurs stations de mesure
- Le sous-modèle « thermique » qui calcule la température de l'eau dans les divers tronçons. Il utilise comme donnée d'entrée la température naturelle et les valeurs des différents rejets thermiques
- Le sous-modèle « biologique », qui calcule :
 - À partir de la lumière (irradiance en surface) comme principale donnée d'entrée, le développement des biomasses planctoniques
 - Le développement des biomasses bactériennes
 - Le bilan de la matière organique (apports par les sols, les rejets domestiques, les rejets industriels et production interne par l'écosystème)
 - Les flux de nutriments
 - Le bilan en oxygène (production par les végétaux, consommation par les respirations, réaération à travers la surface)

- Le sous-modèle « Matières en suspension et micropolluants » qui calcule explicitement les concentrations en MES, sédiments et micropolluants, les phénomènes d'adsorption et désorption des micropolluants sur les matières en suspension et les sédiments de fond, ... Ce sous-modèle est décrit de manière exhaustive au Chapitre 3.

Nous décrirons les sous-modèles « apports / rejets », « biologique » et « hydrologique ». Le sous-modèle thermique n'est pas directement impliqué dans les travaux de cette thèse. Les éléments descriptifs de ce sous-modèle sont disponibles dans la référence suivante (Aquapôle, 2021b).

2.1.2.2 Le sous-modèle « apports et rejets »

La simulation de la qualité de l'eau nécessite entre autres la caractérisation des apports et des rejets qui y aboutissent. Un inventaire exhaustif de ceux-ci est quasi impossible à l'échelle d'un BV de plusieurs centaines de kilomètres carrés, mais il doit toutefois être aussi complet que possible, et reprendre également l'effet des actions d'épuration. Ces apports et rejets doivent être décrits selon une méthodologie rigoureuse, reproductible et transposable. Les variables intervenant de manière prioritaire dans l'élaboration d'une stratégie de prévention et d'épuration à l'échelle du BV sont pris en considération : matières carbonées, azotées, phosphorées, micropolluants, substances émergentes, ...

Les rejets et apports sont d'abord caractérisés en fonction de leur représentation géographique. Différentes classes de rejets sont définies :

- Les apports et rejets ponctuels : ce sont les apports et les rejets isolés, émis en des points précis et identifiables par des coordonnées géographiques
- Les apports et rejets dispersés : ce sont les apports et rejets émis en des points précis, mais dont la distribution spatiale est telle qu'elle ne permet pas la localisation individuelle précise des points d'émission
- Les apports et rejets diffus : ce sont les apports auxquels sont attachés, par nature, des surfaces contributives (lessivage des sols)

Les apports et rejets sont donc classifiés de la manière suivante (Figure 2-1 et Figure 2-2) :

- Apports et rejets industriels, de type ponctuel : ils comprennent tous les apports et rejets industriels dont la charge et la localisation sont connues (que ce soit via les procédures d'autorisation, de redevance ou autres). Dans cette catégorie sont également repris les rejets provenant des élevages intensifs lorsqu'ils sont soumis à autorisation de rejet
- Apports et rejets domestiques collectés et égouttés, de type ponctuel : ils comprennent les charges domestiques et assimilées (c'est-à-dire les charges des collectivités, petites industries, artisanat, commerce, ...) non soumises à autorisation de rejet et qui sont collectées par un réseau d'assainissement. La population concernée peut être classée en différentes catégories (par exemple, une population résidente, une population « hors domicile » (bureaux, ...), une population touristique, la population des hôpitaux, ...) et peut donc varier au cours de l'année
- Rejets en sortie des stations d'épuration collectives (rejets de type ponctuel), rejetés par les stations d'épuration après traitement de la charge d'entrée (en provenance de rejets domestiques et/ou industriels). Ces rejets des stations d'épuration collective sont calculés en fonction des charges en entrée de station et des caractéristiques des stations
- Apports et rejets domestiques non rejetés en égout (non raccordés et/ou non collectés (pertes)), de type dispersé : ils sont calculés en fonction des charges urbaines totales et des taux de raccordement et de collecte
- Apports et rejets directs d'élevage, de type dispersé : rejets accidentels « directs » (cuves de stockage, ...)
- Apports provenant du lessivage des sols, de type diffus : ces apports varient avec le type et l'occupation du sol, ainsi que les conditions hydrométéorologiques (débits spécifiques)

REJETS PONCTUELS

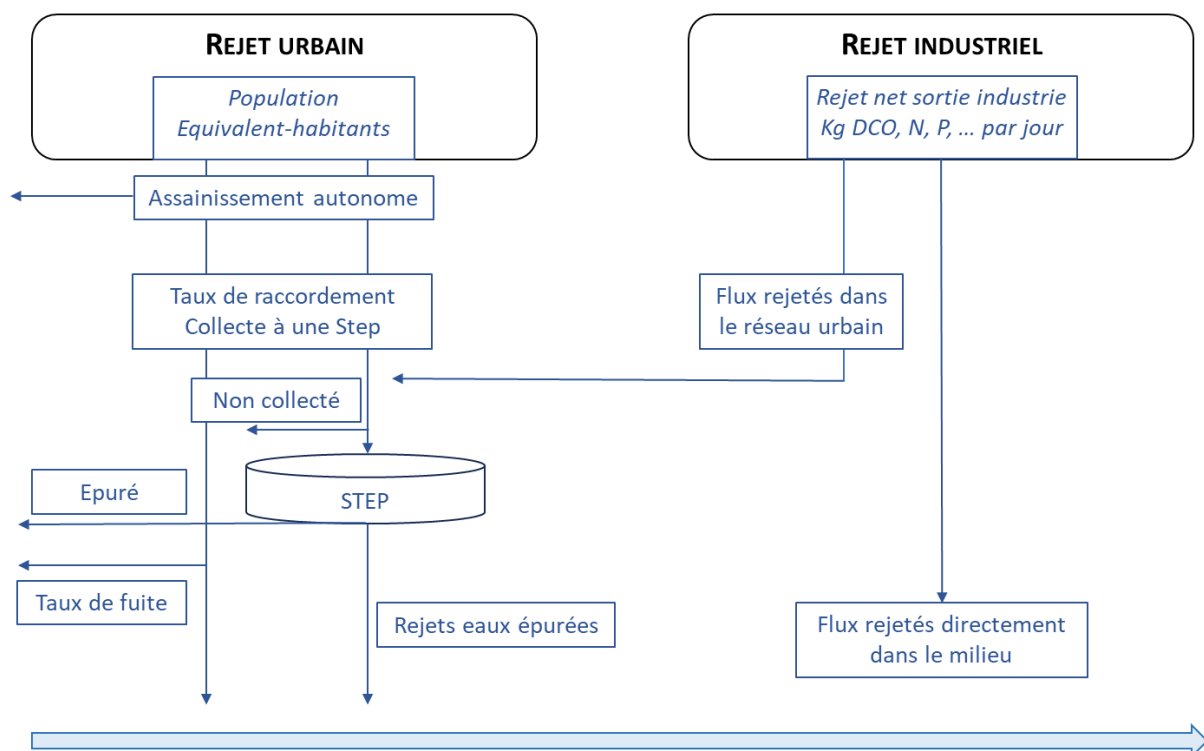


Figure 2-1 : Organigramme de la représentation des rejets ponctuels

APPORTS DIFFUS

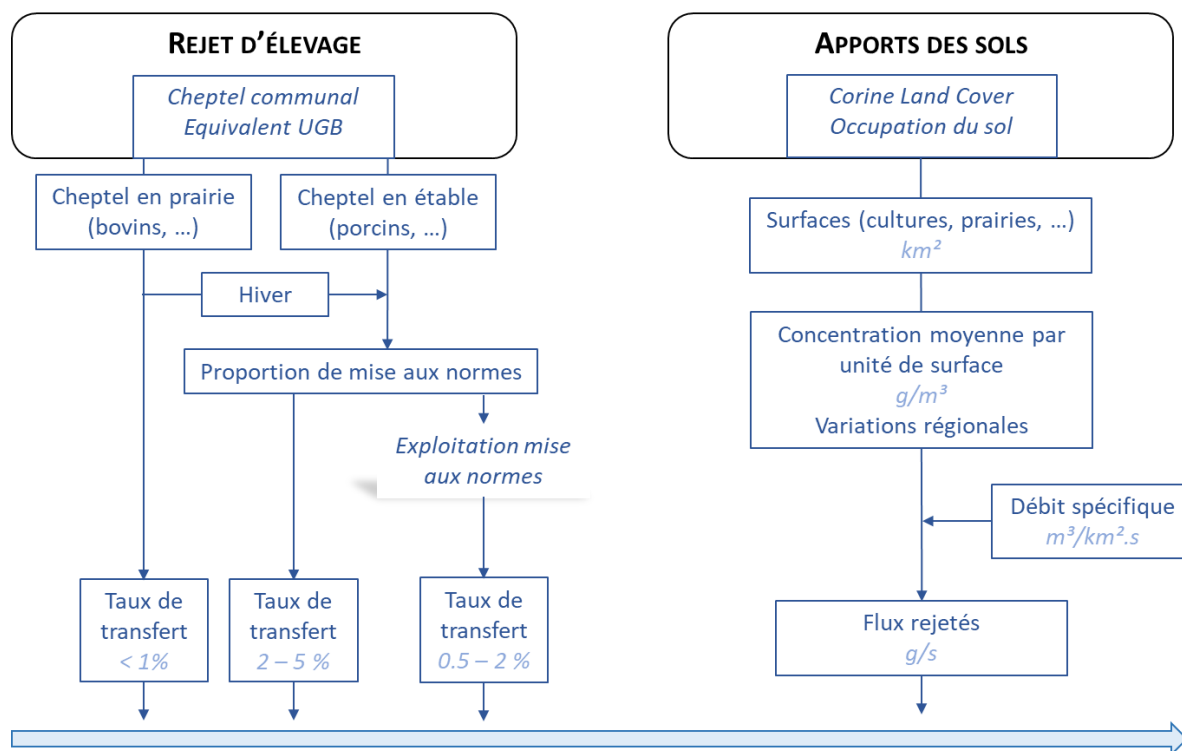


Figure 2-2 : Organigramme de la représentation des apports diffus

Classiquement, les apports et rejets sont exprimés en charges de carbone, d'azote, de phosphore, de micropolluants, ... Toutefois, l'existence des processus de sédimentation et d'autoépuration impose de subdiviser chacun de ces compartiments en plusieurs sous-compartiments. Cette division doit tenir compte des différences de comportement physique (en particulier vis-à-vis de la sédimentation), chimique et biologique (biodégradabilité²³).

Pour obtenir une représentation suffisamment fine, les 16 sous-compartiments suivants sont pris en compte dans le modèle « pression-impact » pour les variables carbonées, azotées et phosphorées :

- 6 se rapportent à la charge en carbone organique :
 - Dissous rapidement dégradable
 - Dissous lentement dégradable
 - Dissous non dégradable
 - Particulaire rapidement dégradable
 - Particulaire lentement dégradable
 - Particulaire non dégradable
- 3 à l'azote organique :
 - Dissous dégradable
 - Dissous non dégradable
 - Particulaire dégradable

²³ Par composé « non dégradable », il faut entendre « non dégradable à court ou à moyen terme », c'est-à-dire n'étant pas significativement dégradé, dans le milieu aquatique, après des temps de l'ordre de quelques jours à quelques dizaines de jours

- 3 à l'azote minéral :
 - Nitrates
 - Nitrites
 - Ammonium
- 2 au phosphore organique :
 - Dissous dégradable
 - Particulaire dégradable
- 2 au phosphore minéral :
 - Orthophosphates dissous
 - Orthophosphates adsorbés sur les matières en suspension

La caractérisation des rejets doit donc être prise en compte sur leur répartition dans les 16 sous-compartiments susmentionnés.

Dans le cadre de cette thèse, à ces variables, s'ajoutent les matières en suspension et les micropolluants (métaux lourds, ...).

2.1.2.3 Le sous-modèle écologique et qualité de l'eau

Il semble nécessaire de décrire un certain nombre de processus calculés par le modèle, sans pour autant être exhaustif. Nous nous concentrerons sur les processus qui sont en interaction avec les problématiques abordées dans les articles présentés dans ce travail (en lien avec le transport, la dilution et les métaux lourds). Les autres processus sont décrits aux références suivantes (Aquapôle, 2021b; Everbecq et al., 2022).

Les variables calculées par le modèle pour représenter l'état de l'écosystème aquatique et l'état de la qualité de l'eau sont décrites ci-dessous. Pour chaque variable, les apports et les processus d'élimination (en dehors du transport vers l'aval) sont détaillés.

La matière organique

La matière organique est divisée suivant (i) ses caractéristiques physiques (sédimentable ou non), (ii) ses caractéristiques chimiques (carbone, azote, phosphore) et (iii) ses caractéristiques biologiques (dégradabilité).

Le carbone organique particulaire rapidement dégradable

- *Les apports proviennent :*
 - D'apports externes (apports des sols et rejets : données d'entrée)
 - De productions internes, qui résultent des mortalités et excréments des diverses biomasses présentes dans le milieu
- *Les processus d'élimination sont :*
 - Les dégradations par les bactéries planctoniques hétérotrophes et les bactéries du biofilm. Cette dégradation produit du CO₂ dissous et entraîne une consommation d'oxygène
 - La sédimentation (fonction de la vitesse du courant et de la hauteur d'eau), qui provoque une augmentation du stock de carbone particulaire benthique dégradable²⁴

Le carbone organique particulaire lentement dégradable : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique particulaire rapidement dégradable (les dégradations étant réalisées à une vitesse plus lente)

²⁴ Ce stock est dégradé avec des cinétiques du premier ordre tenant compte de la température de l'eau

Le carbone organique particulaire non dégradable : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique particulaire rapidement dégradable (à l'exception du processus de dégradation par les bactéries)

Le carbone organique dissous rapidement dégradable : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique particulaire rapidement dégradable, à l'exception de la sédimentation

Le carbone organique dissous lentement dégradable : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique particulaire lentement dégradable, à l'exception de la sédimentation

Le carbone organique dissous non dégradable : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique particulaire non dégradable, à l'exception de la sédimentation

L'azote organique particulaire : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique particulaire dégradable. La dégradation des composés azotés de la matière organique produit de l'ammonium NH_4^+

L'azote organique dissous dégradable : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique dissous dégradable

L'azote organique dissous non dégradable : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique dissous non dégradable

Le phosphore organique particulaire : mêmes processus d'apports et d'élimination que le carbone organique particulaire dégradable. La dégradation des composés phosphorés de la matière organique entraîne une production d'orthophosphates (PO_4^{3-}) dans le milieu

Le phosphore organique dissous : les processus d'apports et d'élimination sont les mêmes que pour le phosphore organique particulaire, à l'exception de la disparition par sédimentation

Les variables chimiques (minérales)

L'ammonium NH_4^+

- **Les apports sont constitués par :**
 - Les apports des sols et les rejets (données d'entrée)
 - Le produit de la dégradation de l'azote organique dégradable (particulaire et dissous)
 - La dégradation de l'azote organique particulaire présent dans les sédiments de fond, sous l'action des bactéries hétérotrophes benthiques
- **Les processus d'élimination sont :**
 - L'oxydation en nitrites par les bactéries autotrophes planctoniques et les bactéries du biofilm (nitrosomonas). Ce processus produit des nitrites et consomme de l'oxygène
 - La consommation (assimilation) par les bactéries hétérotrophes planctoniques
 - La consommation (assimilation) par les biomasses végétales phytoplanctonique et benthique

Les nitrites NO_2^-

- **Les apports sont constitués par :**
 - Les apports des sols et les rejets (données d'entrée)
 - Le produit de l'oxydation de l'ammonium par les bactéries autotrophes du type nitrosomonas
- **Les processus d'élimination sont :**
 - L'oxydation en nitrates par les bactéries autotrophes planctoniques et les bactéries du biofilm (du type nitrobacter). Ce processus produit des nitrates et consomme de l'oxygène

Les nitrates NO_3^-

- *Les apports sont constitués par :*
 - Les apports des sols et les rejets (données d'entrée)
 - Le produit de l'oxydation des nitrites par les bactéries autotrophes planctoniques et du biofilm (de type nitrobacter)
- *Les processus d'élimination sont :*
 - La consommation (assimilation) par les biomasses végétales phytoplanctonique et benthique
 - La dénitrification dans les sédiments ou la colonne d'eau lorsqu'on se retrouve en conditions anaérobiques

Les orthophosphates PO_4^{3-}

- *Les apports sont constitués par :*
 - Les apports des sols et les rejets (données d'entrée)
 - La dégradation du phosphore organique (particulaire et dissous) par les bactéries hétérotrophes planctoniques et les bactéries du biofilm
 - La dégradation du phosphore organique particulaire présent dans les sédiments de fond, sous l'action des bactéries hétérotrophes benthiques
- *Les processus d'élimination sont :*
 - La consommation (assimilation) par les bactéries planctoniques (hétérotrophes et autotrophes)
 - La consommation (assimilation) par les biomasses végétales planctoniques et benthiques
 - L'adsorption sur les sédiments du fond de la rivière
 - L'adsorption sur des particules solides en suspension et formation de complexes insolubles, qui sédimentent (en fonction de la vitesse du courant)

La silice SiO_2 : la silice est utilisée par certaines algues (les diatomées) pour former une sorte de « carapace » aux cellules. Dans certaines conditions, elle peut se révéler limitante pour la croissance des algues. Il est donc nécessaire d'en tenir explicitement compte :

- *Les apports sont constitués par* les apports des sols
- *Les processus d'élimination sont* la consommation (assimilation) par les algues (diatomées)

Les micropolluants

- *Les apports sont constitués par :*
 - Les apports des sols et les rejets (données d'entrée)
- *Les processus d'élimination sont :*
 - La dégradation éventuelle des micropolluants organiques (actuellement, cinétique du premier ordre)
 - L'adsorption sur des particules solides en suspension et sédimentation (en fonction de la vitesse du courant)
 - L'adsorption sur les sédiments du fond de la rivière
 - Éventuellement, la photodissociation des micropolluants présents dans la phase liquide
 - Éventuellement, la volatilisation des micropolluants présents dans la phase liquide vers l'atmosphère
 - Éventuellement, la désintégration radioactive des micropolluants présents dans la phase liquide

La **transparence** de l'eau : la valeur du coefficient d'extinction (m^{-1}) est calculée comme la somme de 4 contributions :

- Une contribution des matières minérales en suspension (représentée actuellement par un sous-modèle statistique)
- Une contribution des matières organiques particulières en suspension
- Une contribution du phytoplancton
- Une contribution des végétaux benthiques

La **concentration en oxygène dissous**

- *Les processus de production d'oxygène dissous dans le milieu sont :*
 - La production d'oxygène par la biomasse végétale planctonique et benthique
- *Les processus de consommation d'oxygène dissous dans le milieu sont :*
 - La consommation par respiration des biomasses phytoplanctoniques
 - La consommation par les bactéries autotrophes planctoniques
 - La consommation par les bactéries hétérotrophes planctoniques
 - La consommation par l'activité du biofilm
- *La concentration en oxygène dissous dans le milieu résulte alors :*
 - De la solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau, qui s'exprime par une concentration « de saturation », dépendant de la température
 - De l'ensemble des flux de production et de consommation
 - D'un flux d'échange à travers la surface (« réaération »). Ce flux dépend de l'écart entre la concentration en oxygène dissous et la concentration de saturation, ainsi que de la vitesse du courant et de la profondeur de la rivière. L'oxygène est transféré de l'atmosphère à la rivière si la concentration en oxygène est inférieure à la saturation et inversement. Une réaération supplémentaire due aux barrages et éventuellement à la navigation, est également incluse dans le modèle

Les processus anaérobiques

Les processus anaérobiques dans la **colonne d'eau** sont pris en compte de la manière suivante :

- Si la concentration en oxygène tombe au voisinage de zéro (conditions anaérobiques), la dégradation de la matière organique se fait d'abord en utilisant les nitrates comme oxydants. Ceci a comme conséquence que :
 - Le rendement de croissance des bactéries (et donc leur croissance même) diminue de 30 à 20 %
 - Le processus de nitrification (transformation de l'ammonium en nitrates) s'arrête
 - La concentration en nitrates dans la colonne d'eau diminue en fonction de la demande d'oxydants pour assurer la dégradation de la matière organique
- Si la concentration en nitrates tombe également aux alentours de zéro, alors :
 - Le processus de dégradation continue en utilisant d'autres oxydants non calculés explicitement par le modèle (sulfates, ...), ceux-ci étant généralement présents en quantités suffisantes pour ne pas être limitants
 - Le rendement de croissance des bactéries diminue encore pour atteindre des valeurs de l'ordre de 10 %

Les concentrations dans la colonne d'eau de chacun des constituants sont calculées en combinant les processus suivants :

- Le transport par le courant (calculé par le modèle)
- Les apports et les effets de dilution éventuels par les affluents (calculés par le modèle)
- Les apports par les sols (calculés par le modèle) et l'ensemble des rejets (données d'entrée)
- Les processus internes de production et de disparition (calculés par le modèle)
- Les échanges éventuels avec l'atmosphère (calculés par le modèle)

2.1.2.4 Le sous-modèle hydrologique

La modélisation des débits et la description du transport est réalisée à partir de mesures effectuées aux stations de mesures hydrométriques ou à partir de catalogues de débits caractéristiques.

A partir des mesures, les débits des rivières peuvent être calculés à l'aide des surfaces des bassins hydrographiques, affectées de corrections tenant compte des différences de pluviosité (variable avec l'altitude) et des caractéristiques propres des bassins.

Les calculs permettent en général d'obtenir des valeurs très proches des valeurs mesurées, à condition de respecter deux règles simples :

- Les évaluations doivent porter sur des temps caractéristiques supérieurs ou égaux aux temps caractéristiques de transit de l'eau dans le bassin versant considéré
- Les débits doivent être corrigés pour tenir compte des prélèvements nets ou des importations et exportations nettes entre les divers bassins versants

Le sous-modèle hydrologique prend en compte les valeurs de débits mesurées à une station définie, mais aussi des valeurs de débits prélevés ou restitués, de manière ponctuelle (prise d'eau) ou linéaire (par exemple pour prendre en compte des infiltrations en zone karstique). En ce qui concerne plus spécifiquement les canaux, un débit doit être injecté à l'affluence (ou source) ainsi qu'une largeur et une hauteur fixe sur tout (ou partie de) son tronçon.

Pour des situations hydrologiques quasi-stationnaires, les relations entre les caractéristiques géométriques de la rivière (pente, rugosité, ...) et les variables hydrodynamiques caractérisant l'écoulement (hauteur, section, vitesse, ...) peuvent s'exprimer de manière relativement simple par la formulation classique de Manning (Ancey, 2022). La largeur des rivières, si elle n'est pas connue, est estimée de manière statistique en fonction du bassin versant de la rivière.

Dans le cas des voies d'eau navigables dont les plans d'eau sont artificiellement maintenus, le calcul des variables hydrodynamiques se fait à partir d'un calcul complet de la ligne d'eau, les données de base étant les caractéristiques géométriques du fond et des berges, ainsi que les caractéristiques des barrages-écluses. Dans ce cas, les caractéristiques des barrages sont injectées de la même manière que les largeurs des tronçons de rivières.

La connaissance des débits, des largeurs et des pentes permet de calculer, en tout point du réseau hydrographique, et pour chaque jour de simulation, la vitesse et la hauteur moyenne de l'écoulement et d'obtenir le temps de transfert des masses d'eau entre deux points quelconques.

2.2. Caractérisation de la dégradation de la matière organique, du transport et de la dilution par une approche de modélisation

Aline Grard, Etienne Everbecq, Pol Magermans, Jean-François Delière

Laboratoire PeGIRE, Aquapôle, Département de Biologie, Ecologie et Evolution, Faculté des Sciences,
Université de Liège, Liège, Belgique

Basé sur l'article « *Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters due to a Scheldt
Accidental Release (Sugar Industry)* ». publié dans *Hydrology* 2021, 8, 175.

<https://doi.org/10.3390/hydrology8040175>

Introduction à l'article « Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry) »

Dans le cadre de cet article, les processus de transport, de dilution et de dégradation sont validés sur le cas spécifique d'un rejet fortement instationnaire de type rejet accidentel, à l'emprise spatiale et temporelle, respectivement, de plusieurs dizaines de kilomètres carrés (District International de l'Escaut, 20 020 km²) et au pas de temps horaire. Il s'agit d'un prérequis essentiel pour le développement du sous-modèle de calcul de micropolluants et de matières en suspension-sédiments (décrit au Chapitre 3) qui nécessite une phase de calibration extensive relative aux processus impliqués et aux paramètres caractéristiques.

L'étude décrite dans cet article porte sur l'accident industriel de la sucrerie Tereos qui s'est produit la nuit du 9 au 10 avril 2020. Des effluents chargés en matières organiques, dont le volume a été estimé à 88 000 m³, se sont déversés dans l'Escaut (rivière transnationale de 350 km de longueur qui s'écoule du Nord de la France vers l'Ouest de la Belgique). Cet accident a entraîné des conséquences dramatiques sur le cours d'eau, jusqu'à 120 km à l'aval de l'accident. Des mortalités importantes de poissons ont été observées et la désoxygénation (concentration en oxygène dissous quasi nulle) a très fortement impacté la qualité physico-chimique de l'Escaut. L'objectif de l'étude a été de comprendre et décrire la dynamique de la pollution et représenter sa propagation tout au long du réseau hydrographique transfrontalier de l'Escaut. Une méthode basée sur les processus de dégradation de la matière organique dans l'écosystème rivière a été adaptée aux conditions instationnaires de ce type de rejet. Il a été démontré que l'accident industriel est, au-delà du doute possible, la cause de la désoxygénation qui s'est produite dans la colonne d'eau. Le but de l'article a été de montrer comment la modélisation de la qualité de l'eau peut aider à comprendre, et donc anticiper, les conséquences d'une pollution accidentelle dans un réseau de rivières.

Article

Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry)

Aline Grard, Etienne Everbecq, Pol Magermans and Jean-François Delière *

FOCUS Research Unit: Freshwater and Oceanic Sciences Unit of Research, PeGIRE Laboratory, Aquapôle Research Center, Department of Biology Ecology and Evolution, Faculty of Sciences, Campus Sart-Tilman, University of Liège, Allée de la Découverte 11, Building B53, Quartier Polytech 1, 4000 Liège, Belgium; a.grard@uliege.be (A.G.); e.everbecq@uliege.be (E.E.); p.magermans@uliege.be (P.M.)

* Correspondence: jfdeliere@uliege.be; Tel.: +32-4-3662353

Abstract: Most anthropogenic pollution can be controlled, such as domestic and industrial releases, loads from agriculture, etc. However, some of them, which are associated to illegal discharges, industrial accidents, etc., are more difficult to forecast. This study was performed on the Tereos sugar industry accident that occurred during the night of 9 April 2020, when 88,000 cubic meters of effluents loaded with organic matter discharged in the Scheldt River (a 350 km long transnational river that flows through Northern France and Western Belgium). The accident had dramatic consequences on the receiving watercourse, over 120 km downstream. Fish mortalities have been observed and severe deoxygenation, reaching zero concentration in dissolved oxygen, have impacted river chemical quality. The objective was to understand and describe the dynamics of the chemical pollution and its propagation along the transboundary hydrographic network of the Scheldt. A method based on the processes of organic matter degradation in the river ecosystem was enhanced. It is demonstrated that the accident is doubtless the cause of the water column deoxygenation. This paper shows how the water quality modelling can help to understand and therefore to prevent the consequences of accidental pollution on a river network.

Keywords: modelling; water quality; sugar industry; industrial accident; pollution

1. Introduction

In 2018, the European Union was the third largest producer of sugar in the world, with production of 19.5 million tons, or around 10.2% of world production. Most of the sugar comes from sugar beets, and most of it comes from Northern Europe. France in particular stands out with nearly 33% of European production in 2018, followed by Germany (22%) and Poland (12%) [1]. The sector is concentrated in seven companies, mostly cooperatives, that produce almost 85% of European sugar. In total, 15 groups process 98% of the sugar in the EU at 106 industrial sites.

Settling ponds are generally used by beet sugar industry to depollute their wastewater between January and August. This long-term method of settling is a solution to the problem of wastewater in this industrial sector, once provided sufficient settling surfaces are available [2].

Tereos is one of the biggest sugar producers in Europe, with 5,330,000 tons of sugar produced in 2017 [3].

During the night of 9 April 2020, a dike of a settling pond was broken in the Tereos sugar refinery in Escaudoeuvres. This accident resulted in the release of about 88,000 m³ of beet-washing wastewater (data from BURGEAP office: Bureau d'études en environnement, France) that is very rich in organic matter, occurring in the town of Thun Saint Martin. This washing water discharge quickly saturated the

aquatic environment. Several rivers were affected (notably the Raperie, the Erclin and then the Scheldt). Severe deoxygenation and fish mortalities were observed in these rivers [4].

The first results indicated that the rivers received a very large amount of organic matter that could seriously damage aquatic life. Later on, from 20 April, significant fish mortalities were discovered in Belgium. The Walloon Region (Belgium) data reported that 50 to 70 tons of fish died (Département Nature et Forêts, SPW: Service Public de Wallonie, Belgium), and around 100 tons including French fish mortality [4].

The "Voix du Nord" published a map (Figure 1) that shows the extent of the pollution over the Transnational Scheldt and cities where fish mortalities were recorded, along with the dates of these surveys. The Transnational Scheldt Basin in Western Europe is shown in the thumbnail.

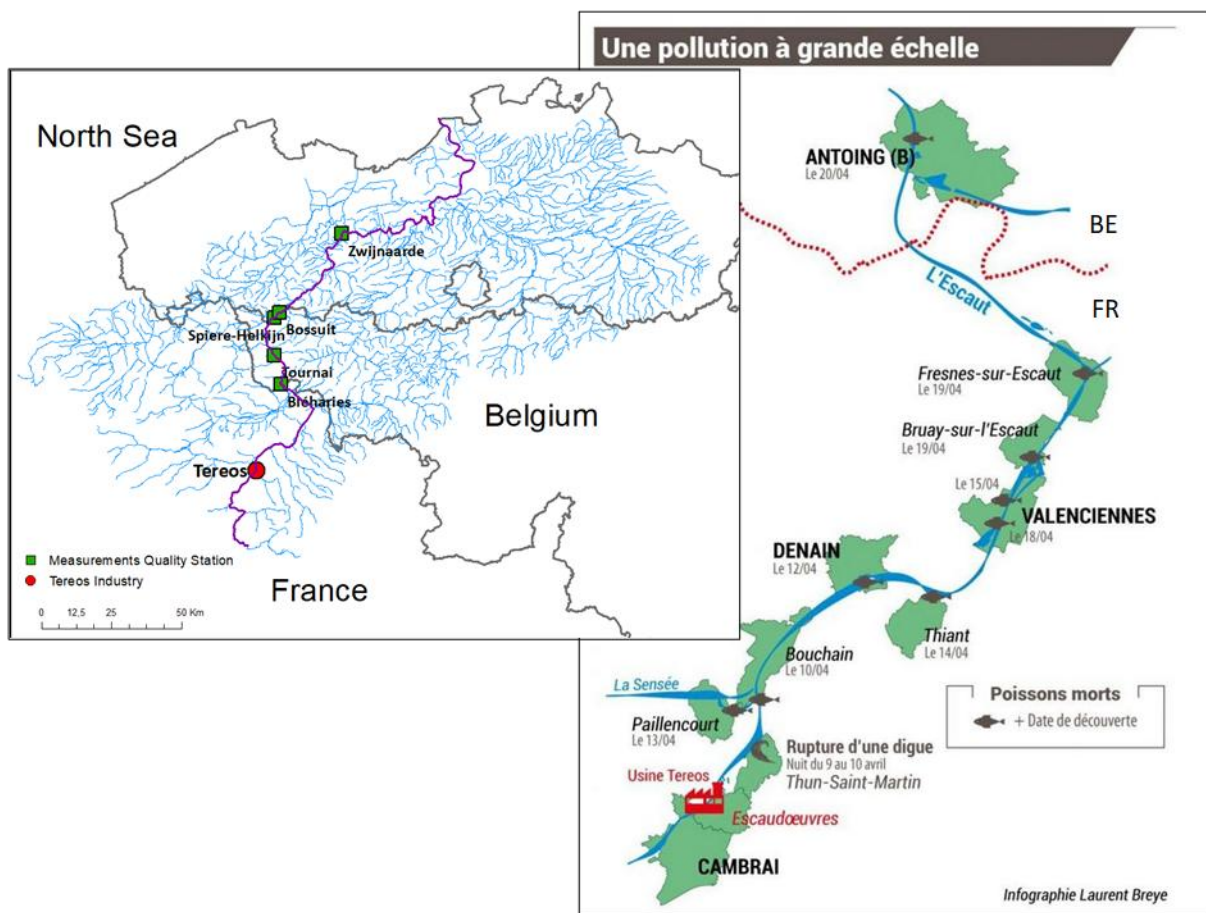


Figure 1. Pollution cartography: The Transnational District of the Scheldt is illustrated by the thumbnail; the Scheldt River is highlighted in purple on the whole basin network (in blue). The red dot is the Tereos industry; the green squares are the quality stations where measurements were carried out. The right map is from the newspaper « La Voix du Nord ».

The local issue spread to neighboring countries because of the transnational basin. This local industrial accident had an effect in several countries (France, Belgium and the Netherlands). This type of accident requires international collaboration between European member states and suitable tools to assess the impact on the aquatic ecosystem.

The main question is whether the Tereos accident could explain the severe deoxygenation observed in the Scheldt. The Pegase model [5–7] has former applications on the Transnational Scheldt [8,9]. It is also used solely by all the administrations implied in this study. Therefore, in order to access data feeding the model and to gain from existing expertise, this model was chosen by the Walloon Region for a scientific study. The VMM (Vlaamse Milieu Maatschappij, Belgium), the DREAL (Direction

Régionale de l'Environnement de l'Aménagement et du Logement, Hauts de France) and the AEAP (Agence de l'Eau Artois-Picardie, France) participated as partners to provide data and follow the study.

The aim of this study is to reproduce the accident and to describe the effects of river pollution. Result analyses may therefore lead the stakeholders to propose measures to be implemented when this type of accident occurs.

2. Materials and Methods

2.1. Data

The sugar campaign of Tereos was carried out from mid-October 2019 until the end of January 2020. The ponds of the industry were then filled with washing water accumulated during this period and slightly diluted by rainwater. During the two months preceding the accident, the suspended solids were settled on the bottom. Aerobic and anaerobic biological processes of self-purification were developed. At the time of the accident, the water should not have been released into the environment.

The BURGEAP office—commissioned by Tereos after the accident—estimated the accidental discharge to a volume of 88,000 m³ of beet-washing water that flooded an area of 240,000 m². The discharge first reached the Erclin River. It went upstream in the neighboring rivers around the Scheldt, due to very low slopes and to flush effect of very high volumes released in a short time.

Data measurements (from Tereos, transmitted by the DREAL to Walloon Region on 6 August 2020) related to the accident itself were carried out on 10 April at 10 a.m. in the remaining pond water. These measurements showed that the wastewater had concentrations in COD (Chemical Oxygen Demand) of 6330 mgO₂/L, suspended solids of 342 mg/L and total nitrogen of 42.7 mgN/L. The measurements carried out on 12 May showed total phosphorus of 2.87 mgP/L and COD concentrations of 3975 mgO₂/L.

The concentrations measured in the pond by the office mandated by Tereos are presented in Table 1.

Table 1. Quality measurements carried out in the settling pond on 10 April at around 10 a.m. (from Tereos), except total phosphorus * realized on 12 May.

Parameters	Concentrations	
Suspended Matters	342	mg/L
COD	6330	mgO ₂ /L
pH	7.1	
Kjeldahl Nitrogen	42.7	mgN/L
Total Nitrogen	42.7	mg/L
Nitrates	< 0.22	mgN-NO ₃ /L
Nitrites	< 0.22	mgN-NO ₂ /L
Ammonium	25	mgN-NH ₄ /L
Mercury	< 0.20	µg/L
Total Phosphorus*	2.87	mg/L

Campaigns for data measurements were also carried out in rivers after the accident. They showed that the release lasted 30 h. The COD concentrations in the Raperie River, which received the unexpected industrial wastewater, were 7399 mgO₂/L on 10 April. Figure 2a shows the evolution of the COD river concentration during April. Figure 2b shows the dissolved oxygen concentrations during April. The dissolved oxygen collapsed to 1.23 mg/L on 10 April, preventing the survival of any aquatic organism. Note that a second discharge was observed on 14 and 15 April.

Before the breakage of the dike of the Tereos sugar industry in Escaudoevres, the volume of stored water in the settling pond was 108,000 m³. Following the breakage of the pond occurring on 9 April 2020, around 88,000 m³ of beet-washing water was discharged into the Raperie watercourse, which flows into the Erclin, near its confluence with the Scheldt. The volume was released in about thirty hours.

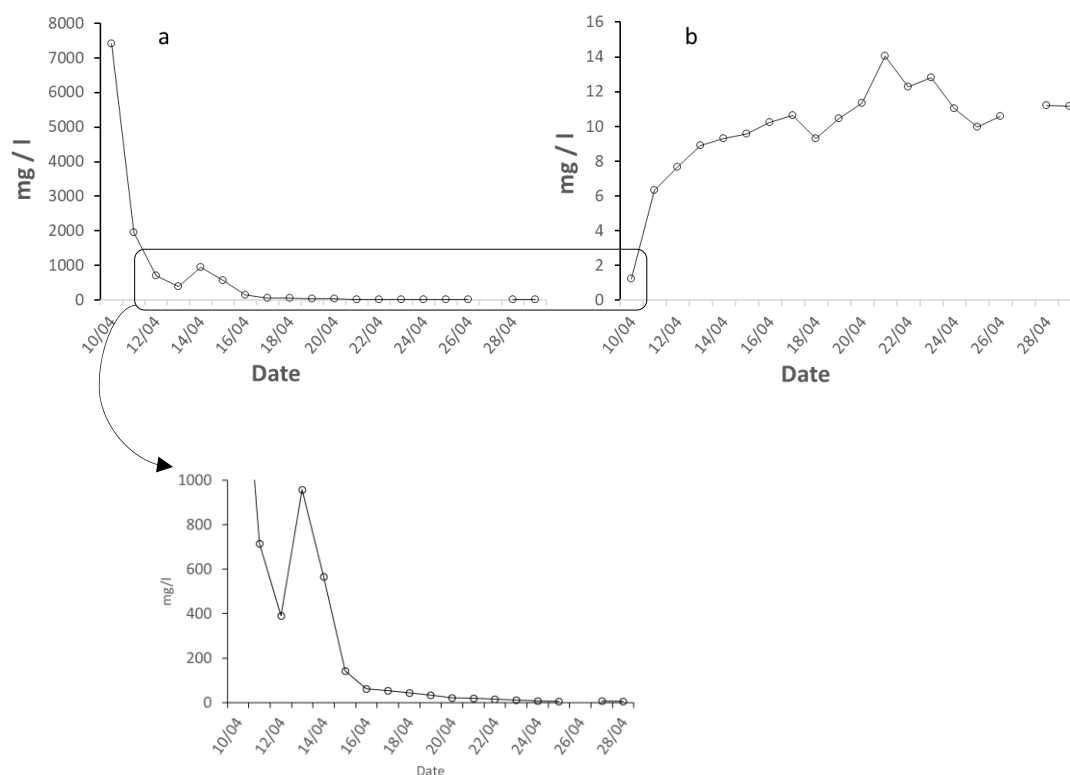


Figure 2. COD (a) and dissolved oxygen (b) concentrations in the Raperie River between 10 April and 29 April. The amount of COD reaching the Erclin and afterwards the Scheldt is enormous: 564 tons in 30 h, which means about 4 million equivalent-inhabitants (EI), (Supplementary Material Figure S1: Non-stationary flows and cumulated release of COD discharged from the Tereos settling pond in the Erclin). The quantities of nitrogen (3805 kg of N, equal to 300,000 EI) and phosphorus (256 kg of P, equal to 200,000 EI) are significantly lower.

The flows were automatically measured (every quarter-hour) on the Scheldt at the Iwuy lock by the DREAL showed a sudden rise on 10 April at 10 a.m. as a consequence of the 88,000 m³ released in 30 h (Figure 3). The flow increased from 4.21 m³/s on 9 April at 11:45 p.m. to 6.13 m³/s on 10 April at 1 a.m. The flow at Iwuy decreased in a linear way from 10 April at 1 a.m. and recovered regular values during 11 April.

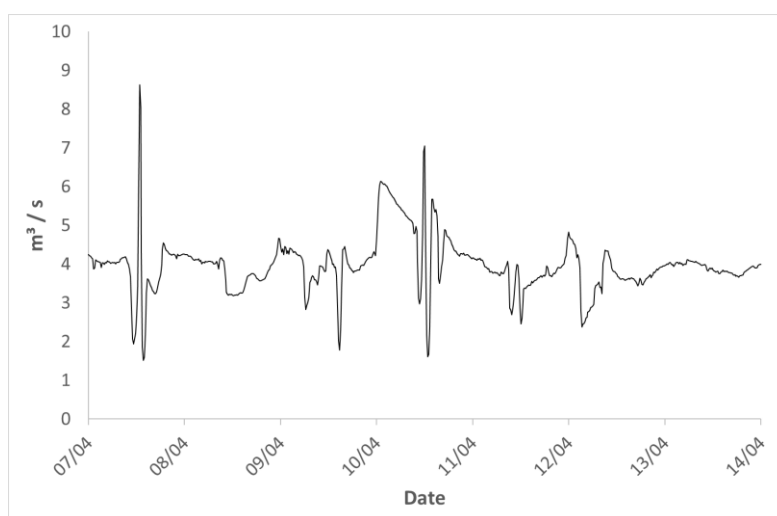


Figure 3. Flows measured at the Iwuy lock in April 2020 on the Scheldt.

Sugar industries using beets for their sugar production have to treat their industrial wastewater before discharging it into the rivers. The objective is to minimize the impact of a massive pollutant discharge produced over a short period of time. The sugar campaign, oscillating between 80 and 100 days, starting in September, takes place at a time of the year when the rivers are still relatively close to low flows. It is therefore important to store wastewater [1]. The release into the environment can be carried out over a very long period, sometimes over the twelve months of the year. A natural improvement in the quality of wastewater occurs under self-purification. This phenomenon results in a sharp decrease in oxidizable matters.

Many authors report that water pollution increases throughout the sugar season and ends up reaching COD of 6500 mg/L [10]. Other literature describes values for sugar beet industry in COD about 3000 to 7000 mg/L [1,11], with maximum of 18000 mg/L [12]. The settling wastewater is mainly composed of COD (slowly degradable organic carbon estimated at 60%), typical of the sugar industry [12].

A study from the Artois-Picardie Agency (studies of J.C. Noël, 1970–1971, Supplementary Material Figure S2: Settling wastewater time evolution in COD and BOD) demonstrated that, at the beginning of April, the COD concentrations in the settling ponds are still very high, close to their maximum values as the natural self-purification process in storage water has not started yet. It is only from May, with the rise of temperatures, that self-purification begins, resulting in rapid COD concentrations decrease. In August, before the next campaign, the concentrations fall to values compatible with their discharge into surface water.

Settling wastewater is mainly composed of COD, with a COD:BOD (Biological Oxygen Demand) ratio of about 65% (Supplementary Material Figure S3: Settling wastewater evolution with weeks (7 months during post-campaign) [13]. The COD concentrations are still very high 3 months after the end of the harvesting period (12th week). Dissolved oxygen is absent until the 28th week. These experiences indicate that mechanical aeration is helpful in deep pond treatment of sugar beet wastewaters, due to both oxygen addition and mixing.

2.2. Method

This paper is focused on the development and the use of a method describing the POMD method (processes of organic matter degradation). This method gets information and structured data from the operational model used by the administrations (complete river network, hydrodynamics, etc.).

2.2.1. Mathematical Representation

For the last 20 years, the development of dynamical mechanistic models of pollutant transport and water quality assessment in the drainage network river systems has been extensive [14–17]. However, most of the existing models do not meet all the requirements of the WFD (Water Framework Directive 2000/60/EC) [18].

The main processes involving organic matter in a river ecosystem are represented in the POMD method. This method is applied to the entire and spatially discretized hydrographic networks of the Scheldt District.

The following 2D advection/dispersion equation describes and resolves the fate of the concentration $C(x,t)$ of organic matter (considering non-stationary source terms) at any point of the river:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial \left(K \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)}{\partial x} = \sum \frac{R_i}{A_i} \cdot \delta(x - x_i) + \sum \frac{D_k \cdot C_k}{A_k} \cdot \delta(x - x_k) + P - D$$

The equation contains the following:

- A term of advection $u \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$ describing the transportation of the pollutant along the river;
- A term of longitudinal dispersion $\frac{\partial \left(K \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right)}{\partial x}$ describing the “mixing” of pollutants in the river (it is constituted by “true turbulence” and the additional term of “shearing diffusion”);
- A term of injection of upstream supplies and releases $\sum \frac{R_i}{A_i} \cdot \delta(x - x_i)$ in discrete points;
- A term describing the load brought by the upstream tributaries $\sum \frac{D_k \cdot C_k}{A_k} \cdot \delta(x - x_k)$, and a term composed of internal production P and disappearances D .

Where:

- $\frac{\partial C}{\partial t}$ is the evolution of the concentration C (g/m³) in water with time (s)
- u is the velocity of the stream (m/s)
- $\frac{\partial C}{\partial x}$ is the spatial evolution (m) of the concentration C (g/m³) in water
- K is the hydrodynamic dispersion coefficient (m²/s)
- R_i is the release (g/s) in the river
- A_i is the right section of the river (m²) at the release point
- x is the distance (m) from the river source
- x_i is the distance (m) from the river source of the release point
- x_k is the distance (m) from the river source of the tributary k
- D_k is the flow (m³/s) of the tributary k
- C_k is the concentration (g/m³) of the tributary k
- A_k is the right section (m²) at the confluence with the tributary k
- P is the productions (g.m⁻³.s⁻¹)
- D is the disappearances (g.m⁻³.s⁻¹)

The Figure 4 shows the processes of organic matter degradation as implemented in this paper. The dissolved organic matter and the fine particulate organic matter are transported downstream by the flow. They are progressively decomposed by the suspended heterotrophic bacteria and the biofilm present on the bottom. Part of the organic nitrogen is assimilated by the bacteria, and the rest of the organic nitrogen is released as ammonium (NH₄⁺). Part of the organic phosphorus is assimilated by the bacteria, and the rest of the organic phosphorus is released as orthophosphates (PO₄³⁻). Part of the organic carbon is assimilated by bacteria, and the rest is transformed into CO₂. This oxidation is accompanied by the consumption of oxygen.

The ammonium emitted by the degradation of organic matter can be transformed into nitrites (NO₂⁻), and then into nitrates (NO₃⁻) by autotrophic bacteria. The inorganic elements present in the discharge or released by the degradation of organic matter (NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, CO₂...) can be assimilated

by primary producers for their growth, ensuring at the same time oxygen production in the water column.

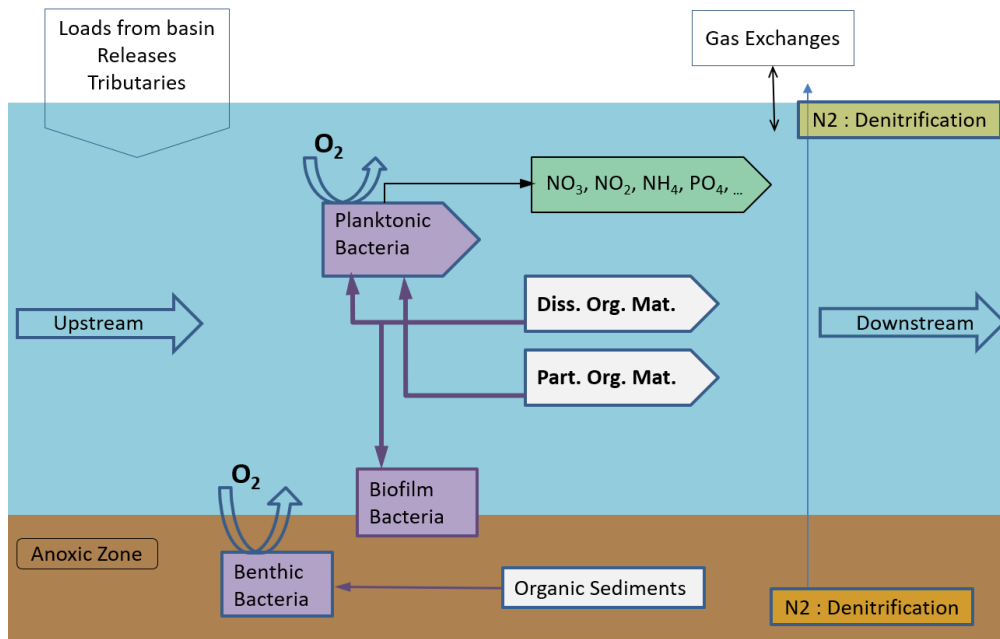


Figure 4. Simplified representation of the processes of organic matter cycle.

Anaerobic processes in the water column are considered in the organic matter cycle representation. The rate of degradation of organic matter (relative to bacterial biomass) remains constant, whether in an aerobic or anaerobic condition. If the oxygen concentration drops close to zero (anaerobic conditions), the degradation of the organic matter continues first by using nitrates as oxidants [19,20]. This has the consequence that the growth yield of bacteria decreases (and therefore their actual growth). The nitrification process stops and the nitrate concentration in the water column decreases according to the demand for oxidants to ensure the degradation of organic matter. If the nitrate concentration also drops to around zero, then the degradation process still continues using other oxidants (which are assumed to be in sufficient quantity to be not limiting). The growth yield of bacteria further decreases (to reach values around 10%). The validation of the organic matter representation is demonstrated, even in extreme environmental conditions such as in the Tereos accident.

2.2.2. Scheldt Application

The Transnational Scheldt District represents an area of 20,020 km². The simulated hydrographic network includes 858 rivers and 8702 km of river network.

At the beginning of the 2000s, the administrations (the Artois-Picardie Water Agency, the Walloon Region and the Flemish Region) used the Pegase model to challenge their own water management plans. In order to enhance information exchanges in the WFD context, and at the request of the Walloon Region, a transnational application was constructed [9].

In the scope of the present study, an update of the previous databases was carried out on the year 2020. The new updated Scheldt District application has been used to (i) simulate the industrial accident, (ii) assess the consequences of this large-scale pollution and (iii) serve as a management tool for the administrations concerned by this pollution. The transboundary modelling of the International Scheldt District has allowed for better understanding and describing the nature and the dynamics of this pollution in all watercourses.

Hydro-meteorological measurements were updated on the period of January to May 2020. As it is necessary to know the flows in the rivers (as they influence strongly the water quality), daily flows were used from several gauging stations spread over the studied watershed. The flow values used for the simulations are those on the Scheldt in Tournai (Walloon Region, data from SPW-DGO2), Spiere (Flemish Region, data from VMM), Maulde on the Scheldt and Mortagne on the Scarpe (France, data from DREAL). The river temperatures were also used from their measurements at Bléharies on the Scheldt. The insolation data used in this study were measured at Maastricht.

The release data (pollution loads) of the Scheldt application were updated in the year 2020 from the databases of the three administrations (AEAP, SPW and VMM).

The accidental release from the Tereos settling pond is simulated as a non-stationary release and described as follows:

- The release started on 10 April at 12 a.m. and ended on 11 April at 6 a.m. (during 30 h);
- The maximum release occurred on 10 April at midnight (discharge flow rate of 1.5–2 m³/s), decreasing linearly until 11 April at 6 a.m.. At that date and hour, the flow rate of the release fell down to zero;
- The initial concentration of pollutants was considered as the one measured originally in the pond;
- The punctual release of pollutants was located on the Erclin, at its confluence with the Raperie watercourse.

The release was injected as a series of constant releases over a period of 3 h. When the release stopped, the cumulated volumes were about 89,100 m³.

The simulations allow for calculating at an hourly timescale the evolution in April 2020 of the dissolved oxygen concentrations, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand, organic carbon and the concentrations of the different forms of nitrogen and phosphorus. These variables are calculated on the whole Scheldt basin, including the Scheldt River, from its confluence with the Erclin (place where polluted wastewater discharged in the Scheldt) to the Ghent region, i.e., about 120 km (hydrological functioning becomes much more complex from Ghent, supply of many canals from the Scheldt).

3. Results and Discussion

3.1. Accidental Release in the Scheldt

The accidental release occurred at the confluence of the Erclin in the Scheldt (at 45.8 km of the French part of the Scheldt). The simulation considers a volume of 89,100 m³ of wastewater discharged in the environment with a COD concentration of 6300 gO₂/m³.

The first analysis of the results in Walloon Region shows the dissolved oxygen concentrations calculated (hourly values) and measured (continuous hourly measurements) at Bléharies (data from SPW) in Figure 5a (Walloon Region, 2 km after the border) and Spiere (data from VMM) and Figure 5b (Flemish Region, at the border between the Walloon and the Flemish Regions).

The decreases of calculated oxygen concentration are correctly represented (especially at Spiere). The collapse of oxygen concentrations accompanying the pollution is well modelled, both in terms of the occurrence date and the speed of the concentrations' decrease: 19 April around midnight in Bléharies and 21 April around noon in Spiere.

Note that the oxygen concentration variations before and after the accident are due to primary production.

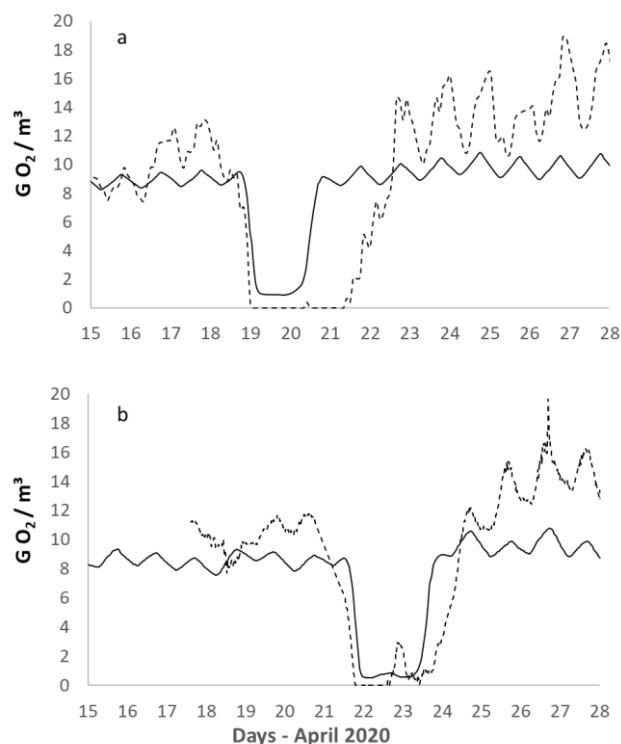


Figure 5. Dissolved oxygen concentrations calculated (continuous line) and measured (dotted line) at Bléharies, Walloon Region (a) and at Spiere, Flemish Region (b).

We then analyze the daily concentrations of oxygen, COD and nitrates. These values are compared with non-continuous measurements carried out mainly by the Flemish Region. The Figure 6 shows the concentration curves of the Scheldt at Bossuit (33.1 km), a few kilometers downstream the boundary between the Walloon and the Flemish Regions a few kilometers downstream the boundary between the Walloon and the Flemish Regions. The Figure 6a shows a very good agreement between the measured and the calculated values of dissolved oxygen. The Figure 6b shows the calculated and measured values of nitrates ($N-NO_3$). This graph is very interesting, because the drastic decrease of nitrate concentrations (measured and calculated) correlated with the pollution is highlighted due to the intense denitrification occurring in the water column because of the absence of oxygen. This shows that the method has correctly considered these denitrification processes.

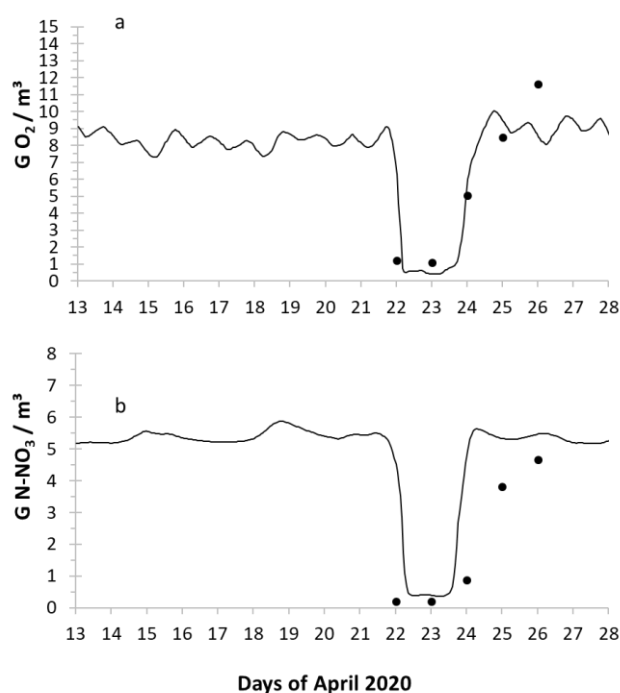


Figure 6. Dissolved oxygen concentrations (a) and nitrate concentrations (b) calculated (curve) and measured (dots) in Bossuit, Flemish Region.

3.2. Organic Matter Loads

On the French part of the Scheldt, the simulation results show a very high organic matter load in the Scheldt water column. Figure 7a shows the COD concentration in the Scheldt at 46.4 km, about 600 m after the confluence with the Erclin. The concentration reached 1700 gO_2 / m^3 in the early hours of 10 April.

About 8 km downstream (at 54 km), the COD concentration decreased to 1040 gO_2 / m^3 on 11 April around 18 p.m.

Downstream, at the Belgian border, the pollution came on 19 April and had COD concentrations of 160 gO_2 / m^3 at the maximum (Figure 7b), and 67 gO_2 / m^3 at Ghent on 27 April (Figure 7c).

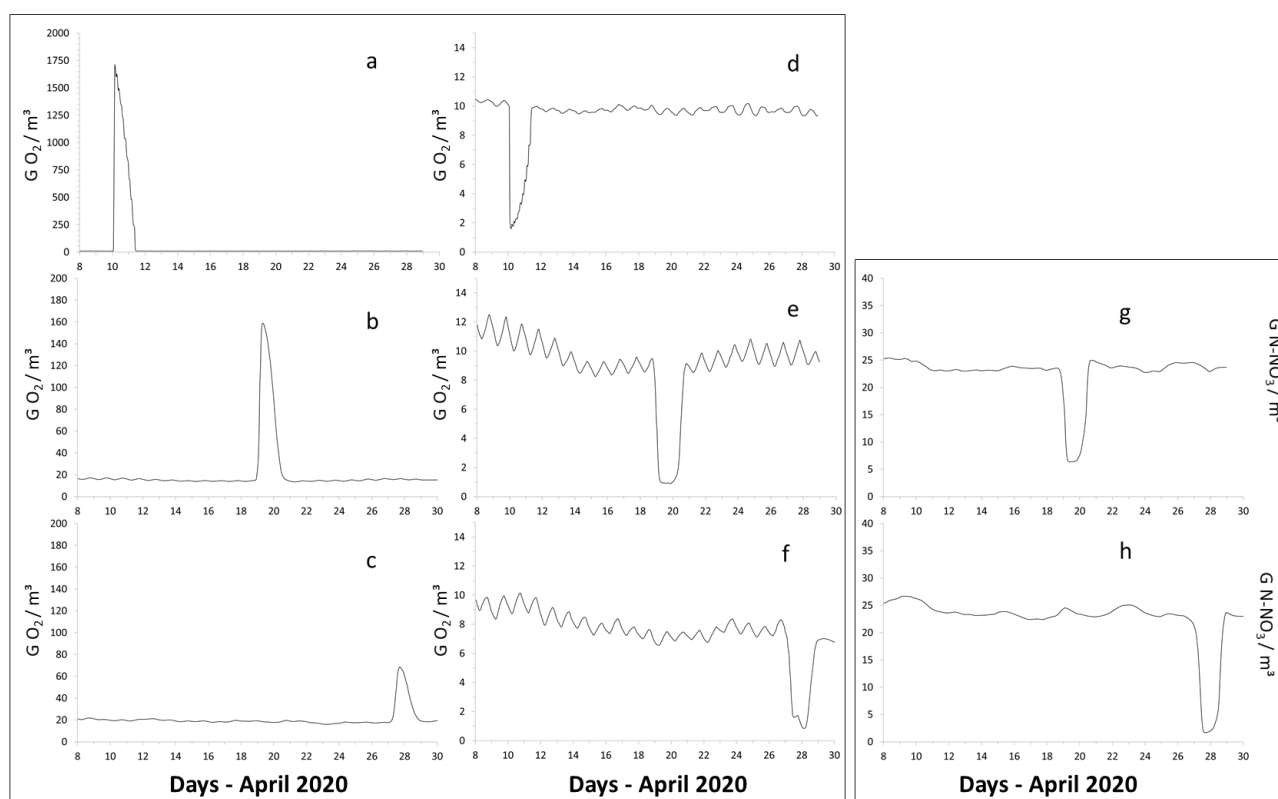


Figure 7. Note that the Scheldt is cut in two parts (French one and Belgian one) for the modelling. Temporal evolution of the calculated concentrations on the Scheldt (French part, 46.43 km from the source, Estrun) in COD (a) and dissolved oxygen (d). Temporal evolution of the calculated concentrations on the Scheldt (Belgian part, 2.2 km from the border, Bléharies) in COD (b), dissolved oxygen (e) and nitrates (g). Temporal evolution of the calculated concentrations on the Scheldt (Belgian part, 77.51 km from the border, Zwijnaarde) in COD (c), dissolved oxygen (f) and nitrates (h).

3.3. Deoxygenation

The results show severe deoxygenation in the water column near the accidental release (Figure 7d). The contaminated water spread in all the rivers located upstream of the settling pond up to several hundred meters before flowing down into the Scheldt. As the discharge was mainly composed of slowly degradable matters [12], the pollution spread very far, polluting about 120 km of rivers.

At 46.4 km, the dissolved oxygen in the water column drops sharply to 1.5 gO₂/m³ on 10 April at 2 a.m. The discharge ends on 11 April at 6 a.m., and the system recovered with a dissolved oxygen concentration of 9.1 gO₂/m³ on 11 April at 9 a.m.

Downstream, the pollution reached 54.2 km of the French part of the Scheldt on 11 April at 1 p.m., which also caused the collapse of dissolved oxygen concentration (0.15 gO₂/m³), with a 40 h lasting anoxia (dissolved oxygen concentration of 8.5 gO₂/m³ on 13 April at 5 a.m.).

The pollution was transported about 7.8 km in 35 h, which corresponds to 5.3 km/day.

The pollution impacted the Belgian Scheldt between 18 and 19 April. The dissolved oxygen concentration decreased at the Bléharies station (2.2 km of the Belgian part of the Scheldt) from 19 April at midnight until 20 April at 11 a.m. The dissolved oxygen concentration dropped to 1 gO₂/m³ (Figure 7e). These anoxic conditions lasted until 20 April in the early afternoon.

The pollution plume reached Zwijnaarde (77.5 km of the Belgian part of the Scheldt) on 27 April at 3 a.m., and the dissolved oxygen concentration was about 0.85 gO₂/m³ around 28 April at 3 a.m. (Figure 7f).

3.4. Nitrates

The results (Figure 7g,h) show a drop in nitrates when the pollution reached the Belgian border from 18 April (when the first fish mortalities were observed).

When the pollution reached the border, there was still oxygen in the water column available, especially for heterotrophic bacteria. At this time, the degradation rate was at the maximum. When all the oxygen was consumed, bacteria used nitrates as oxidants, with a lower growth yield, resulting in lowering balance concentration of bacteria. The nitrification process stopped and the nitrate concentration in the water column decreased according to the demand for oxidants to ensure the degradation of organic matter.

The nitrates were almost completely consumed at Zwijnaarde during the 27 April (concentrations of $1 \text{ gN-NO}_3/\text{m}^3$).

3.5. Describing the Transborder Pollution

These graphs represent the overlapping of the dissolved oxygen, COD and nitrate concentrations calculated on the Scheldt (French and Belgian parts). They allow for tracking the pollution that progressed along the river. Successively, the pollution reached stations and cities on the Scheldt River and generated anoxia for many hours.

The Figures 8a–c and 9a–c show the longitudinal profiles of COD, dissolved oxygen and nitrate concentrations over the French Scheldt and the Belgian Scheldt at four different dates. The 12, 14, 16 and 18 April 2020 at 11:30 a.m. on the French Scheldt and the 20, 22, 24 and 26 April 2020 at 11:30 a.m. on the Belgian Scheldt.

The pollution plume progressed regularly (around 5 km/day in the French Scheldt, and 10 km/day in the Belgian Scheldt). The “COD peak” decreased gradually, due to (i) the degradation of organic matter, (ii) the dilution by tributaries and (iii) the longitudinal dispersion. The plume gradually spread out, due to the longitudinal dispersion.

Figure 8a shows the maximum COD concentrations calculated on 12 April around $1000 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, which is absolutely compatible with the concentrations of $1300 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ measured by Tereos at the confluence between the Scheldt and the Erclin on 10 April.

Figures 8c and 9c show the nitrate concentrations and its consumption to degrade organic matter when dissolved oxygen was absent.

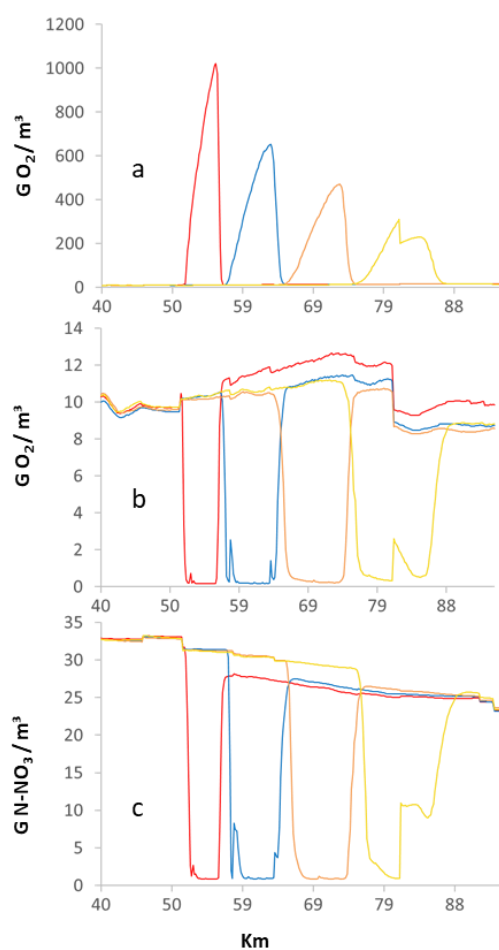


Figure 8. Longitudinal evolution of concentrations calculated on the French part of the Scheldt on 12, 14, 16 and 18 April at 11:30 a.m.: COD (a), dissolved oxygen (b) and nitrates (c).

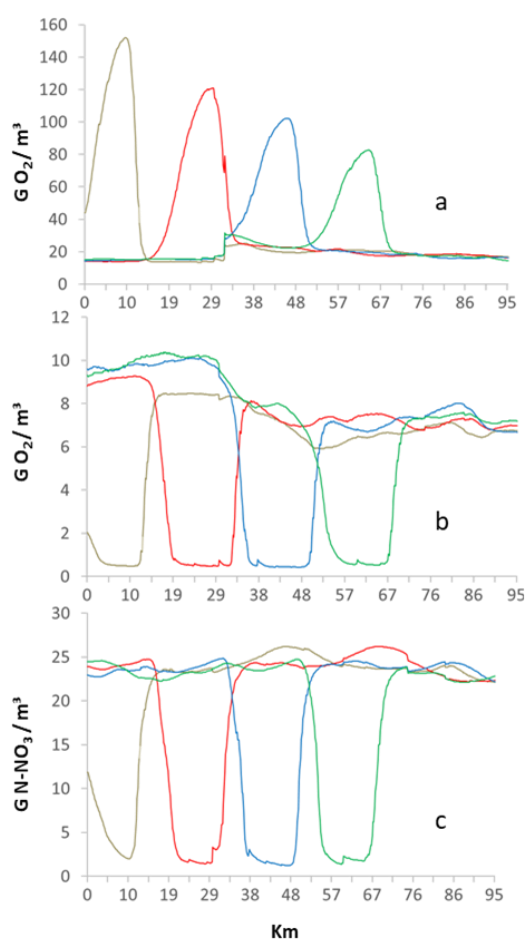


Figure 9. Longitudinal evolution of concentrations calculated on the Belgian part of the Scheldt on 20, 22, 24 and 26 April at 11:30 a.m.: COD (a), dissolved oxygen (b) and nitrates (c).

3.6. Preliminary Conclusion

The representation of organic matter processes (including transport) helps to better understand the behavior of the ecosystem, in particular when an industrial accident occurs.

The POMD method calculates, among others, the anoxia in the Scheldt River following the accident. It shows also the duration of the anoxia and its propagation throughout the river network. It permits to assess the time transfer of water flows. It allowed for tracking the pollution of organic matters.

The POMD method confirms that the release of organic matter at Escaudoeuvres correctly explains and describes the impacts observed and measured in the rivers. The dissolved oxygen concentrations calculated in the Scheldt are validated by the measurements from the Walloon and Flemish Regions.

4. Conclusions

The agro-alimentary sector, including sugar industries, is the largest industrial sector in France. The sugar industries use water to wash beets and consequently generate a large amount of wastewater characterized by very high concentrations of organic matters. These wastewaters are stored in settling ponds for months to reduce the level of organic carbon according to biological processes.

The Tereos accident happened at the worst time of the year, two months after the beet harvest. In spring, the self-purification has not yet started, and the COD concentrations in the settling ponds were therefore maximum. Moreover, the Scheldt flow was already very low in early April due to very low rains since 15 March 2020. The accident (the dike breakage) induced the release of 88,000 m³ of wastewater loaded with organic carbon. The consumption of dissolved oxygen in order to degrade

organic matter in the aquatic environment led to a rapid reduction of the amount of available oxygen. The anoxic situation that was developed in the Scheldt lasted a few hours (up to 40 h, varying by location), and spread over more than 120 km. This anoxia did not occur homogeneously and simultaneously throughout the disaster area of the Scheldt. The pollution was transported downstream following the river flows, collapsing the aquatic ecosystem. The scale of this ecological disaster has rarely been recorded (by monitoring network) in Western Europe, as a direct consequence of an industrial accident. The physico-chemical recovery of the aquatic ecosystem followed the same shape of wave front evolution downstream of the river. The dissolved oxygen concentrations re-increased and returned to acceptable values for life in a few hours.

We can conclude that this accidental pollution is an ecological calamity. The consequences on the ecosystem are dramatic and extensive. The organic loads released in a short time in the Scheldt have broken off the functioning of the ecosystem by consuming all the oxygen. The present study simulates how the aquatic ecosystem behaved during this accidental pollution. The POMD method can numerically reproduce this accident and calculate the impact on the environment.

This study emphasizes the interest of using a descriptive method to better consider accidental releases that provide useful additional widespread information in all basins (local, national and transnational) to the stakeholders.

After the accident, Tereos industry carried out measurements of the water quality discharged into the river network, as well as an estimation of the quantity of water discharged into the environment. This information would have been very useful 1 or 2 days after the accident to enable authorities to carry out simulations earlier. This would have made it possible to predict deoxygenation in the downstream part of the Scheldt, and therefore set up preventive measures (reoxygenation, fish transfers, etc.) as were partially implemented, but later on, in Flanders.

The modelling-based method constitutes an alert tool adapted to specific circumstances of releases with the objective to inform neighboring regions or countries of a water pollution and basin management agencies, international commissions or other administrative stakeholders to prevent or try to reduce catastrophic consequences.

Supplementary Materials (The following are available online at www.mdpi.com/xxx/): Figure S1 Non-stationary flows and cumulated release of COD discharged from the Tereos settling pond in the Erclin; Figure S2: Settling wastewater time evolution in COD and BOD; Figure S3: Settling wastewater evolution with weeks (7 months during post-campaign).

Author Contributions: Investigation, A.G. and E.E.; Validation, A.G. and E.E.; Writing—Original Draft: A.G.; Project administration, J.-F.D.; Supervision, J.-F.D.; Conceptualization, J.-F.D. and E.E.; Methodology, J.-F.D., E.E. and P.M.; Writing—Review and Editing, J.-F.D.; Formal analysis, E.E.; Software, P.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Flemish Environment Agency (VMM), Belgium (<https://www.vmm.be/>; accessed on 1 September 2020); Artois-Picardie Water Agency (AEAP), France (<http://www.eau-artois-picardie.fr/>, accessed on 1 September 2020); DREAL (Direction Régionale de l'Environnement de l'Aménagement et du Logement) Hauts de France, who provided data.

Acknowledgments: The authors wish to express their thanks to the administrations that made this study possible: the Operational Directorate General for Agriculture, Natural Resources and the Environment, Walloon Public Service, Belgium (SPW-DGARNE-DGO3) (<http://spw.wallonie.be/?q=dgo3>, accessed on 1 September 2020), who supported the study.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Eurostat Data (2018). Available online: <https://www.agriculture-strategies.eu/en/2019/07/the-european-sugar-policy-a-policy-to-rebuild> (accessed on 4 September 2020).
2. Sanquer, J. Le traitement et le recyclage de l'eau dans les industries agro-alimentaires. *La Houille Blanche* **1975**, 5–6, 379–386. <http://dx.doi.org/10.1051/lhb/1975028>.
3. CGB Report 2018. Available online: <http://www.cgb-france.fr/wp-content/uploads/2019/01/ra2018-livre-bd-v2-1.pdf> (accessed on 4 July 2020).
4. « La voix du Nord », Élodie Armand, 23/04/2020. Available online: <https://www.lavoixdunord.fr/741925/article/2020-04-16/poissons-morts-dans-le-valenciennois-et-le-cambresis-tereos-mise-en-cause-dans> (accessed on 16 July 2020).
5. Everbecq, E.; Grard, A.; Magermans, P.; Delière, J.F. Water Framework Directive and modelling using PEGOPERA simulation software. *J. Model. Optim.* **2019**, *11*, 36–50. <https://doi.org/10.32732/jmo.2019.11.1.36>.
6. Delière, J.F.; Everbecq, E.; Magermans, P.; Grard, A.; Bourouag, M.; Blockx, C. PEGASE, a software dedicated to Surface Water Quality Assessment and to European database reporting. In Proceedings of the European conference of the Czech Presidency of the Council of the EU Towards Environment, Opportunities of SEIS and SIZE: Integrating Environmental Knowledge in Europe, Masaryk University, Brno, Czech Republic, 26 March 2009; pp 24–32.
7. Delière, J.F. Méthode d'intégration de Modèles adaptée aux Systèmes Hydrologiques Multicompartimentés. Thèse de doctorat: Sciences de l'ingénieur, Université de Liège, Liège, Belgium, 2013.
8. Interreg IIIB ENO Scaldit project. Analyse transnationale de l'état des lieux du District hydrographique international de l'Escaut: Projet pilote pour le test des documents guides européens. Report, Décembre 2004.
9. Grard, A.; Everbecq, E.; Bourouag, M.; Lange, S.; Delière, J.F.; Smitz, J. *Modélisation Transnationale de la qualité de l'eau de Surface du Bassin de l'Escaut dans la Perspective de la Coordination DCE: Situation de référence (année 2000 / 2002) et scénario prospectif 2015-Mesures de Base*; Service Public de Wallonie: Namur, Belgium, 2006; 54p.
10. Manivasakam, N. *Industrial Effluents Origin, Characteristics, Effects, Analysis and Treatment*; Chemical Publishing Company: 2016; 592p.
11. Simpson, D.E.; Hemens, J.; Cox, S.M.H. Aerobic treatment of sugar mill effluent with the addition of nutrients. In Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association, June 1972.
12. Simpson, D.E.; Hemens, J. Activated sludge treatment of sugar mill / wattle bark mill effluents at Dalton, Natal. In Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association, June 1978.
13. Fischer, J.H. *Biological Treatment of Concentrated Sugar Beet Wastes*; Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency: 1974; 98p.
14. Loucks, D.P.; Van Beek, E. *Water Resources Systems Planning and Management: An Introduction to methods, Models and Applications*; UNESCO: Paris, France, 2005; p. 698.
15. Tsakiris, G.; Alexakis, D. Water quality models: An overview. *Eur. Water* **2012**, *37*, 33–46.
16. Sharma, D.; Kansal, A. Assessment of river quality models: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2013**, *12*, 285–311. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9285-8>.
17. Wang, Q.; Li, S.; Jia, P.; Qi, C.; Ding, F. A review of surface water quality models. *Sci. World J.* **2013**, *2013*, 231768.
18. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. Official Journal of the European Communities L 327. p. 72. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2000:327:FULL&from=EN> (accessed on 30 August 2020).
19. Billen, G.; Garnier, J. Nitrogen transfer through the Seine drainage network: A budget based on the application of the 'Riverstrahler' model. *Hydrobiologia* **2000**, *410*, 139–150.
20. Garnier, J.; Billen, G.; Sanchez, N.; Leporcq, B. Ecological functioning of the Marne reservoir (upper Seine basin, France). *Regul. Rivers Res. Mgmt.* **2000**, *16*, 51–71.

3. Dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans des bassins versants Ouest Européens

- 3.1. Caractérisation des sédiments et des micropolluants dans les eaux de surface*
- 3.2. Characterizing trace metal contamination and partitioning in the rivers and sediments of Western Europe watersheds*
- 3.3. Modelling trace metal in river and sediment compartments to assess water quality*

Chapitre 3 : Résumé

Ce chapitre constitue la seconde partie de cette thèse. Il est consacré à la description du sous-modèle MicMod (*Micropollutant Modelling*) qui a pour objectif de calculer les concentrations et les flux de micropolluants (plus spécifiquement dans ce travail, les métaux lourds : cuivre et zinc) dans les eaux de surface. MicMod a été développé sur base de travaux antérieurs (Deliège et al., 2010; Everbecq et al., 2005, 2008) réalisés sur le modèle Pegase qui caractérise la relation pression-impact dans l'écosystème aquatique rivière. Il vise à décrire la dynamique spatio-temporelle des concentrations en polluants à l'échelle des bassins versants. La modélisation des métaux lourds nécessite au préalable une bonne représentation des sédiments (MES et sédiments). Un système multi-classes de particules sédimentaires est intégré au sous-modèle MicMod. Le module sédimentaire « eau - matières en suspension - sédiments » calcule les concentrations en sédiments pour différentes classes de particules, différenciées suivant leur granulométrie. Le module « micropolluants » calcule la concentration en métaux dans l'eau, les matières en suspension et les sédiments. MicMod est structuré de manière à pouvoir s'étendre à la représentation d'autres contaminants tels que les PFAS²⁵, les pathogènes issus de contaminations fécales, des polluants émergents (résidus médicamenteux), ...

La première partie du Chapitre 3 présente le sous-modèle MicMod, ses principes de fonctionnement, et les principaux processus représentés : le transport dans l'eau, le transport sur les matières en suspension, les phénomènes d'adsorption-désorption des métaux de la phase liquide sur les matières en suspension et sur les sédiments du lit de la rivière, la sédimentation des métaux adsorbés par la phase solide de la colonne d'eau et la remise en suspension des métaux adsorbés sur les sédiments de fond. La cinétique des réactions d'adsorption/désorption est décrite par le coefficient de distribution par classe granulométrique de particules. Le coefficient de distribution varie avec les conditions du milieu, et les phénomènes d'adsorption et désorption sont fortement dépendants des caractéristiques physiques et chimiques des MES et sédiments. En particulier, les métaux sont fortement adsorbés sur les petites particules (argiles et limons), et très peu sur les grosses particules. Lorsque les matières en suspension sédimentent, les métaux adsorbés s'accumulent sur le fond de la rivière. La remise en suspension donne lieu à un flux de matières en suspension, mais également un flux de métaux, dans la colonne d'eau. Parmi les hypothèses du sous-modèle MicMod, (i) les métaux adsorbés sur les matières en suspension suivent leurs mouvements (transport, sédimentation ou remise en suspension), (ii) l'interaction globale eau - matières sédimentaires est la somme des processus d'adsorption et de désorption entre l'eau et chacune des classes de particules, (iii) le flux de sédimentation est considéré proportionnel à la concentration en matières en suspension, (iv) le flux de remise en suspension est considéré proportionnel à la quantité de sédiments de fond et à la différence entre la tension de cisaillement sur le fond de la rivière et une tension de cisaillement critique de remise en suspension.

La deuxième partie du Chapitre 3 présente l'étude des processus d'adsorption et de désorption du cuivre et du zinc sur les matières en suspension et les sédiments de fond. Des coefficients de distribution ont été déterminés dans deux grands BV représentatifs d'Europe occidentale, la Meuse et la Moselle. De nombreuses données ont été analysées : concentrations dissoutes et totales, concentrations totales de sédiments en suspension, concentrations massiques et granulométries. Quatre classes de particules minérales ont été déterminées. Dans la Meuse, les coefficients de distribution du cuivre et du zinc ont été calculés en fonction de la granulométrie des MES. Ces coefficients sont fortement influencés par la taille des particules, et il a été démontré que les argiles et les limons fins adsorbent préférentiellement ces métaux. Comme observé dans d'autres études

²⁵ PFAS : substances per- et polyfluoroalkylées

(Ollivier et al., 2011; Zheng et al., 2013), il a été confirmé que le zinc est plus facilement adsorbé sur les MES et sédiments de fond en raison de sa plus grande affinité pour la phase particulaire. Dans la Moselle, les coefficients de distribution du cuivre et du zinc ont été calculés dans la colonne d'eau et sur le fond de la rivière. Les phases dissoutes et particulaires jouent toutes deux un rôle clé dans le contrôle de la répartition du cuivre et du zinc dans les eaux douces des rivières. L'étude vise à consolider les connaissances relatives aux sédiments et aux métaux dans le but de mettre en œuvre une caractérisation spatiale et temporelle des pressions (substances chimiques) subies par les écosystèmes aquatiques, afin d'en évaluer ses vulnérabilités et ses capacités de résilience.

La troisième partie du Chapitre 3 présente la description déterministe des processus hydro-sédimentaires incluant un système multi-classes de particules visant à représenter les interactions entre les micropolluants et les sédiments minéraux (MES et sédiments de fond). Ce travail porte sur l'étude de la dynamique des métaux lourds le long de deux tronçons de rivières européennes identifiées dans la partie précédente. Des coefficients de distribution spécifiques associés à chaque classe de MES y ont été présentés et ont été utilisés. Le sous-modèle MicMod a simulé le comportement des MES et des métaux, y compris leur transport et leur devenir dans l'écosystème aquatique. Les taux d'émissions urbains provenant des activités anthropiques, les vitesses de sédimentation classées par granulométrie et les charges en métaux provenant du lessivage des sols ont été calibrés et considérés pour réaliser des simulations de la qualité de l'écosystème aquatique. Les concentrations en cuivre et zinc dissous et particulaires ont été calculées en établissant les relations pression-impact. Une meilleure connaissance des mécanismes de transport des MES à l'échelle du bassin versant a permis de renforcer la connaissance et la compréhension des écosystèmes aquatiques. Des scénarios prospectifs pourront être construits (réduction de rejets, adaptation au changement climatique, ...) et réalisés dans le but d'une gestion durable et résiliente des écosystèmes aquatiques.

3.1. Caractérisation des sédiments et des micropolluants dans les eaux de surface

3.1.1 Les métaux dans les sédiments et leur caractère d'adsorbabilité

En fonction des paramètres physico-chimiques du milieu aquatique, les métaux lourds peuvent être présents sous forme dissoute et sous forme particulaire, adsorbés sur les MES. Ils peuvent être transportés ou, selon les caractéristiques hydrodynamiques, déposés sur le fond par sédimentation et éventuellement rester piégés sur le fond des rivières. Pendant cette période de piégeage, ils constituent un stock de pollution qui peut être remobilisé en cas de changement de dynamique de la rivière et des conditions environnantes. De nombreuses organisations environnementales internationales considèrent la contamination des sédiments comme un risque majeur pour les milieux aquatiques en raison de leur haute toxicité (Trento & Álvarez, 2011).

Dans notre modélisation de l'écosystème rivière, et en première approche, l'équilibre entre la forme dissoute et la forme particulaire d'un métal peut être considéré comme relativement stable, vis-à-vis du pH notamment (Lu & Allen, 2006). Les principaux changements sont liés aux variations de débit et de vitesse du courant, qui ont eux-mêmes une influence sur la distribution de la granulométrie des MES, le processus de sédimentation (par considération de la vitesse critique de déposition), le processus de remise en suspension (par considération de la vitesse critique de remise en suspension ou érosion), ... Il est possible de classer les métaux selon leur caractère d'adsorbabilité sur les MES en utilisant leur coefficient de distribution K_d^{26} (unités en l/g ou m³/kg). Plus la valeur du K_d est élevée, plus le métal a tendance à s'adsorber sur les particules, et sa concentration dissoute est faible. Le Tableau 3-1 présente les coefficients de distribution ($\lg K_d^{27}$) du cuivre et du zinc dans différentes rivières du monde : Chine (Yangtze, Jianglin : affluent majeur du Yangtze), Europe (Sava, Meuse, Moselle), ...

River	Cu	Zn
EPA (Environmental Protection Agency) (Allison & Allison, 2005)	4.7	5.1
Tigris River, Iraq (Hamad et al., 2012)	6.3	8.5
Day River, Vietnam (Anh Duc et al., 2013)	5.4	5.1
Sava River, Yugoslavia (Drndarski et al., 1990)	3.9	3.9
Downstream of Yangtze River, China (Huo & Chen, 1997)	4.1	4.3
Jianglin River, China (Huo & Chen, 1997)	4.2	4.0
Beijiang River, China (Li et al., 2018)	4.7	4.6
Meuse River, Belgium–Holland (Grard & Delière, 2023)	4.9	5.1
Mosel River, France (Grard & Delière, 2023)	4.6	4.8

Tableau 3-1 : Coefficients de distribution ($\lg K_d$) du cuivre et du zinc pour quelques grandes rivières

²⁶ Le coefficient de distribution (K_d) est le rapport entre la concentration d'une substance à l'équilibre dans une phase solide (sol, roche ou sédiment) et sa concentration dans une phase liquide (eau)

²⁷ Les valeurs logarithmiques du coefficient de distribution ($\lg K_d$) sont souvent utilisées afin de les rendre plus lisibles (car les valeurs de K_d couvrent plusieurs ordres de grandeur)

Nous constatons que, dans la Meuse et la Moselle, le zinc a un caractère d'adsorbabilité plus grand que le cuivre. C'est le cas également dans la rivière Tigris en Irak et la partie aval du Yangtze en Chine. A l'inverse, dans les rivières Day au Vietnam et Jianglin en Chine, le cuivre s'adsorbe plus facilement sur les particules sédimentaires. Ces phénomènes différents sont essentiellement influencés par la nature de sédiments, les conditions de pH, ... (Tercier-Waeber et al., 2012).

La méthodologie pour le calcul des coefficients de distribution du Cu et du Zn pour la Meuse et la Moselle est présentée dans l'article du Chapitre 3.2.

3.1.1.1 Phénomènes d'adsorption-désorption

Les processus d'interaction entre micropolluants et matières sédimentaires se produisent exclusivement à la surface des particules. Par conséquent, l'importance relative du processus d'adsorption dépend fortement de la concentration des sites disponibles en surface.

Donc, plus les grains sont petits, plus le rapport de surface / volume (et également sur le rapport surface / poids) de la particule est important. Il en résulte que la concentration des micropolluants dans les matières sédimentaires (exprimée en mg / kg) est plus importante pour les petites particules. Idéalement, Il faudrait tenir compte de tous les micropolluants afin de déterminer si les sites où l'adsorption se produit n'ont pas été saturés. Si un micropolluant est présent de manière prépondérante, il pourrait saturer les sites d'adsorption et entraver l'adsorption d'autres micropolluants.

3.1.1.2 Variation du coefficient de distribution

Le coefficient de distribution varie avec les conditions du milieu. Il est dépendant du pH, des MES, du carbone organique dissous et particulaire et de la concentration en micropolluant (Guéguen & Dominik, 2003; Lu & Allen, 2006). Le paramètre le plus important faisant varier le K_d est le pH : de manière générale, plus le pH des eaux est élevé, plus les micropolluants ont tendance à s'adsorber sur les matières en suspension (Shi et al., 1998). Pour un élément donné, le K_d peut dépendre de divers facteurs environnementaux, notamment le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, la nature des particules, la concentration en ligands complexants, la concentration des particules ou même l'activité biologique (Ciffroy et al., 2009; J. Zhang et al., 1994).

Lu & Allen (2006) montrent la relation entre le K_d et le pH pour le cuivre (Figure 3-1) : à des pH faibles, le cuivre est principalement sous forme dissoute, et provoque un lessivage plus important du métal. Pour un pH aux alentours de 7, le K_d est stable. Les eaux de surface (rivières ouest européennes dans ce travail) sont en général « bien tamponnées », le pH peut donc être considéré comme stable (aux alentours de 7) et son influence est donc faible sur la valeur du K_d . Dans certains cas spécifiques (par exemple des eaux acides liées à la présence de tourbières, Fagnes, ...), l'influence du pH doit être prise en compte pour expliquer les concentrations parfois importantes de micropolluants dans la phase dissoute.

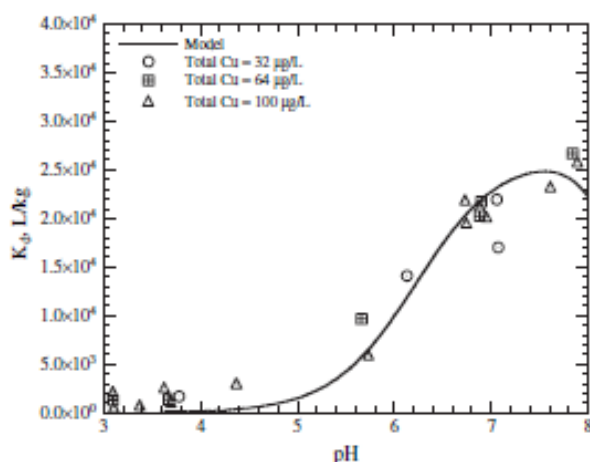


Figure 3-1 : Evolution du coefficient de distribution (K_d en l/kg) en fonction du pH pour l'adsorption du cuivre dans la rivière Susquehanna (USA), avec une concentration en MES = 50 mg/l (Lu & Allen, 2006)

Sauvé, Hendershot, et al. (2000) ont compilé des données pour pouvoir établir des relations statistiques entre le coefficient de distribution et le pH (voir Figure 3-2²⁸). On constate de manière générale une bonne relation linéaire entre le logarithme du coefficient de distribution et le pH. Elle peut être décrite de la manière suivante :

$$\log_{10} K_d = a + b * pH$$

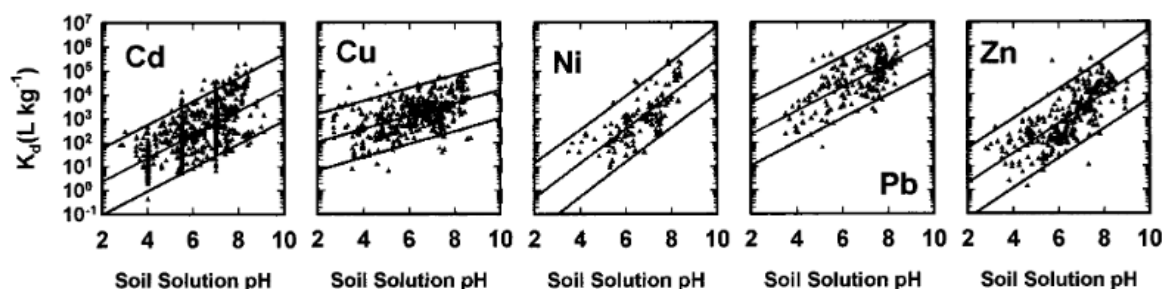


Figure 3-2 : Variation de coefficients de distributions (exprimés en l/kg) pour des métaux lourds en fonction du pH (extrait de Sauvé et al., 2000)

Pour les eaux de surface, Lu & Allen (2006) démontrent que les micropolluants s'adsorbent chacun indépendamment les uns des autres, et même chacun indépendamment de leur concentration totale. Cela se justifie par le fait que les concentrations des substances modélisées sont faibles dans les eaux naturelles et que, par conséquent, le risque d'avoir un effet de saturation est très faible. La Figure 3-3 (Lu & Allen, 2006) montre l'indépendance du K_d vis-à-vis de la concentration en cuivre (lorsque les MES sont présentes).

²⁸ Attention, ces relations ont été établies pour des solutions de sols ; les valeurs pourraient être différentes pour des eaux de surface

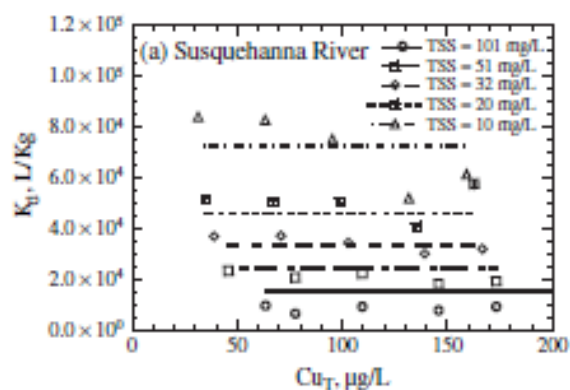


Figure 3-3 : Prédiction du modèle de Lu & Allen (2006) pour le cuivre sur la rivière Susquehanna (USA) à différentes concentrations de MES, avec un $pH = 7,5$

Sur base de la littérature, nous ne tenons pas compte de la concentration totale en micropolluants dans le développement du sous-modèle MicMod. Il est supposé que les sites de liaison disponibles pour l'adsorption ne sont jamais saturés et que ce phénomène ne peut donc pas limiter l'adsorption.

Les Figure 3-4 et Figure 3-5 montrent également la dépendance du K_d avec le carbone organique dissous (COD) et avec les MES (Guéguen & Dominik, 2003; Lu & Allen, 2006).

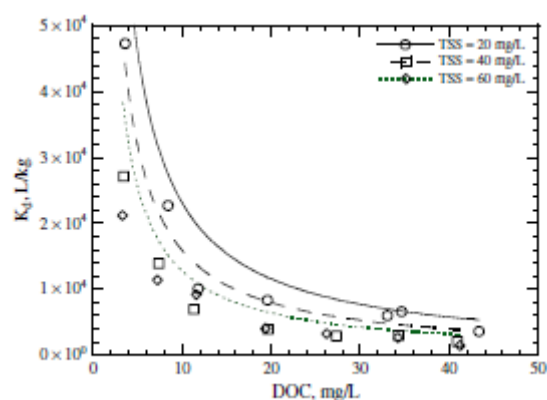


Figure 3-4 : Prédiction du modèle de Lu & Allen (2006) pour le partage du cuivre en fonction des concentrations en COD pour la rivière Delaware (USA) à différentes concentrations en MES

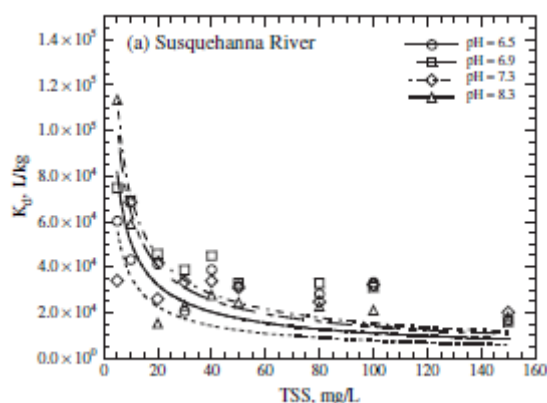


Figure 3-5 : Prédiction du modèle de Lu & Allen (2006) pour le partage du cuivre en fonction des concentrations en MES à différents pH pour la rivière Susquehanna (USA). La concentration en cuivre total = 100 $\mu\text{g/l}$; pour un pH = 6.5, 6.9, 7.3 et 8.3

La concentration en carbone organique dissous varie peu dans la colonne d'eau d'une rivière naturelle. La dépendance des micropolluants avec la MO dissoute a donc peu d'influence sur la répartition entre phase dissoute et phase particulaire des micropolluants. Nous nous basons sur cette constatation pour implémenter MicMod, le K_d n'est donc pas calculé en fonction de la concentration en MO dissoute. Autrement dit, la concentration en micropolluants dissous n'est pas une fonction de la concentration en MO dissoute.

Le sous-modèle MicMod calcule l'adsorption et la désorption en fonction de la concentration en MES. Les coefficients de distribution K_d [eau / MES] et K_d [eau / sédiments de fond] sont référencés dans la littérature (Allison & Allison, 2005; Cho et al., 2016; Liu et al., 2012). Ils ont fait l'objet de l'étude présentée au Chapitre 3.2, dans laquelle ils sont estimés par classe de particules sédimentaires. Certains paramètres peu accessibles à la mesure tels que les vitesses de sédimentation (Cho et al., 2016; Garneau et al., 2017; Trento & Álvarez, 2011), l'équivalent habitant (Everbecq et al., 2008; Le, 2013; Thévenot et al., 2007) et les apports diffus par les sols (Mimouni & Delière, 2026, soumis) ont fait l'objet des travaux présentés au Chapitre 3.2. Le Chapitre 3.3 présente également les simulations réalisées avec le sous-modèle MicMod et les concentrations calculées en cuivre et en zinc dans l'eau, les MES et les sédiments du lit de la rivière, en utilisant les coefficients de distribution et les paramètres décrits ci-dessus.

3.1.2 Le sous-modèle « Eau - MES - Sédiments - Micropolluants » : MicMod

Le sous-modèle « Eau – Matières en Suspension – Sédiments – Micropolluants » (MicMod pour *Micropollutant Modelling*) a pour objectif de calculer les concentrations de métaux dans les eaux de surface.

Le sous-modèle MicMod est composé de 2 modules couplés :

- Le module sédimentaire « eau - matières en suspension - sédiments » qui calcule les concentrations en sédiments pour différentes classes de sédiments (différenciées suivant leur granulométrie)
- Le module « micropolluants » (généralisable à d'autres contaminants) qui calcule la concentration en micropolluants dans l'eau, les matières en suspension et les sédiments

Un des objectifs visés dans la méthodologie de développement du sous-modèle MicMod est de pouvoir l'étendre à d'autres contaminants chimiques, microbiologiques, PFAS, polluants émergents, résidus médicamenteux, virus, ... Tous ces contaminants et les processus associés à leur devenir dans l'écosystème aquatique doivent être considérés et implémentés.

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur la calibration et validation des processus impliquant les métaux lourds, plus particulièrement le cuivre et le zinc. Nous parlerons de « micropolluants » de manière générale lorsqu'il s'agit du sous-modèle MicMod, et de « métaux » (ou métaux lourds) lorsqu'il s'agit des travaux spécifiques réalisés dans le cadre de cette thèse, sur le cuivre et le zinc. Nous utiliserons également le terme « contaminant » lorsqu'il s'agit de généraliser le sous-modèle MicMod à d'autres polluants tel que les PFAS, les polluants émergents, ... Le module sédimentaire (Paragraphe 3.1.2.1) est davantage détaillé que le module « micropolluants » du sous-modèle MicMod. En effet, ce dernier est décrit dans l'article présenté au Chapitre 3.3, ce qui n'est pas le cas du module sédimentaire.

3.1.2.1 Module sédimentaire « Eau - MES - Sédiments »

La caractérisation des matières en suspension arrivant dans les eaux de surface ne peut pas se limiter à en estimer les rejets de manière globale et annuelle (pour lesquels il existe de nombreuses mesures et estimations). Cette caractérisation nécessite de différencier les matières minérales des matières organiques (qui vont se dégrader dans la colonne d'eau) et de prendre en compte différentes classes de sédiments suivant leur granulométrie. Le module sédimentaire « Eau - MES - Sédiments » représente la partie sédimentaire de MicMod, dans lequel un système multi-classes de particules est implémenté. $N+1$ classes sont représentées, où N est variable et où la classe supplémentaire correspond aux matières en suspension organiques (déjà traitées dans le modèle « pression-impact » Pegase en raison de leur possible dégradation dans la colonne d'eau). Le module sédimentaire est constitué de deux compartiments pour chaque classe N de particules : les sédiments en suspension (concentration exprimée en g/m^3) et les sédiments de fond (concentration exprimée en g/m^2). Ceci permet de décrire les mécanismes de sédimentation et de remise en suspension en exprimant la conservation des sédiments : la variation au cours du temps du contenu en sédiments d'un compartiment étant égale à la somme des flux d'entrée moins la somme des flux de sortie. La sédimentation est représentée par un flux de matières sédimentaires du compartiment sédiments en suspension vers le compartiment sédiments de fond, et inversement, pour la représentation de la remise en suspension.

De manière générale, il est bien admis que la sédimentation et la remise en suspension des sédiments dépendent essentiellement de la « tension de cisaillement » sur le fond (Petit et al., 2015), c'est-à-dire de la force de friction exercée par l'écoulement de l'eau sur le fond des rivières. Cette tension de cisaillement peut être estimée à partir des caractéristiques de l'écoulement en rivières calculées par Pegase (vitesse moyenne du courant, coefficient de frottement, ... cf. Paragraphe 3.1.2.1.1). La sédimentation des matières en suspension ne peut avoir lieu que lorsque cette tension est faible, et ce d'autant plus que les matières en suspension sont fines. Inversement, la remise en suspension des sédiments nécessite des tensions de cisaillement importantes, d'autant plus que :

- Les sédiments sont « grossiers »
- Les sédiments sont agglomérés à la suite de séjours prolongés sur le fond (phénomène particulièrement important pour les particules fines)

L'érosion, le transport et la sédimentation sont représentés à la Figure 3-6, en fonction de la vitesse du cours d'eau et de la taille des particules.

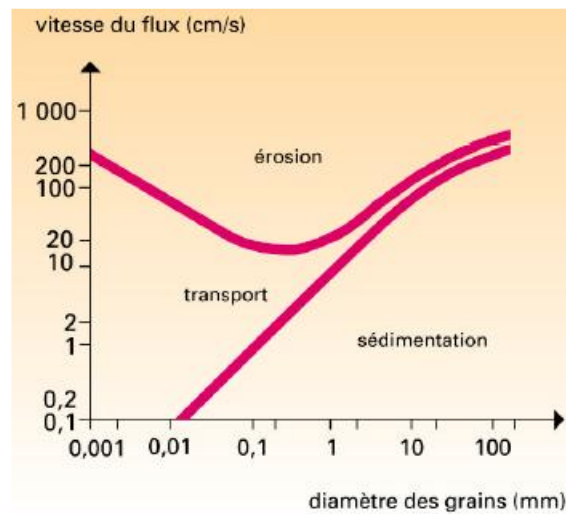


Figure 3-6 : Devenir des particules sédimentaires dans une rivière (graphique empirique de Hjulström, 1935)

Le module sédimentaire de MicMod, basé sur des développements antérieurs de Delière et al. (2010) et Everbecq et al. (2008, 2005), prend en compte les hypothèses suivantes :

- Le flux de sédimentation (colonne d'eau → fond) est considéré proportionnel à la concentration en sédiments en suspension, et proportionnel à la différence entre la tension de cisaillement sur le fond de la rivière (cf. Paragraphe 3.1.2.1.1) et une tension de cisaillement critique de déposition. Il existe une tension de cisaillement critique de déposition différente par classe de particules (Figure 3-7). Si la tension de cisaillement sur le fond de la rivière est supérieure à cette tension de cisaillement critique de déposition, il n'y a pas de sédimentation
- Le flux de remise en suspension (fond → colonne d'eau) est considéré proportionnel à la quantité de sédiments de fond et à la différence entre la tension de cisaillement sur le fond de la rivière et une tension de cisaillement critique de remise en suspension (le flux est nul pour les tensions de cisaillement inférieures à cette tension critique). La tension critique de cisaillement dépend de la granulométrie et de la cohésion des sédiments de fond
- La cohésion des sédiments de fond composés d'argiles et de limons est une fonction du temps de résidence des sédiments sur le fond de la rivière (cf. Paragraphe 3.1.2.1.1)
- Les sources de matières sédimentaires dans l'écosystème aquatique sont multiples. Le sous-modèle considère les sources suivantes :
 - L'apport diffus de matières en suspension en provenance du bassin versant, résultat du processus d'érosion globale du bassin (cf. Paragraphe 3.1.2.1.3). Les ripisylves jouent un rôle de filtre pour les flux de lessivage issus du bassin versant
 - L'apport dispersé de matières sédimentaires par lessivage des zones urbaines (kg/j) et par rejets du cheptel (équivalent UGB, Unité Gros Bétail)
 - L'apport ponctuel de matières sédimentaires :
 - Dans les eaux usées urbaines : ces apports sont estimés (comme les rejets de matière organique) sur base du nombre d'équivalent-habitants (EH en g/hab/j), répartis dans les différentes fractions granulométriques
 - Dans les eaux usées industrielles : ces apports sont estimés (comme les rejets de matière organique) sur base des inventaires de rejets industriels transmis par l'Agence de gestion (kg/j), répartis dans les différentes fractions granulométriques

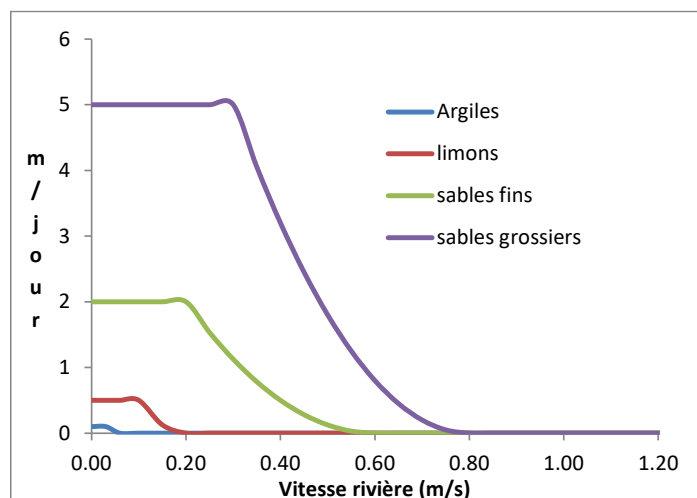


Figure 3-7 : Variation de la vitesse de sédimentation en fonction de la vitesse du courant pour 4 classes de particules

Les matières en suspension minérales et organiques sont soumises aux phénomènes de sédimentation / remise en suspension. Outre ces phénomènes mécaniques, les matières organiques sédimentées sur le fond des rivières vont être dégradées par les bactéries présentes dans les sédiments. Cette dégradation est prise en compte via une cinétique du premier ordre, dépendant de la température en suivant une loi en Q10, ce qui représente l'augmentation de la variable lorsque la température augmente de 10°C²⁹.

3.1.2.1.1 Phénomènes morphodynamiques

Le flux de remise en suspension (fond → colonne d'eau) est considéré (i) proportionnel à la différence entre la tension de cisaillement sur le fond et une tension de cisaillement critique de remise en suspension et (ii) dépendant de la classe et de la cohésion des sédiments de fond.

La tension de cisaillement sur le fond de la rivière est un paramètre caractérisant les phénomènes de sédimentation et de remise en suspension. La tension sur le fond (g/m/s²) peut être estimée de manière pragmatique à partir de la vitesse moyenne du courant avec la formule de Chézy-Manning (valable formellement pour des écoulements à surface libre en régime uniforme) (Ancey, 2022) :

$$\tau = \rho \cdot (g/C^2) \cdot u^2$$

Où :

- τ est la tension de cisaillement sur le fond de la rivière (g/m/s² ou N/m²)
- ρ est la masse spécifique de l'eau (1000 kg/m³)
- g est l'accélération de la pesanteur (9.81 m/s²)
- C est le coefficient de frottement de Chezy, qui tient compte de la rugosité du fond de la rivière
- u est la vitesse du courant (m/s)

²⁹ Si on a un Q₁₀ de 2, les taux doubleront donc entre 10 et 20°C, et quadrupleront entre 10 et 30°C

La tension de cisaillement sur le fond est proportionnelle au carré de la vitesse du courant. La tension de cisaillement critique de remise en suspension est donc calculée à partir des vitesses critiques, et suivant les classes de sédiment et leur cohésion :

- Si la vitesse du courant est inférieure à cette vitesse critique, aucune remise en suspension n'aura lieu
- Si la vitesse du courant est supérieure à cette vitesse critique, le flux de remise en suspension sera :
 - Proportionnel au rapport entre la tension sur le fond et la tension critique (donc proportionnel au carré du rapport des vitesses)
 - Proportionnel au « coefficient de flux d'érosion » (à spécifier)
 - Proportionnel à la densité des sédiments³⁰ déposés sur le fond (kg/m^3)
 - Limité par les sédiments stockés sur le fond (pas de remise en suspension si pas de sédiments présents)

Les MES sédimentées sur le fond des rivières ont tendance (si elles restent longtemps sur le fond) à s'agglomérer au cours du temps. Ceci concerne surtout les particules fines qui vont avoir une cohésion de plus en plus forte, en fonction du temps au cours duquel elles restent déposées sur le fond. Au fur et à mesure de l'augmentation de la cohésion des sédiments, des tensions de cisaillement plus importantes sont nécessaires pour permettre la remise en suspension³¹ de ces particules.

Ceci est pris en compte dans MicMod en répartissant les sédiments de fond dans différentes « boîtes » ayant un âge différent et pour lesquelles les vitesses critiques d'érosion seront différentes. Les paramètres à spécifier (pour chaque « boîte » de chaque classe de sédiments) sont :

- Une vitesse critique d'érosion (qui permet de calculer la tension critique d'érosion) : une vitesse (m/s) par « boîte » et pour chaque classe de sédiment
- Un temps de consolidation (jours) : temps³² au bout duquel la matière sédimentée « passe » dans la boîte temporelle suivante
- Une densité (kg/m^3) des sédiments déposés sur le fond (plus important au fur et à mesure que les sédiments se consolident)

3.1.2.1.2 *Système granulométrique multi-classes*

En se basant sur la classification de Wentworth (1922), et en considérant les publications de Friedman & Sanders (1979), Blott & Pye (2001), et Fournier et al. (2012), le module sédimentaire « Eau - MES - Sédiments » prend en considération 4 classes de MES minérales parmi les plus fines (voir Tableau 3-2 pour la classification des sédiments) :

- Les argiles (diamètre inférieur à $2\ \mu\text{m}$, diamètre moyen = $1\ \mu\text{m}$)
- Les limons fins (diamètre compris entre 2 et $16\ \mu\text{m}$, diamètre moyen = $9\ \mu\text{m}$)
- Les limons grossiers (diamètre compris entre 16 et $64\ \mu\text{m}$, diamètre moyen = $40\ \mu\text{m}$)
- Les sables (diamètre compris entre 64 et $250\ \mu\text{m}$, diamètre moyen = $157\ \mu\text{m}$)

³⁰ Attention, il ne faut pas confondre le poids spécifique des sédiments (généralement $2600\ \text{kg/m}^3$) et la densité des sédiments (censée représenter le poids de sédiments présents dans $1\ \text{m}^3$ de sédiment)

³¹ Des particules fines ayant séjourné longtemps sur le fond seront donc souvent plus difficiles à remettre en suspension que des particules plus grossières pour lesquelles ce phénomène est moins important

³² Le temps considéré est celui depuis le dépôt des particules

Dans la modélisation des micropolluants, la fraction importante des MES à représenter est la fraction fine : argiles + limons fins. Dans ce but, le sous-modèle se focalise davantage sur les sédiments fins que sur les sédiments grossiers : les particules grossières (sables grossiers, graviers, ...) ne seront donc pas prises en compte.

Millimeters (mm)	Micrometers (μm)	Phi (φ)	Wentworth size class	Rock type
4096		-12.0	Boulder	Conglomerate/ Breccia
256		-8.0	Cobble	
64		-6.0	Pebble	
4		-2.0	Granule	
2.00		-1.0		
1.00		0.0	Very coarse sand	Sandstone
1/2	0.50	1.0	Coarse sand	
1/4	0.25	2.0	Medium sand	
1/8	0.125	3.0	Fine sand	
1/16	0.0625	4.0	Very fine sand	
1/32	0.031	5.0	Coarse silt	Siltstone
1/64	0.0156	6.0	Medium silt	
1/128	0.0078	7.0	Fine silt	
1/256	0.0039	8.0	Very fine silt	
0.00006	0.06	14.0	Clay	Claystone

Tableau 3-2 : Classification des sédiments selon Wentworth (1922)

3.1.2.1.3 Apport de matières en suspension en provenance du bassin versant

Les estimations des apports de matières en suspension dans les rivières sont réalisées pour les sources urbaines et industrielles, les rejets directs du cheptel et les apports diffus des sols.

L'estimation des apports de matières en suspension par les rejets urbains est prise en compte en utilisant le concept d'équivalent-habitant. Des valeurs estimées lors de campagnes de mesures spécifiques (Everbecq et al., 2005) donnent des valeurs de 60 g/hab/j. Ces valeurs reprennent les matières organiques et inorganiques en suspension. Les rejets de matières organiques sont estimés à environ 20 g/hab/j et donc l'EH « MES minérales » est de l'ordre de 40 g/hab/j, qui doit être réparti suivant la granulométrie définie. Très peu d'informations sont disponibles sur cette répartition. Les valeurs suivantes ont été utilisées : argile : 35 %, limons fins : 25 %, limons grossiers : 20 % et sables : 20 %.

Les quantités de MES rejetées dans les eaux de surface seront naturellement nettement moins importantes si elles passent par une station d'épuration. Les abattements des MES dans les stations d'épuration atteignent en effet facilement des valeurs de l'ordre de 90 %. Cet abattement est pris en compte via un « vecteur d'abattement ». Ce vecteur reprend, en sortie de station, pour chaque « classe de sédiments » le pourcentage qui se retrouve en sortie par rapport aux flux totaux de sédiments en entrée. Tenant compte d'un abattement moyen de 90 % des MES en station, les « grosses » particules

sont considérées comme retenues totalement en station, tandis que 9 % d'argiles se retrouvent en sortie et 1 % de limons fins.

Les inventaires de rejets industriels réalisés par les Administrations reprennent les valeurs de rejets de matières en suspension (kg/jour). Ces rejets sont répartis, par type d'industrie, dans les différentes classes de sédiments, ou bien industrie par industrie si les informations sont disponibles. Des valeurs « par défaut » sont également utilisées lorsque nécessaire (Everbecq et al., 2022).

Les apports de matières en suspension par le cheptel sont estimés sur base d'un « équivalent-ugb »³³.

Les matières en suspension en provenance du bassin versant sont le résultat du processus d'érosion global du bassin. Les géomorphologues relient les concentrations de matières en suspension mesurées dans les rivières aux débits par une fonction de puissance (Van Campenhout et al., 2013; Walling, 1977), mieux connue sous le nom de « rating curve » (Figure 3-8) :

$$MES = b \cdot Q^a$$

Où :

- MES est la concentration en matières en suspension dans l'eau (g/m³)
- Q est le débit de la rivière (m³/s)
- a et b sont des coefficients à déterminer :
 - b donne la « valeur absolue » des concentrations. Il représente « l'érosivité » du bassin versant
 - a donne la manière dont les concentrations varient avec le débit. Il représente la disponibilité de nouvelles sources sédimentaires à mesure que le débit augmente. Plus cette valeur est importante, plus les concentrations varieront avec le débit :
 - Une valeur de a égale à zéro signifie que les concentrations des apports sont indépendantes du débit
 - Une valeur de a égale à 1 signifie que les concentrations des apports sont proportionnelles au débit (les flux seront donc proportionnels au carré du débit)

³³ Equivalent Unité Gros Bétail : unité de référence permettant d'agréger le bétail de différentes espèces et de différents âges en utilisant des coefficients spécifiques établis initialement sur la base des besoins nutritionnels ou alimentaires de chaque type d'animal. L'unité standard utilisée pour le calcul du nombre d'unités de gros bétail (1 UGB) est l'équivalent pâturage d'une vache laitière produisant 3000 kg de lait par an, sans complément alimentaire concentré

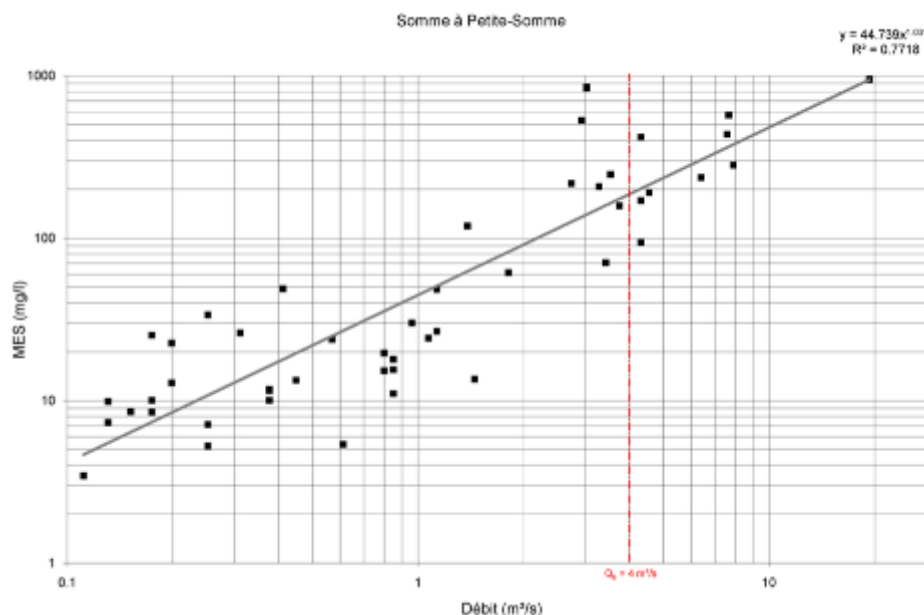


Figure 3-8 : Exemple de relation exponentielle entre les concentrations en matières en suspension et les débits (Van Campenhout et al., 2013)

Dans le sous-modèle MicMod,

- La relation est exprimée en fonction du « débit spécifique » (débit surfacique) plutôt que du débit absolu. Le débit spécifique étant caractéristique d'un bassin versant (Deliège, 2013), une fonction unique peut alors être employée en tout point du bassin
- Une fonction est définie pour chaque classe de particules : plus les sédiments sont grossiers, plus le terme a est important (lorsque le débit augmente, il y a davantage d'érosion de particules grossières)
- Les fonctions peuvent varier suivant l'occupation du sol et être régionalisées (Aquapôle, 2021b)

Les valeurs provisoirement adoptées sont présentées au Tableau 3-3 ci-après :

	Argile	Limons fins	Limons grossiers	Sables
a	0.2	0.6	0.9	1.5
b	5.0	2.5	0.75	0.25

Tableau 3-3 : Valeurs des coefficients de la « rating curve », fonction puissance reliant les concentrations de matières en suspension mesurées dans les rivières aux débits

Les concentrations en MES totales calculées par le sous-modèle MicMod sont comparées aux observations effectuées à la station de monitoring d'Eijsden. Les évolutions temporelles des concentrations en MES calculées et mesurées sont présentées pour l'année 2020 à la Figure 3-9. La contribution des fractions granulométriques est contrastée. MicMod a montré que les débits faibles sont caractérisés par une proportion d'argiles plus importante par rapports aux autres classes de

sédiments, tandis que les débits élevés montrent une fraction sableuse qui augmente. MicMod montre également que la période de sédimentation est identifiée dans les conditions de faibles débits.

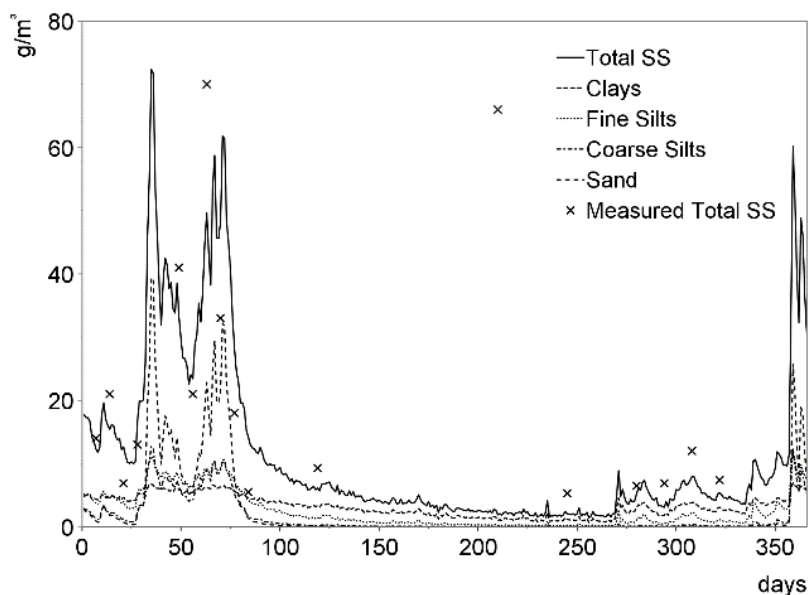


Figure 3-9 : Evolution temporelle des concentrations calculées en MES totales (« Total SS », g/m^3 , courbe continue), argiles (« Clays », tirets), limons fins (« Fine Silts », pointillés), limons grossiers (« Coarse Silts », tirets et pointillés), sables (« Sand », petits tirets) et concentrations mesurées en MES totales (« Measured Total SS », croix) dans la colonne d'eau à Eijsden (617 km) sur la Meuse (année 2020)

Les équations décrivant la conservation des matières en suspension dans l'eau et les sédiments de fond s'expriment de la manière suivante :

Les sédiments en suspension

$$\partial/\partial t SS_j + u \partial/\partial x SS_j = 1/A \cdot \sum_i Q_i \cdot SS_{j,i} \cdot \delta(x - x_i) - SED_j/h + RS_j/h$$

Les sédiments de fond

$$\frac{\partial}{\partial t} BS_j = SED_j - RS_j$$

Où

$$SED_j(x, t)$$

$$= W_j \cdot SS_j \cdot (1 - \tau_b/\tau_{s,j}) \quad \text{si } \tau_b < \tau_{s,j}$$

$$= 0 \quad \text{si } \tau_b \geq \tau_{s,j}$$

$$RS_j(x, t)$$

$$= e_j \cdot (\tau_b/\tau_{r,j} - 1) \quad \text{si } \tau_b > \tau_{r,j}$$

$$= 0 \quad \text{si } \tau_b \leq \tau_{r,j}$$

$$\tau_b = \rho \cdot (g/C^2) \cdot u^2$$

Avec

- $SS_j(x, t)$: la concentration des sédiments en suspension de la classe j (en g/m³), valeur moyenne sur la section
- $SS_{j,i}(t)$: la concentration des sédiments en suspension dans l'affluent i, classe j (en g/m³)
- $BS_j(x, t)$: la concentration en sédiments de fond de la classe j (g/m²)
- $Q_i(t)$: le débit de l'affluent i localisé au point x_i (m³/s)
- $SED_j(x, t)$: le flux de sédimentation (g/m²/s)
- $RS_j(x, t)$: le flux de remise en suspension (g/m²/s)
- W_j : la vitesse de sédimentation de la classe j (m/s)
- e_j : le taux d'érosion de la classe j (g/m²/s)
- $\tau_b(x, t)$: la tension de cisaillement sur le fond (g/m/s²)
- $\tau_{s,j}$: la tension de cisaillement critique de sédimentation de la classe (g/m/s²)
- $\tau_{r,j}$: la tension de cisaillement critique de remise en suspension de la classe j (g/m/s²)
- ρ : la masse spécifique de l'eau (g/m³)
- h : la profondeur de la rivière (m)

3.1.2.2 Sous-modèle complet « Eau - MES - Sédiments - Micropolluants » : MicMod

Le sous-modèle « Eau – MES – Sédiments – Micropolluants », nommé MicMod, tient compte explicitement des phénomènes d'adsorption et désorption des métaux sur les matières en suspension et les sédiments de fond car ces processus jouent un rôle primordial sur le comportement et le devenir des métaux dans les eaux de surface. Ces processus sont fortement dépendants des caractéristiques physiques et chimiques des sédiments. Nous étudions la spéciation des métaux sur des particules inorganiques (minérales) pour la calibration et la validation du sous-modèle dédié aux micropolluants (MicMod). Ces métaux peuvent être considérés comme conservatifs (les seuls processus de disparition sont la dilution et la sédimentation).

En particulier, les métaux sont fortement adsorbés sur les petites particules (argiles et limons), et très peu par les grosses particules de sédiments. Il est considéré que les métaux s'adsorbent chacun indépendamment des autres. Cela se justifie par le fait que les concentrations des substances modélisées (micropolluants), par définition, sont faibles dans les cours d'eau et que, par conséquent, le risque d'avoir un effet de saturation est très faible.

Lorsque les matières en suspension sédimentent, les métaux s'accumulent également sur le fond de la rivière, ce qui donne lieu à des processus d'interaction entre métaux adsorbés sur les sédiments de fond et l'eau interstitielle, et entre ces éléments et la colonne d'eau. Si les tensions de cisaillement sur le fond dépassent des valeurs seuils, les sédiments déposés peuvent être érodés et remis en suspension, ce qui génère un flux de matières en suspension, mais également un flux de métaux, dans la colonne d'eau.

Des campagnes de mesures spécifiques et très détaillées sont en général nécessaires pour recueillir des informations sur ces phénomènes complexes. A la station de surveillance d'Eijsden (Meuse, Pays-Bas), de très nombreuses mesures relatives aux MES, sédiments, métaux adsorbés, ... sont réalisées de manière automatisée. Les données récoltées par ces méthodes permettent d'avoir une vision ponctuelle de la contamination des MES et des sédiments par les métaux. La modélisation du transport des métaux par l'eau et les sédiments permet d'obtenir une estimation de la dynamique spatio-temporelle de la contamination et de l'importance de ces processus.

3.1.2.2.1 *Processus représentés dans MicMod*

Le sous-modèle MicMod, basé sur des développements antérieurs de Deliège et al. (2010) et Everbecq et al. (2008, 2005), représente les processus suivants (Figure 1-2) :

- Le transport dans l'eau (phase liquide)
- Le transport sur les matières en suspension (phase solide)
- L'adsorption/désorption des métaux de la phase liquide sur les matières en suspension (organiques et minérales – multi-classes)
- L'adsorption/désorption des métaux sur les sédiments du lit de la rivière
- Les phénomènes d'adsorption/désorption dépendent de la granulométrie des sédiments et du pH
- La sédimentation des métaux adsorbés par la phase solide de la colonne d'eau
- La remise en suspension des métaux adsorbés sur les sédiments de fond
- Éventuellement (pour les autres micropolluants que les métaux lourds), la biodégradation des micropolluants (linéaire, dépendant de la température), dans la colonne d'eau et par le biofilm (sédiments de fond)

- Éventuellement, la volatilisation des micropolluants présents dans la phase liquide vers l'atmosphère
- Éventuellement, la photodissociation des micropolluants présents dans la phase liquide
- Éventuellement, la désintégration radioactive des micropolluants présents dans la phase liquide

Le sous-modèle MicMod est basé sur les hypothèses suivantes :

- Les métaux adsorbés sur les matières en suspension suivent les mouvements des MES : transport, sédimentation ou remise en suspension
- L'interaction eau - matières sédimentaires est la somme des processus d'adsorption et de désorption entre l'eau et une classe de particules
- Le processus d'adsorption (eau $\rightarrow$ MES ou eau $\rightarrow$ sédiments de fond) est considéré proportionnel à la concentration dans l'eau. Le processus de désorption est proportionnel à la concentration dans le sédiment. La cinétique de ces réactions est décrite par le coefficient de distribution (K_{dj} , j étant la classe de particules) de telle sorte que si l'équilibre est atteint, le rapport entre la concentration dans le sédiment (en mg/g), et la concentration dans l'eau (en mg/m³) est égale au coefficient K_{dj} (en m³/g). À l'équilibre, la quantité de métaux adsorbés est proportionnelle à la concentration en matières en suspension et/ou de sédiments de fond

Les équations décrivant la conservation des métaux dans l'eau, dans les matières en suspension et dans les sédiments sur le lit de la rivière s'expriment de la manière suivante :

Dans la colonne d'eau

$$\begin{aligned}
 \partial/\partial t (C_w) + u \partial/\partial x (C_w) - \partial/\partial x (K \partial/\partial x (C_w)) = \\
 1/A \cdot \sum_i R_i \cdot PC_{wi} \cdot \delta(x - x_i) \\
 + 1/A \cdot \sum_k Q_k \cdot C_{wk} \cdot \delta(x - x_k) \\
 + \sum_j (SS_j / (1 + SS_j / K_{sss,j})) \cdot 1/\tau_j \cdot (C_{ss,j} - K_{dss,j} \cdot C_w) \\
 + \sum_j \frac{1}{h} (BS_j / (1 + BS_j / K_{sbs,j})) \cdot V_{ads,j} \cdot (C_{bs,j} - K_{abs,j} \cdot C_w) \\
 - Tdeg \cdot C_w \\
 - Vdf \cdot C_w / h \\
 - f_{mp} \cdot Kr \cdot C_w \\
 - \lambda_{100} \cdot Imoy \cdot C_w \\
 - \lambda \cdot C_w
 \end{aligned}$$

Dans les matières en suspension

$$\begin{aligned}
 \partial/\partial t (SS_j \cdot C_{ss,j}) + u \partial/\partial x (SS_j \cdot C_{ss,j}) - \partial/\partial x (K \partial/\partial x (SS_j \cdot C_{ss,j})) = \\
 1/A \cdot \sum_i R_i \cdot PC_{i,j} \cdot \delta(x - x_i) \\
 + 1/A \cdot \sum_k Q_k \cdot SS_{k,j} \cdot C_{ssk,j} \cdot \delta(x - x_k) \\
 - SS_j / (1 + SS_j / K_{sss,j}) \cdot 1/\tau_j \cdot (C_{ss,j} - K_{dss,j} \cdot C_w) \\
 - SED_j \cdot C_{ss,j} / h \\
 + RS_j \cdot C_{bs,j} / h \\
 - Tdeg \cdot SS_j \cdot C_{ss,j} \\
 - Vdf \cdot SS_j \cdot C_{ss,j} / h \\
 - \lambda_{100} \cdot Imoy \cdot SS_j \cdot C_{ss,j} \\
 - \lambda \cdot SS_j \cdot C_{ss,j}
 \end{aligned}$$

Dans les sédiments

$$\begin{aligned}
 \partial/\partial t (BS_j \cdot C_{bs,j}) = \\
 SED_j \cdot C_{ss,j} - RS_j \cdot C_{bs,j} - Tdeg \cdot BS_j \cdot C_{bs,j} - \lambda \cdot BS_j \cdot C_{bs,j} \\
 - BS_j / (1 + BS_j / K_{sbs,j}) \cdot V_{ads,j} \cdot (C_{bs,j} - K_{abs,j} \cdot C_w)
 \end{aligned}$$

Avec

- C_w : la concentration du contaminant dans l'eau (en mg/m^3)
- SS^{34}_j : la concentration des matières (solides) en suspension dans l'eau, selon la classe j^{35} (en g/m^3)
- BS_j : la concentration des sédiments sur le fond de la rivière, selon la classe j (en g/m^2)
- SED_j : la sédimentation, flux de matières en suspension, selon la classe j (en $\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$)
- RS_j : la remise en suspension de sédiments de fond, selon la classe j (en $\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$)
- $C_{ss,j}$: la concentration du contaminant dans les matières en suspension, selon la classe j (en mg/g)
- $C_{bs,j}$: la concentration du contaminant dans les sédiments du lit de la rivière, selon la classe j (en mg/g)
- R_i : le $i^{\text{ème}}$ rejet de contaminant dans la rivière (en g/s)
- δ : symbole de Dirac (en m^{-1})
- PC_{iw} : la proportion du rejet R_i de contaminant sous forme dissoute
- $PC_{i,j}$: la proportion du rejet R_i adsorbé sur les matières en suspension de classe j
- $K_{dss,j}$: le coefficient de distribution eau / matières en suspension (en m^3/g) pour la classe j
- $K_{dbs}^{36}_j$: le coefficient de distribution eau / sédiments de fond (en m^3/g) pour la classe j
- T_j : la constante de temps caractéristique pour l'adsorption / désorption du contaminant sur les matières en suspension, pour la classe j (en s^{-1})
- $K_{ss,j}$: constante de saturation (m^3/g)
- $V_{ads,j}$: la vitesse caractéristique pour l'adsorption / désorption du contaminant sur les sédiments de fond, pour la classe j (en m/s)
- $K_{sbs,j}$: constante de saturation (m^2/g)
- u : la vitesse de la rivière (en m / s)
- A : la section de la rivière (m^2)
- h : la hauteur d'eau de la rivière (m)
- x : la distance à la source de la rivière (m)
- T_{deg} : le coefficient de dégradation (en s^{-1})
- v_{df} : la vitesse de dégradation par le biofilm (m/s)
- K_r : le coefficient de réaération (s^{-1})
- f_{mp} : facteur de volatilisation (par rapport au coefficient de réaération)
- λ_{100} : le taux de photodissociation (j^{-1}) pour une intensité lumineuse de $100 \text{ W}/\text{m}^2$
- I_{moy} : l'intensité lumineuse moyenne sur la colonne d'eau (W/m^2)
- λ : la constante de désintégration (en s^{-1})

Notons que les termes de dégradation décrits dans ces équations conceptuelles ne concernant pas les métaux étudiés (cuivre et zinc).

³⁴ De manière générale, les paramètres avec un indice « SS » correspondent aux matières en suspension dans la colonne d'eau et ceux avec un indice « BS » aux sédiments de fond

³⁵ Pour avoir une notation « générique », on peut considérer que la classe de sédiments « 0 » correspond aux matières organiques particulières

³⁶ On peut supposer, en première approche, que ce coefficient est égal au coefficient pour les matières en suspension. Cette hypothèse est acceptable pour une classe donnée. Ce n'est plus le cas si on considère les sédiments de manière globale (les sédiments de fond reprenant beaucoup plus de sédiments de divers calibres)

Ces équations sont en partie calibrées (Tableau 1-1) avec le développement de méthodes spécifiques et validées sur des bassins versants bien instrumentés. Ces méthodes de calibration intègrent de larges éventails de critères et de paramètres, avec la mobilisation de sources de données qui couvrent de nombreux sites de surveillance des eaux de surface. Dans le Chapitre 3.2, les valeurs de coefficients de distribution (K_d) spécifiques à chaque classe de particules (argiles, limons fins et limons grossiers) sont calibrées et validées sur la Meuse et la Moselle française. Dans le Chapitre 3.3, le cuivre et le zinc sont spécifiquement étudiés afin de calibrer et valider des paramètres peu accessibles à la mesure : l'équivalent habitant, les apports diffus par les sols, les vitesses de sédimentation, ...

3.1.2.2.2 *Termes sources de pollution considérés dans MicMod*

La pression urbaine concentre d'innombrables usages de produits chimiques (usages domestiques, transports, construction et aménagement urbain, ...), et représente à ce titre une source importante de polluants, rejetés notamment via les eaux urbaines, qu'il s'agisse d'eaux usées ou pluviales. Les matériaux utilisés pour la construction des bâtiments contiennent un grand nombre de substances susceptibles d'avoir un impact néfaste sur l'environnement et qui peuvent être lessivées par le ruissellement. Les résultats de l'étude de Gromaire et al. (2002) à Paris, montrent que les toitures constituent la principale source de pollution métallique du bassin versant : plus de 80% de la masse de cadmium, de plomb et de zinc contenue dans la totalité des eaux de ruissellement du bassin, et plus de 50% de la masse de cuivre. Les matériaux utilisés pour la construction des villes mosanes et mosellanes sont relativement similaires.

Les sources de micropolluants dans l'écosystème aquatique sont donc multiples. L'INERIS (2026, 2017) a défini 13 voies d'apports dans le cadre de la réalisation d'inventaires d'émissions, rejets et pertes de micropolluants au niveau national, avec pour objectifs de (i) fixer des objectifs de réduction ciblés par l'identification des principales sources et leurs contributions respectives, (ii) préparer des programmes de mesures de gestion et évaluer leur efficacité, (iii) identifier le manque de connaissances et le besoin de mettre en œuvre d'autres stratégies de surveillance et de rapportage. Le rôle des inventaires rencontre également les obligations de la DCE (vérifier l'atteinte des objectifs environnementaux relatifs à la réduction ou la suppression des émissions de substances et identifier les éventuels besoins de mesures de gestion complémentaires concernant les substances chimiques).

Cet inventaire des émissions quantifie les flux totaux de certaines substances atteignant les eaux de surface. Il doit permettre de distinguer les contributions des différentes sources et voies de transferts vers ces eaux afin d'identifier un levier d'action pour réduire les sources prépondérantes. Les voies d'apports définies par l'INERIS sont les suivantes :

- P1. Les retombées atmosphériques directes sur les eaux de surface
- P2. L'érosion
- P3. Le ruissellement depuis les terres perméables
- P4. Les eaux souterraines
- P5. Les émissions directes de l'agriculture et dérivées de pulvérisation
- P6. Le ruissellement depuis les surfaces imperméabilisées
- P7. Les déversoirs d'orage et eaux pluviales du système séparatif
- P8. Les stations de traitement des eaux usées collectives
- P9. Les eaux usées des ménages non raccordés
- P10. Les émissions industrielles
- P11. Les émissions directes de mines abandonnées (les sites miniers en activité sont traités comme des émissions industrielles)

- P12. Les émissions directes de la navigation intérieure / fluviale (y compris les matériaux de construction des voies navigables)
- P13. Le fond géochimique

Pour des raisons pratiques, l'INERIS a quantifié précisément une partie de ces sources d'émissions pour une sélection de substances devant faire l'objet d'un inventaire d'émissions. Les principales sources de polluants ont donc dû être identifiées et hiérarchisées, ainsi que les polluants principaux. Les sources suivantes sont couvertes dans le document guide (INERIS, 2017, 2026) : P1, P3, P5 à P10, P12.

Le sous-modèle MicMod considère des sources contaminantes équivalentes à celles de l'INERIS. Les voies d'apports de métaux au réseau de rivières utilisées dans le sous-modèle sont les suivantes :

- Les rejets urbains (sur base de la notion d'équivalent-habitant) : P8 et P9
- Les rejets industriels (sur base des inventaires de rejets) : P10
- Les apports directs par le cheptel (sur base d'un taux de rejet direct) : P5
- Les apports diffus des sols (sur base de la notion de fonction d'apport³⁷, (Deliège et al., 2009)) : P2, P3, P6 et P13

Dans le cadre des simulations de micropolluants réalisées sur de grands bassins versants comme ceux de la Meuse et de la Moselle, les sources telles que (i) les retombées atmosphériques directes sur les eaux de surface, (ii) les eaux souterraines et (iii) les émissions directes de la navigation intérieure et fluviale peuvent être considérées comme faibles et négligées. Les déversoirs d'orage et eaux pluviales du système séparatif pourraient être pris en compte explicitement si des mesures de terrain étaient disponibles (LIFE Belini, 2026). Dans ce travail, ils sont essentiellement intégré via les fonctions d'apports diffus des sols (urbains et cultures), et, pour l'Agence de l'Eau Rhin Meuse, via des données spécifiques journalières. Les émissions directes de mines abandonnées peuvent être importantes localement³⁸. Des travaux visant à caractériser ces apports et les prendre en compte de manière explicite sont en cours au laboratoire PeGIRE (Mimouni et al., 2024).

Le taux d'abattement implémenté par métal est actuellement un taux unique, non différencié par type de station d'épuration.

Les substrats rocheux en Moselle et en Région Wallonne (Meuse) sont globalement sédimentaires, mais de natures différentes. La géologie de la Moselle se caractérise principalement par des calcaires et des marnes (roches sédimentaires composées de calcaires et d'argiles), alors que la géologie de la Meuse moyenne peut être assimilée essentiellement à des calcaires et des grès. La nature différente du substrat exerce une influence sur la dynamique sédimentaire des cours d'eau (taille des particules, concentrations particulières, ...). La composition davantage argileuse des sédiments mosellans impacte *de facto* les concentrations particulières en métaux.

Le Chapitre 3.3 décrit les méthodologies d'estimation des rejets et apports de contaminants chimiques aux rivières, ainsi que les références bibliographiques utilisées.

³⁷ Concentration de lessivage d'un polluant par type d'occupation du sol qui, multipliée par le débit spécifique, permet de calculer un flux de polluant vers le milieu récepteur

³⁸ Dans les bassins de la Moselle et de la Meuse, il existe des problématiques d'eaux d'exhaure d'anciennes mines de charbon. Dans les Vosges (Moselle), des eaux d'exhaure d'anciennes mines de fer augmentent localement la contamination aux métaux lourds (Vaute & Guignat, 2022)

3.1.2.2.3 Distribution de contaminants chimiques entre les différentes classes granulométriques

Les mesures des concentrations dissoutes et totales en métaux sont généralement disponibles aux stations de surveillance étudiées. Les concentrations particulières en métaux, si elles sont connues, sont des concentrations sur les MES totales. Or il est intéressant et utile de connaître les concentrations particulières en métaux par classe granulométrique (par classe de MES) afin de calculer notamment les coefficients de distribution pour les classes de particules les plus fines (argiles, limons fins et limons grossiers) afin de prendre en compte la capacité d'adsorption plus importante de ces particules. Les données sur la granulométrie sont disponibles à Eijsden sur la Meuse (mais pas les concentrations en métaux sur les fractions granulométriques de différentes tailles).

Il est donc nécessaire d'établir une méthode de calcul des concentrations particulières sur les fractions fines en métaux à partir des données disponibles. Un certain nombre d'hypothèses sont à définir dans le sous-modèle MicMod. L'adsorbance par unité de surface est supposée la même pour les différentes classes granulométriques. Les concentrations en métaux dans les MES, considérant l'équilibre, sont inversement proportionnelles à la taille des particules, et le K_d est inversement proportionnel à la taille des particules.

A partir des mesures à Eijsden, les coefficients de distributions pour le Cu et le Zn sur les MES totales et par classe de MES ont pu être calculés. En appliquant le principe selon lequel le K_d est le rapport de concentration à l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide, et en posant l'hypothèse que le K_d est indépendant de la concentration en MES, la concentration en Cu et Zn adsorbés est proportionnelle à la concentration en MES.

Les diamètres moyens des particules considérées dans MicMod sont les suivants :

- Les argiles (arg) sont des particules dont le diamètre est $< 2 \mu\text{m}$, avec un diamètre moyen = $1 \mu\text{m}$
- Les limons fins (lif) sont des particules dont le diamètre $< 16 \mu\text{m}$, avec un diamètre moyen = $9 \mu\text{m}$
- Les limons grossiers (lig) sont des particules dont le diamètre $< 64 \mu\text{m}$, avec un diamètre moyen = $40 \mu\text{m}$

Afin de résoudre le calcul des concentrations particulières par classe de MES, nous posons le postulat qu'il y a un rapport 9 entre la concentration de métal adsorbé sur particules $< 2 \mu\text{m}$ et la concentration de métal adsorbé sur particules $< 16 \mu\text{m}$ ($C_{\text{MES9}} = C_{\text{MES1}} / 9$). Et un rapport 40 entre la concentration de métal adsorbé sur particules $< 2 \mu\text{m}$ et la concentration de métal adsorbé sur particules $< 64 \mu\text{m}$ ($C_{\text{MES40}} = C_{\text{MES1}} / 40$). Cela revient à résoudre une équation à une inconnue :

$$\text{MES}_1 * C_{\text{MES1}} + \text{MES}_9 * C_{\text{MES1}} / 9 + \text{MES}_{40} * C_{\text{MES1}} / 40 = \text{MES} * C_{\text{MES}}$$

Où

MES : concentration en MES totales (mg/l)

MES₁ : concentration en MES $< 2 \mu\text{m}$ (mg/l)

MES₉ : concentration en MES $< 16 \mu\text{m}$ (mg/l)

MES₄₀ : concentration en MES $< 64 \mu\text{m}$ (mg/l)

C_{MES} : fraction du métal adsorbé sur toutes les MES (mg/kg)

C_{MES1} : fraction du métal adsorbé sur les MES $< 2 \mu\text{m}$ (mg/kg)

C_{MES9} : fraction du métal adsorbé sur les MES $< 16 \mu\text{m}$ (mg/kg)

C_{MES40} : fraction du métal adsorbé sur les MES $< 64 \mu\text{m}$ (mg/kg)

Sachant que :

$$C_{\text{MES9}} = C_{\text{MES1}} / 9$$

$$C_MES40 = C_MES1 / 40$$

On obtient :

$$C_MES1 = (MES * C_MES) / (MES_1 + MES_9 / 9 + MES_40 / 40)$$

Il devient donc possible de calculer la concentration en métal particulaire adsorbé sur les argiles C_MES1 , donc la concentration en métal particulaire adsorbé sur les limons fins C_MES9 et la concentration en métal particulaire adsorbé sur les limons grossiers C_MES40 . Il existe un rapport 10 entre la concentration en métal adsorbé sur les particules d'argiles et la concentration en métal adsorbé sur les matières organiques. Ceci est relativement comparable au rapport entre les métaux adsorbés sur les argiles et les limons fins.

Il y a un rapport 9 entre le coefficient de distribution des argiles et le coefficient de distribution des limons fins. Et un rapport 40 entre le coefficient de distribution des argiles et le coefficient de distribution des limons grossiers.

Les valeurs de ces coefficients de distribution spécifiques sont indiquées au Paragraphe 3.1.4.

3.1.3 Sites d'études et données disponibles

Des sites d'étude bien instrumentés ont été sélectionnés dans des bassins versants ouest européens afin de réaliser ces travaux. Deux rivières économiquement importantes, la Moselle et la Meuse, ont été étudiées et leurs niveaux de pollution environnementale en cuivre et en zinc ont été caractérisés. Ces travaux ont été publiés et sont présentés au Chapitre 3.2 et au Chapitre 3.3.

La Moselle a été étudiée dans sa partie française, sur les 314 km de rivière amont de son cours majeur, et ses affluents. Les données mesurées utilisées sont accessibles sur le site web français Naïades (<https://naiades.eaufrance.fr/>). Les données de l'Etat des Lieux (2019) ont également été utilisées, ainsi que celles des Inventaires des Émissions, pertes et rejets sur le bassin Rhin-Meuse (2019). Les documents de l'INERIS (2017, 2022, 2026) ont été consultés.

La Meuse a été étudiée dans sa partie moyenne, en Wallonie et à la frontière avec les Pays-Bas, en exploitant les données de la station de surveillance d'Eijsden. Les mesures utilisées sont accessibles sur le réseau wallon Aquaphyc (<http://environnement.wallonie.be/aquaphyc/#/aquaphyc/home>), et sur le site web hollandais Waterinfo (<https://waterinfo.rws.nl>). Les informations à la station d'Eijsden reprennent des mesures journalières, sur les différentes classes de sédiments, ... et sont donc plus complètes que celles du réseau Aquaphyc.

3.1.3.1 Analyse et traitement des données françaises (Moselle)

L'Agence de l'Eau Rhin-Meuse a mis en place une méthodologie destinée à établir l'état des lieux des districts du Rhin et de la Meuse, entre autres par le développement d'un réseau de surveillance de la qualité de l'eau. Les bases de données construites à partir de ce réseau constituent un des socles de connaissance nécessaire à la mise en œuvre d'une politique de l'eau pertinente au niveau du bassin. C'est sur la base de cette surveillance que sont établis les diagnostics de pressions, expertises concernant les bilans de qualité des rivières, leur évolution dans le temps, mais aussi les projections dans le futur, les objectifs à leur assigner et les moyens à mettre en œuvre pour y parvenir. Le BV Rhin-Meuse dispose d'un réseau de 800 sites de surveillance en eaux de surface. Entre 2 et 4 millions de données sur la qualité des eaux sont produites chaque année, avec 700 paramètres analysés. Les données produites sont de diverses natures : débits / hauteurs d'eau, concentrations de multiples paramètres chimiques (sur l'eau, les sédiments, les matières en suspension, certains supports biologiques comme les poissons, les mollusques ou crustacés), températures des eaux de surface, inventaires biologiques ou hydromorphologiques et indicateurs associés.

Les rejets de polluants peuvent être caractérisés par leurs voies d'apport ou origines (sources de pollution). Les principales voies d'apport de métaux dans le bassin Rhin Meuse sont ("Inventaires des Émissions, pertes et rejets sur le bassin Rhin-Meuse", 2019) :

- Les retombées atmosphériques (P1)
- Le ruissellement agricole (P3)
- Le ruissellement des surfaces imperméabilisées (P6)
- Les déversoirs d'orage (P7)
- Les rejets de stations d'épuration (P8)
- Les eaux usées des ménages non raccordés (P9)
- Les industries (P10)

Avec, pour le zinc, des contributions importantes de P6 (district de la Meuse) et P8 (district du Rhin), et pour le cuivre, P7 et P9 (district de la Meuse) et P10 (district du Rhin).

Parmi les dix plus gros flux émis sur le bassin Rhin-Meuse par l'ensemble des voies d'apport analysées figurent le cuivre et le zinc (substances de l'état écologique). Ces métaux sont à l'origine d'un dépassement de Normes de Qualité Environnementale (NQE) dans les eaux de surface ("Etat des Lieux", 2019). Ils représentent les deux plus gros flux émis, pour un total sur le Rhin et la Meuse de : Zn = 77 622 kg/an et Cu = 24 693 kg/an. Des actions sont menées pour limiter leurs émissions industrielles. Dans ce cadre, l'Agence de l'Eau déclare que les outils de modélisation dédiés à la planification et à la gestion de scénarios sont pertinents, afin d'évaluer l'efficacité de mesures visant à réduire les flux par voies d'apport. En ce sens, la représentation explicite des sources de pollution sur le BV constitue un atout majeur pour la réalisation de ce type de scénarios.

Ce classement des dix plus gros flux ne prend pas en compte la toxicité des différentes substances. Un ratio a été calculé entre le flux émis et la NQE des substances (en l'absence de NQE moyenne, la NQE maximale a été utilisée). Le cuivre est en 3^e place et le zinc en 7^e place ("Inventaires des Émissions, pertes et rejets sur le bassin Rhin-Meuse", 2019).

A titre illustratif, quelques résultats sont présentés ici, en complément des résultats principaux repris au Chapitre 3.3.

Le domaine de travail pour la réalisation des simulations sur la Moselle est extrait du domaine Rhin Meuse construit et utilisé au laboratoire et à l'Agence de l'Eau Rhin Meuse depuis le début des années 2000. Le système de projection utilisé dans l'application est la Nouvelle Triangulation Française (NTF), système géodésique couvrant le territoire français métropolitain. Les données orohydrographiques utilisées datent de la période de construction du domaine Rhin Meuse, ce qui se justifie par la faible évolution au cours du temps de ces informations. Les bases de données hydrométéorologiques et rejets nous ont été transmises par l'Agence de l'Eau Rhin Meuse en novembre 2020. Elles sont également téléchargeables librement pour une partie d'entre elles (débits, températures, insolation, mesures de qualité, ...). Elles couvrent un large set d'années, dont les principales utilisées dans le cadre de ce travail sont 2018, 2019 et 2020³⁹.

Pour tous les éléments chimiques qui ont la capacité à se fractionner sous formes dissoute et particulaire, l'adsorbabilité peut être estimée par le ratio dissous/total. Les mesures de concentrations en cuivre et en zinc ont été réalisées sur eau brute et sur eau filtrée pour l'année 2019 au niveau de la station de surveillance de Sierck sur la Moselle.

Des simulations ont été réalisées sur le BV de la Moselle avec le sous-modèle MicMod. Elles ont permis de calculer les concentrations en cuivre et en zinc pour les fractions dissoutes, particulières et totales. Le Tableau 3-4 montre les ratios basés sur les concentrations mesurées à la station de Sierck et calculées avec MicMod.

³⁹ L'année 2020 a été complétée par des données issues du site internet Naiades (<https://naiades.eaufrance.fr/>)

	Zinc	Cuivre
Mesures Inventaire émissions (2019)	0.57	0.78
Calculs Simulations MicMod	0.56	0.79

Tableau 3-4 : Ratio dissous/total pour les concentrations en zinc et en cuivre, mesurées à la station de surveillance de Sierck et calculées avec MicMod

Les ratios établis à partir des mesures à la station de surveillance de Sierck (Moselle) et des résultats de la simulation MicMod sont très proches. En conclusion :

- Les concentrations en Cu et Zn dissoutes et totales peuvent être estimées validées sur la Moselle à Sierck pour l'année 2019
- La fraction dissoute du Cu est importante ; environ 78% du Cu se trouve sous forme dissoute. Le Cu est donc peu adsorbable sur les MES (22% de Cu est sous forme adsorbée)
- Le Zn est davantage adsorbable, les fractions dissoutes et particulaires sont équivalentes (57% sous forme dissoute et 43% sous forme particulaire)

Ces résultats obtenus sur la Moselle française sont corroborés par les études de Knöchel (2003) et Garneau et al. (2017). Ces travaux démontrent que le cuivre présente une fraction dissoute importante et que le zinc est principalement transporté sous forme particulaire.

L'exploitation des données de l'Agence de l'Eau Rhin Meuse a permis, pour le Cu et le Zn sur la Moselle française, de (i) réaliser des simulations sur les années 2019 et 2020, (ii) calibrer les coefficients de distribution⁴⁰, (iii) calibrer les apports diffus par les sols et (iv) calibrer les vitesses de sédimentation. Les résultats détaillés de ces simulations sont présentés aux Chapitre 3.2 et Chapitre 3.3. Les Tableau 3-5 et Tableau 3-6 présentent les valeurs caractéristiques calibrées et validées sur la Moselle.

3.1.3.2 Analyse et traitement des données wallonnes à Eijsden (Meuse)

Le domaine de travail pour la réalisation des simulations sur la Meuse est extrait du domaine de la Région Wallonne étendu au-delà de ses frontières, construit et utilisé au laboratoire depuis la fin des années 1990. Le système de projection utilisé dans l'application est le Lambert Belge 1972, dite « conique conforme » car elle ne déforme pas les angles mesurés mais bien les distances. Les données orohydrographiques utilisées datent de la période de construction du domaine RW, ce qui se justifie par la faible évolution au cours du temps de ces informations. Les bases de données hydrométéorologiques et rejets nous ont été transmises par le SPW (BdD 2010 à 2021). Elles sont également téléchargeables librement pour une partie d'entre elles (débits, températures, insolation, mesures de qualité, ...). Les années utilisées pour les simulations sont 2019, 2020 et 2021.

La station de mesures d'Eijsden se situe sur la Meuse au Pays-Bas (Figure 3-10), à la frontière belgo-hollandaise. Cette station reprend de nombreuses chroniques de mesures :

- Des concentrations dissoutes et totales (1 x / semaine) pour des micropolluants (métaux, HAP, PCB, Organochlorés, ...) depuis les années 1970

⁴⁰ Le Chapitre 3.2 présente la détermination des coefficients de distribution sur les MES et les sédiments de fond en Moselle : les mesures de qualité réalisées aux stations de Liverdun et Sierck ont été utilisées pour les MES et les stations de Ramonchamp, Saulx, Archettes, Tonnoy, Liverdun, Vandières et Sierck pour les sédiments de fond

- Des MES totales, % < 2 μ m, % < 16 μ m, % <64 μ m (1x / semaine)
- Des fractions de micropolluants adsorbés sur les MES totales
- ...

Ces données sont téléchargeables librement sur le site <https://waterinfo.rws.nl/#!/bulkdownload/kaart/>



Figure 3-10 : Carte du DHI de la Meuse, avec un zoom sur la frontière belgo-hollandaise et la station de surveillance d'Eijsden

Les sets de mesures disponibles à Eijsden ont permis d'étudier le cuivre et le zinc, leur adsorbabilité, leur transport, leurs niveaux de pollution, ... Leurs concentrations dissoutes et particulières ont pu être étudiées sur de longues chroniques. Leurs coefficients de distribution pour les différentes fractions granulométriques des matières en suspension ont pu être calculés (voir les périodes au Tableau 1-1). La Figure 3-11 présente les K_d du cuivre pour les MES totales, les argiles, les limons fins et grossiers.

Les mesures sur les granulométries fines sont plus nombreuses sur la période 2002 à 2012 (que pour les années suivantes). Les coefficients de distribution ont donc été calibrés sur cette période-là. La validation a porté sur les années de simulation 2019 à 2021 (voir Chapitre 3.2).

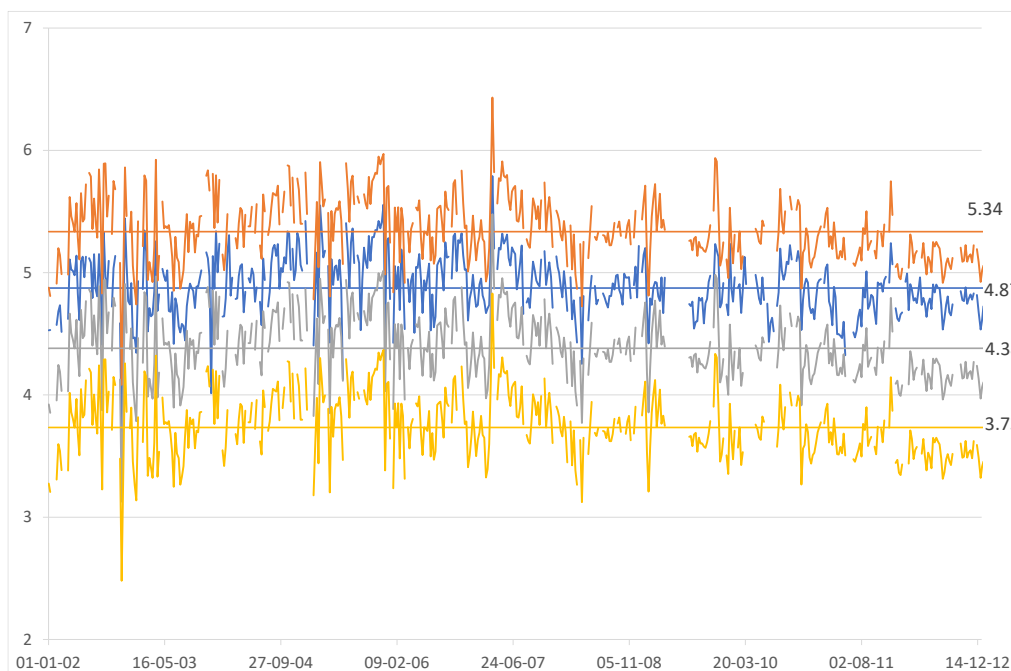


Figure 3-11 : Coefficients de distribution ($\lg K_d$ en l/kg) du cuivre à Eijsden (Meuse), sur la période 2002-2012. $\lg K_d$ calculés pour les MES totales (ligne bleue), pour les argiles (ligne orange), pour les limons fins (ligne grise), pour les limons grossiers (ligne jaune). Médianes des $\lg K_d$ pour chaque classe de particules (lignes horizontales) et valeurs indiquées (à droite)

Les résultats principaux relatifs aux K_d sont présentés dans l'article du Chapitre 3.2.

La Figure 3-11 montre une grande variabilité du K_d signifiant que l'équilibre n'est pas atteint dans la colonne d'eau au moment où les mesures sont réalisées (cet équilibre n'est d'ailleurs jamais vraiment atteint en conditions naturelles). L'équilibre instantané est une hypothèse théorique. Le K_d dépendant des conditions chimiques du milieu, il est loin d'être une constante (Garneau et al., 2017). Le coefficient de distribution du cuivre pour les MES totales (Figure 3-11) est inférieur à celui des argiles, et supérieur à celui des limons fins et des limons grossiers.

Les valeurs médianes ont été utilisées pour l'analyse statistique. Le point central de la distribution est le choix le plus pertinent pour l'analyse de grands ensembles de données. Cette statistique permet (au contraire de la moyenne) d'éliminer les valeurs extrêmes qui peuvent être liées à un événement particulier (erreurs de mesures, rejets ponctuels de métaux un jour et à un endroit donnés, qui ne seraient pas représentatifs des niveaux de pollution caractéristiques, ...).

Les K_d du cuivre sont, d'après la littérature, de l'ordre de 20 à 80 l/g (Lu & Allen, 2006). Les valeurs calculées à Eijsden sont du même ordre de grandeur (de l'ordre de 74 l/g en médiane). Davantage de statistiques, de graphiques et de descriptions sont disponibles au Chapitre 3.2.

L'exploitation des données disponibles à Eijsden sur la Meuse à la frontière belgo-hollandaise a permis, pour le cuivre et le zinc, de (i) calibrer les coefficients de distribution sur base d'un système granulométrique multi-classes (des argiles < 2 μm aux limons grossiers < 64 μm) et de (ii) réaliser des simulations sur les années 2019 à 2021. Les résultats détaillés de ces simulations sont présentés aux Chapitre 3.2 et Chapitre 3.3. Les Tableau 3-7 et Tableau 3-8 présentent les valeurs caractéristiques calibrées et validées sur la Meuse.

3.1.4 Paramètres d'émissions en métaux au milieu récepteur et coefficients de distribution

Les 4 tableaux suivants (Tableau 3-5 à Tableau 3-8) sont des compilations de paramètres utilisés pour les modélisations effectuées dans le cadre des travaux de cette thèse. Certains d'entre eux ont été calibrés et validés : taux d'émission urbain, apports par les sols, coefficients de distribution par classe sédimentaire, ... pour le Cuivre et le Zinc sur les bassins versants de la Moselle et de la Meuse.

Le Chapitre 3.1 décrit ces travaux.

Cuivre (valeurs de référence dans le bassin de la Moselle, 2023)					
<i>Emissions et paramètres</i>	Unité				
Taux Emission urbain	mg/hab.jour	8.5			
Taux émission UGB prairie	mg/ugb/j	40			
Taux émission UGB étable	mg/ugb/j	247			
% rejeté adsorbé sur sédiments		0.2			
Taux abattement dans STEP		0.84			
Q10 : coefficient de variation de la dégradation avec la température		1			
Période de demi-vie de désintégration radioactive	j	1.00E+06			
Taux d'adsorption sur le fond	m/j	0.1			
<i>Apports par les sols</i>	Divers	Urbain	Cultures	Prairies	Bois
Cu-d (mg/m ³)	0.75	3	1.5	1.5	0.75
Cu-p (mg/m ³)	0.25	1	0.5	0.5	0.25
<i>exposant a</i>	0.25	0.37	0.55	0.25	0.25
MES (g/m ³)	5	6	6	3.75	2.5
Argiles (g/m ³)	3	3.75	3.75	2.5	2
<i>exposant a</i>	0.2	0.3	0.3	0.15	0.15
Limons fins (g/m ³)	2	2.5	2.5	1.5	0.8
<i>exposant a</i>	0.35	0.5	0.5	0.35	0.3
Limons grossiers (g/m ³)	0.6	0.75	0.75	0.6	0.5
<i>exposant a</i>	0.6	0.8	0.8	0.6	0.6
Sables (g/m ³)	0.3	0.35	0.35	0.3	0.25
<i>exposant a</i>	0.8	1.2	1.2	0.8	0.8
<i>Matières en suspension</i>					
Classes de sédimentation	Matières Organiques	Coefficient distribution Kd (l/g)		40	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
	Argiles	Coefficient distribution Kd (l/g)		217.69	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		9.30E-06	
	Limonts fins	Coefficient distribution Kd (l/g)		24.19	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		1.20E-05	
	Limonts grossiers	Coefficient distribution Kd (l/g)		5.44	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		2.30E-05	
	Sables	Coefficient distribution Kd (l/g)		0.25	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	

Tableau 3-5 : Paramètres d'émissions et d'apports en cuivre au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence dans le bassin de la Moselle, 2023)

Chapitre 3 : Dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans des bassins versants Ouest Européens

Zinc (valeurs de référence dans le bassin de la Moselle, 2023)					
	Unité				
<i>Emissions et paramètres</i>					
Taux Emission urbain	mg/hab.jour	10			
Taux émission UGB prairie	mg/ugb/j	400			
Taux émission UGB étable	mg/ugb/j	400			
% rejeté adsorbé sur sédiments		0.2			
Taux abattement dans STEP		0.61			
Q10 : coefficient de variation de la dégradation avec la température		1			
Période de demi-vie de désintégration radioactive	j	1.00E+06			
Taux d'adsorption sur le fond	m/j	0.1			
<i>Apports par les sols</i>					
	Divers	Urbain	Cultures	Prairies	Bois
Zn-d (mg/m³)	5.6	22.5	7	7	5.6
Zn-p (mg/m³)	1.85	7.5	2.5	2.5	1.9
exposant a	0.32	0.34	0.64	0.32	0.32
MES (g/m³)	5	6	6	3.75	2.5
Argiles (g/m³)	3	3.75	3.75	2.5	2
exposant a	0.2	0.3	0.3	0.15	0.15
Limons fins (g/m³)	2	2.5	2.5	1.5	0.8
exposant a	0.35	0.5	0.5	0.35	0.3
Limons grossiers (g/m³)	0.6	0.75	0.75	0.6	0.5
exposant a	0.6	0.8	0.8	0.6	0.6
Sables (g/m³)	0.3	0.35	0.35	0.3	0.25
exposant a	0.8	1.2	1.2	0.8	0.8
<i>Matières en suspension</i>					
Classes de sédimentation	Matières Organiques	Coefficient distribution Kd (l/g)		80	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
	Argiles	Coefficient distribution Kd (l/g)		391.32	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		9.30E-06	
	Limons fins	Coefficient distribution Kd (l/g)		48.92	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		1.20E-05	
	Limons grossiers	Coefficient distribution Kd (l/g)		6.11	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		2.30E-05	
	Sables	Coefficient distribution Kd (l/g)		2.5	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	

Tableau 3-6 : Paramètres d'émissions et d'apports en zinc au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence dans le bassin de la Moselle, 2023)

Modélisation de la dynamique spatio-temporelle de micropolluants à l'échelle des bassins versants
en France et en Wallonie

Cuivre (valeurs de référence en Région Wallonne, 2023)					
<i>Emissions et paramètres</i>	Unité				
Taux Emission urbain	mg/hab.jour	8.5			
Taux émission UGB prairie	mg/ugb/j	40			
Taux émission UGB étable	mg/ugb/j	247			
% rejeté adsorbé sur sédiments		0.2			
Taux abattement dans STEP		0.84			
Q10 : coefficient de variation de la dégradation avec la température		1			
Période de demi-vie de désintégration radioactive	j	1.00E+06			
Taux d'adsorption sur le fond	m/j	0.1			
<i>Apports par les sols</i>	Divers	Urbain	Cultures	Prairies	Bois
Cu-d (mg/m ³)	0.75	3.5	1.6	1.6	0.75
Cu-p (mg/m ³)	0.25	0.4	0.3	0.3	0.25
<i>exposant a</i>	0.25	0.37	0.55	0.25	0.25
MES (g/m ³)	3	6	6	3.75	2.25
Argiles (g/m ³)	3	4	4	2.5	2
<i>exposant a</i>	0.2	0.3	0.3	0.15	0.15
Limons fins (g/m ³)	2	2.5	2.5	1.5	0.8
<i>exposant a</i>	0.35	0.6	0.6	0.35	0.3
Limons grossiers (g/m ³)	0.6	0.75	0.75	0.6	0.5
<i>exposant a</i>	0.6	0.9	0.9	0.6	0.6
Sables (g/m ³)	0.3	0.35	0.35	0.3	0.25
<i>exposant a</i>	0.8	1.5	1.5	0.8	0.8
<i>Matières en suspension</i>					
Classes de sédimentation	Matières Organiques	Coefficient distribution Kd (l/g)		40	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
	Argiles	Coefficient distribution Kd (l/g)		217.69	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		9.30E-06	
	Limonts fins	Coefficient distribution Kd (l/g)		24.19	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		1.20E-05	
	Limonts grossiers	Coefficient distribution Kd (l/g)		5.44	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		2.30E-05	
	Sables	Coefficient distribution Kd (l/g)		0.25	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.27	

Tableau 3-7 : Paramètres d'émissions et d'apports en cuivre au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence en Région Wallonne, 2023)

Chapitre 3 : Dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans des bassins versants Ouest Européens

Zinc (valeurs de référence en Région Wallonne, 2023)					
<i>Emissions et paramètres</i>	Unité				
Taux Emission urbain	mg/hab.jour	10			
Taux émission UGB prairie	mg/ugb/j	400			
Taux émission UGB étable	mg/ugb/j	400			
% rejeté adsorbé sur sédiments		0.2			
Taux abattement dans STEP		0.61			
Q10 : coefficient de variation de la dégradation avec la température		1			
Période de demi-vie de désintégration radioactive	j	1.00E+06			
Taux d'adsorption sur le fond	m/j	0.1			
<i>Apports par les sols</i>	Divers	Urbain	Cultures	Prairies	Bois
Zn-d (mg/m³)	3.4	13.5	6.75	6.75	3.4
Zn-p (mg/m³)	1.1	4.5	2.25	2.25	1.1
<i>exposant a</i>	0.32	0.34	0.64	0.32	0.32
MES (g/m³)	5	6	6	3.75	2.25
Argiles (g/m³)	3	4	4	2.5	2
<i>exposant a</i>	0.2	0.3	0.3	0.15	0.15
Limons fins (g/m³)	2	2.5	2.5	1.5	0.8
<i>exposant a</i>	0.35	0.6	0.6	0.35	0.3
Limons grossiers (g/m³)	0.6	0.75	0.75	0.6	0.5
<i>exposant a</i>	0.6	0.9	0.9	0.6	0.6
Sables (g/m³)	0.3	0.35	0.35	0.3	0.25
<i>exposant a</i>	0.8	1.5	1.5	0.8	0.8
<i>Matières en suspension</i>					
Classes de sédimentation	Matières Organiques	Coefficient distribution Kd (l/g)		80	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
	Argiles	Coefficient distribution Kd (l/g)		391.32	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		9.30E-06	
	Limons fins	Coefficient distribution Kd (l/g)		48.92	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		1.20E-05	
	Limons grossiers	Coefficient distribution Kd (l/g)		6.11	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	
		Vitesse de sédimentation (m/s)		2.30E-05	
	Sables	Coefficient distribution Kd (l/g)		2.5	
		Temps caractérist. Tc (j)		0.5	
		Coefficient pH kpH		0.62	

Tableau 3-8 : Paramètres d'émissions et d'apports en zinc au milieu récepteur, coefficients de distribution spécifiques et vitesses de sédimentation (valeurs de référence en Région Wallonne, 2023)

3.2. Characterizing trace metal contamination and partitioning in the rivers and sediments of Western Europe watersheds

Aline Grard, Jean-François Delière

Laboratoire PeGIRE, Aquapôle, Département de Biologie, Ecologie et Evolution, Faculté des Sciences,
Université de Liège, Liège, Belgique

Article publié dans *Hydrology* 2023, 10, 51.
<https://doi.org/10.3390/hydrology10020051>

Introduction à l'article « Characterizing trace metal contamination and partitioning in the rivers and sediments of western Europe watersheds »

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement d'un modèle dynamique mécanistique dédié au calcul de la relation pression-impact dans l'écosystème aquatique de type rivière par l'ajout de sous-modèles dédiés à des problématiques spécifiques.

Le sous-modèle descriptif de la dynamique spatio-temporelle des micropolluants dans les eaux de surface (MicMod, intégré au modèle « pression-impact » Pegase) nécessite une phase de calibration des processus significatifs déterminant le comportement des micropolluants étudiés (adsorption, disparition, ...). Il est reconnu dans la littérature que les particules fines ont un fort pouvoir adsorbant. L'objectif est de développer un système sédimentaire multi-classes prenant explicitement en compte les particules fines afin de représenter les processus d'adsorption et désorption des micropolluants sur ces particules de granulométrie différente. L'eau et les matières en suspension (MES) sont les deux compartiments de la colonne d'eau qui sont étudiés.

La description des travaux consiste, dans cet article, à calibrer et valider les coefficients de distribution spécifiques à chaque classe de MES (K_d multi-classes en fonction de la granulométrie) pour le cuivre et le zinc sur les BV de la Moselle et de la Meuse.

Les processus d'adsorption et de désorption se produisant sur les sédiments en suspension et les sédiments de fond ont été étudiés sur deux grands sets de données provenant des bassins versants de la Meuse et de la Moselle. Les concentrations en cuivre et en zinc sous forme dissoute et totale, les concentrations totales de sédiments en suspension, les concentrations massiques et les granulométries ont été analysées. Quatre classes granulométriques de particules minérales ont été déterminées. La distribution granulométrique a dû être prise en compte afin d'évaluer la phase particulaire dans la colonne d'eau. Les coefficients de distribution entre les phases dissoute et particulaire ont été calculés pour les deux micropolluants (cuivre et zinc) et pour chaque classe granulométrique. L'objectif de cette étude a été d'améliorer la description des processus impliqués dans le transport et le devenir du cuivre et du zinc dans les écosystèmes aquatiques fluviaux.

Article

Characterizing Trace Metal Contamination and Partitioning in the Rivers and Sediments of Western Europe Watersheds

Aline Grard and Jean-François Delière *

PeGIRE Laboratory, Aquapôle Research Center, Faculty of Sciences, Department of Biology Ecology and Evolution, University of Liège, FOCUS Research Unit: Freshwater and Oceanic sciences Unit of reSearch. Allée de la Découverte 11, Building B53, Quartier Polytech 1, 4000 Liège, Belgium
a.grard@uliege.be

* Correspondence: jfdeliere@uliege.be; Tel.: +32-4-366-23-53

Abstract: Adsorption and desorption processes occurring on suspended and bed sediments were studied in two datasets from western Europe watersheds (Meuse and Mosel). Copper and zinc dissolved and total concentrations, total suspended sediment concentrations, mass concentrations, and grain sizes were analyzed. Four classes of mineral particle size were determined. Grain size distribution had to be considered in order to assess the trace metal particulate phase in the water column. The partitioning coefficients of trace metals between the dissolved and particulate phases were calculated. The objective of this study was to improve the description of the processes involved in the transportation and fate of trace metals in river aquatic ecosystems. Useful data for future modelling, management and contamination assessment of river sediments were provided. As it is confirmed by a literature review, the copper and zinc partitioning coefficients calculated in this study are reliable. The knowledge related to copper and zinc (e.g., partitioning coefficients) will allow us to begin investigations into environmental modelling. This modelling will allow us to consider new sorption processes and better describe trace metal and sediment fates as well as pressure–impact relationships.

Keywords: trace metals; sediment contamination; watershed; partitioning coefficient; water quality; modelling.

1. Introduction

The sediments in large rivers are often considered as a quantitative issue associated with erosion, hydromorphology, etc. However, these sediments are carrying organic and mineral pollutants, so that they can be sources of pollution [1]. The description of the processes that determine the transportation of particulates and dissolved matter in the hydrographic network is of primary importance to characterize pollution emerging from elements with high speciation. A micropollutant is defined as a substance detectable in the environment at very low concentrations (microgram per liter or even nanogram per liter). Very low concentrations of these substances can cause negative effects on living organisms depending on their toxicity, persistence and/or bioaccumulation [2]. Micropollutants are a major issue in the management of surface water quality around the world [3–5]. The biogeochemical processes and the loads from the watershed that modulate micropollutant concentrations have received considerable attention in recent literature. Mathematical modelling helps to simulate the fate and transportation of micropollutants and supports water quality management decisions [3].

Several international environmental organizations consider sediment contamination as a major risk in aquatic environments because heavy metals remain in the environment as micropollutants of high toxicity [1].

The chemical forms (free ions, bound complexes, etc.) of trace metals are controlled by the physicochemical and biological characteristics of the system. Their mobility, transportation and

partitioning in natural river systems (including water columns and sediments) involve very complex processes that depend on the physicochemical properties of the contaminants, water and sediments [6]. Major variations of these forms and concentrations are due to the biogeochemical processes which drive speciation reactions. The dissolved concentrations of these elements depend on their interactions with solid components in the sediment, through adsorption/desorption and dissolution/precipitation reactions coupled to complexation, acidification or redox reactions.

The chemical speciation is reported as the distribution of an element amongst defined chemical species in a system [7]. Trace metals are highly persistent in sediments since they cannot be degraded. Once they have entered an aquatic ecosystem, trace metals are involved in biogeochemical processes and distributed under many different chemical forms. Their reactivity is (i) determined by their interaction with a large variety of inorganic and organic compounds and (ii) controlled by interdependent acid–base, redox, complexation, adsorption, and precipitation reactions [8]. Trace metals interact with a broad spectrum of biotic and abiotic components via dynamic interrelated processes. As a result, they exist in different forms such as free uncomplexed ions, bound to small inorganic or organic ligands, particles, or inorganic or organic colloids, with different reactivity and biological availability [8].

This study focused on Cu and Zn (dissolved and inorganic forms) while interacting with water columns and sediments. The characterization of the dissolved and particulate forms is also a challenge [9]. Attention has to be paid to the solid–liquid partitioning coefficient of trace metals [10]. The partitioning of trace metals between the particulate concentration and dissolved concentration in the water column, expressed as the partition coefficient (K_d), depends on the chemical processes affecting the trace metal phases. Most elements have been documented [11].

The form of a trace metal is one of the major factors for the characterization of some specific pollution. It influences trace metal behavior, ability to sediment, and downstream transportation (depending on the flow velocity and other hydrodynamic conditions of the watercourse).

Particles in a river can be divided into two parts, permanently suspended particles and settleable particles, depending on their grain size and density as well as the flow conditions. The bed sediment is an integral part of a river which also constitutes a sink for metals [1]. After sedimentation on the riverbed, the particles can return to suspension in the water column and may lead to the redistribution of trace metals between the particulate and dissolved phases [10]. Particularly, it is believed that fine sediments of an aquatic system, such as silts and clays, are of extreme importance in the trace metal transportation due to their relative high surface area and their physicochemical properties facilitating then their capacity to adsorb substances [1]. Suspended particles in the water column are usually in a temporary state of exchange with the bed sediment reservoir. On one hand, the hydrodynamic processes of sedimentation, resuspension and generation of particles, coupled with their high reactivity, play a key role in the availability, transportation and fate of metals in the aquatic environment. On another hand, variable physicochemical characteristics, adsorption and desorption reactions and mixing processes influence the particulate metal concentrations [12,13].

The goals of this paper were to (1) improve the description of the processes involved in the transportation and fate of trace metals in the river ecosystem, (2) estimate the partitioning coefficient of trace metals between the dissolved and particulate phases, and (3) provide useful data for water quality management [14], i.e., European Water Framework Directive 2000/60/EC [15], and the assessment of river sediments.

We decided to investigate two large basins in Western Europe: the Meuse District and the Mosel Basin (tributary of the Rhine). They are representative of the European aquatic ecosystem by their typology, hydromorphology and associated pressures.

2. Materials and Methods

2.1. Study Areas

The first investigated basin was the Meuse International District, located in Western Europe (Figure 1).

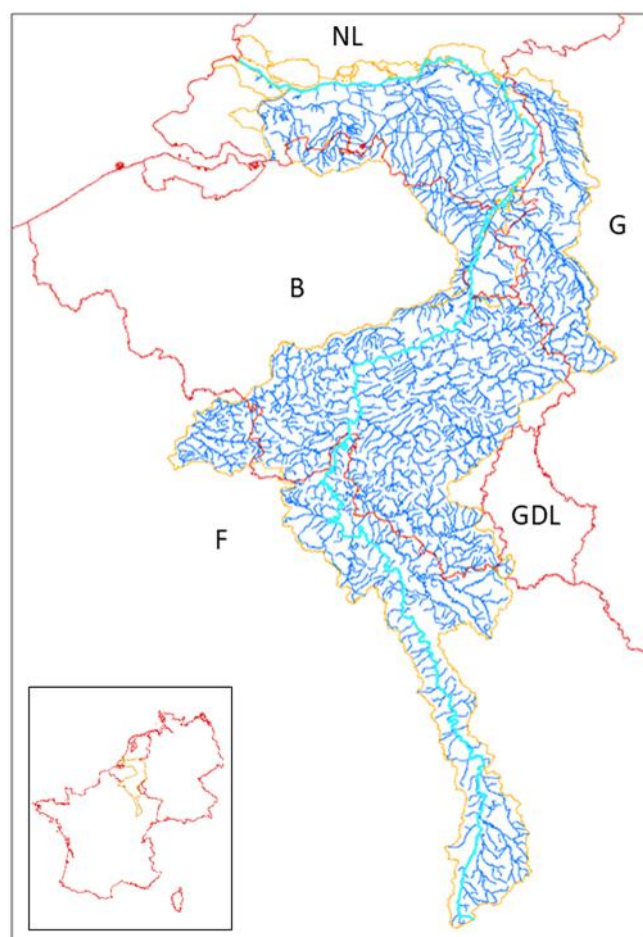


Figure 1. Map of the International River Basin District of the Meuse (France (F), Belgium (B), GD Luxembourg (GDL), Germany (G), the Netherlands (NL)). The Meuse River is marked in a light blue line, deep blue lines represent tributaries, red lines are the borders and yellow line is the International River Basin District boundary.

The Meuse River, which flows from the South to the North, has its source in France, near the Plateau de Langres. The Meuse length is 905 km, and its entire catchment has an area of 34,564 km².

The study site was the Eijsden measurement station, located at the Belgian–Dutch border, at the 617 km point. At this point, the Meuse has a watershed of 20,554 km² and a characteristic low flow (i.e. daily flow not reached more than 10 days per year, the 2.7 percentile, 10/365), estimated to be 54.7 m³/s for the year 2021 [16]. The trace metals studied in this paper were copper and zinc. The natural background concentrations are generally about 0.06 µg/L [17] and 0.7–10 µL/L [18] in unpolluted river water, respectively, depending on the lithology of the bedrocks. The Cu and Zn average concentrations measured at Eijsden (~3 µg/L and ~20 µg/L, respectively, for the period 2002–2020) were higher than the lower thresholds provided from anthropogenic sources [19]. These values allowed us to estimate the flux, at this point, of Cu about 5175 kg/an and Zn about 34,500 kg/an.

The French part of the watershed is managed by the Rhine–Meuse Water Agency and the Artois–Picardie Water Agency. The Meuse crosses the Walloon region (in Belgium) and the Netherlands, to flow towards the North Sea, south of Rotterdam. Some tributaries of the Meuse have their sources in the Grand Duchy of Luxembourg, in France (Artois–Picardie Water Agency), in the Flemish region (Belgium) and in Germany.

The French part of the Meuse River basin is essentially agricultural and forest. The Belgian part of the basin becomes more urban and industrial, up to the Netherlands [20–24]. The Meuse River is then canalized and used for navigation and goods transportation.

The Mosel, the second investigated watershed, is a part of the Mosel–Saar Transnational Basin, located in Western Europe (Figure 2).

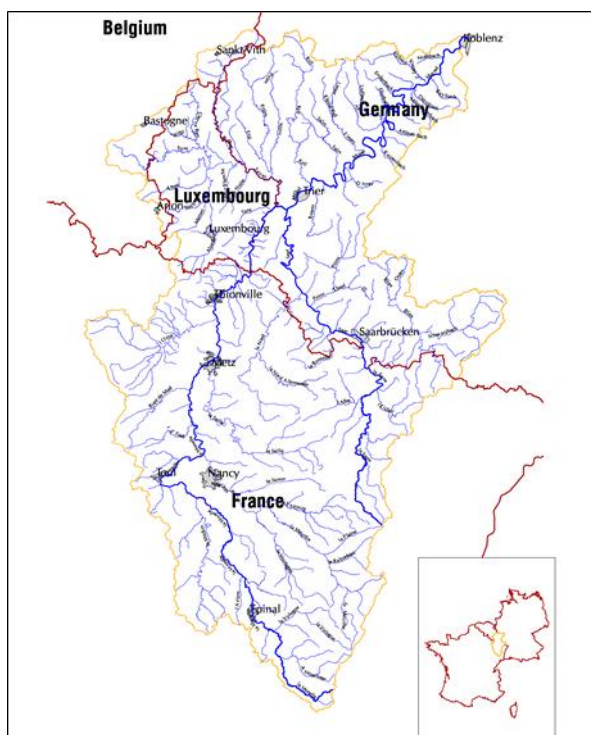


Figure 2. Map of the Mosel–Saar Transnational Basin (France, GD Luxembourg and Germany). The Mosel (at the West) and Saar (at the East) rivers are marked in dark blue lines, light blue lines represent tributaries, red lines are the borders and yellow line is the International Mosel–Saar Basin boundary.

The Mosel has its source in France where it is managed by the Rhine–Meuse Water Agency. Its length is 544 km long and its entire catchment has an area of 28,286 km². The study reach was 314 km upstream located in France. At the French outlet, the Mosel has a watershed of 11,280 km². Low flow (i.e. monthly minimum flow reached once every five years; statistical flow that gives information on the severity of the low flow) of the Mosel at this point is about 31.6 m³/s [25]. The Cu and Zn annual fluxes are estimated at 13,000 kg/an and 30,000 kg/an, respectively [26].

The Mosel streams towards the GD Luxembourg and Germany, and flows into the Rhine at Koblenz (Germany). The Mosel is canalized from Nancy (150 km from its source). The Mosel watershed is mainly agricultural and forest. Urbanized and industrial areas are developed on the downstream part of the basin [27,28].

2.2. Data

The Meuse and the Mosel are well-instrumented watercourses. They provided the two separately datasets used in this study.

In the Meuse District, the Eijsden measurement station monitors daily water quality (Supplementary Materials, Figure S1). These measurements are freely downloadable on the website of the Rijkswaterstaat, Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat [19].

Decades of weekly measurements of the dissolved and total concentrations of several substances are also downloadable. Total suspended sediment (SS) concentrations, mass concentrations of total SS, grain size (percentages of SS < 2 μm , < 16 μm and < 63 μm) are available.

The dissolved and total concentrations of copper and zinc decreased in the Meuse between the two periods illustrated in Figure 3. For the period 2002–2012, the values of total and dissolved copper concentrations ranged from 0.8 to 98 $\mu\text{g/L}$ and 0.78 to 16 $\mu\text{g/L}$, respectively. The median value of the total and dissolved copper concentrations were 2.73 $\mu\text{g/L}$ and 1.57 $\mu\text{g/L}$, respectively, and the average value of the total and dissolved copper concentrations were 3.70 $\mu\text{g/L}$ and 1.74 $\mu\text{g/L}$, respectively. For the same period, the values of the total and dissolved zinc concentrations ranged from 4.7 to 533.0 $\mu\text{g/L}$ and 1.0 to 110.0 $\mu\text{g/L}$, respectively. The median value of the total and dissolved zinc concentrations were 18 $\mu\text{g/L}$ and 7 $\mu\text{g/L}$, respectively, and the average value of the total and dissolved zinc concentrations were 26.38 $\mu\text{g/L}$ and 9.53 $\mu\text{g/L}$, respectively. For the period 2013–2020, the values of the total and dissolved copper concentrations ranged from 1.08 to 34.1 $\mu\text{g/L}$ and 0.77 to 6.21 $\mu\text{g/L}$, respectively. The median value of the total and dissolved copper concentrations were 1.95 $\mu\text{g/L}$ and 1.37 $\mu\text{g/L}$, respectively, and the average value of the total and dissolved copper concentrations were 2.52 $\mu\text{g/L}$ and 1.44 $\mu\text{g/L}$, respectively. For the same period, the values of the total and dissolved zinc concentrations ranged from 2.09 to 143.0 $\mu\text{g/L}$ and 1.42 to 18.1 $\mu\text{g/L}$, respectively. The median value of the total and dissolved zinc concentrations were 9.76 $\mu\text{g/L}$ and 4.17 $\mu\text{g/L}$, respectively, and the average value of the total and dissolved zinc concentrations were 14.35 $\mu\text{g/L}$ and 4.69 $\mu\text{g/L}$, respectively. This represented an average reduction in the total copper and zinc of 31.9% and 45.6%, respectively.

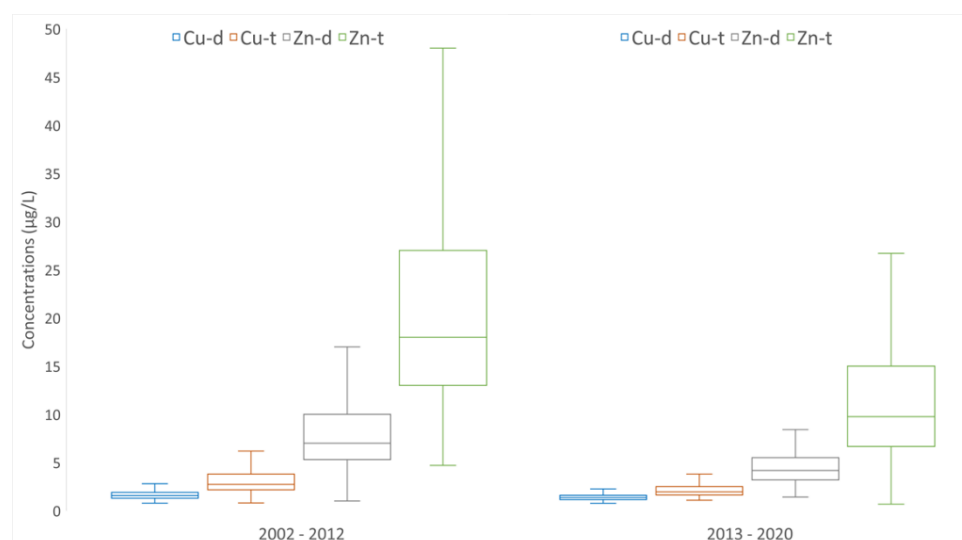


Figure 3. Copper and zinc dissolved and total concentrations at Eijsden station (Meuse) over the period 2002–2012 (left part of the figure) and over the period 2013–2020 (right part of the figure).

On the French Mosel watershed, the water quality is monitored by the Rhine–Meuse Water Agency and the measurements are freely downloadable on the website of the Agency [29]. The dissolved and total copper and zinc concentrations are available for the years 2012–2019 from about 20 stations of the monitoring network. Adsorbed copper and zinc mass concentrations on bed sediment (particles < 2 mm) and on suspended sediments (particles < 2 mm) are available for the years 2012–2017 (no data were available between 2017 and 2019) from six stations of the monitoring network.

For both investigated basins, in the “Inventories of emissions, losses and discharges in the Rhine–Meuse basin” [26] and “Etat des Lieux” [30], copper and zinc are inventoried as pollutant substances with a high toxic risk and their fluxes are among the ten largest emitted flows in the Rhine–Meuse basin. In this study, we decided to focus on copper and zinc for the Meuse and Mosel basins.

2.3. Methodology

Trace metals and sediments represent a major threat to the quality of river surface waters.

The chemical speciation of trace metals plays an important role in geochemistry and determines to a large extent their mobility, toxicity and bioavailability [31]. As it may vary continuously in space and time, measurements of the total metal concentrations are not sufficient to entirely describe the fate, biological effects and environmental impact of trace metals. The measurement of relevant specific metal species or groups of homologous metal species and their variation as a function of time is essential [8].

The present study focused on the complexation and adsorption processes of two metals (copper and zinc) to inorganic particles. The objective was to establish geochemical coefficients characterizing Cu and Zn trace metals in a river ecosystem. In order to be used in model working at the watershed scale, partitioning coefficients were calculated, considering trace metals as inert tracers and simulating them by applying mass–balance relationships in the rivers [32]. The trace metals behavior is strongly linked to the particles. Sedimentation and resuspension are two ubiquitous processes in a natural river. These processes may lead to the redistribution of trace metal concentrations between their particulate and dissolved phases in the water column and on the river bed [10,13,33], acting like a sink or a source of contamination [34].

The data acquirement comprised raw data extraction of targeted trace metals from recent monitored years. Data importation into spreadsheets enabled scientific consistency to check using algorithms developed on our own digital platforms: the consistency of the units, exclusion of periods without values, statistical processing, etc.

The first method was adapted to the large weekly dataset available at Eijsden. Copper and zinc mass concentrations of the suspended sediment (SS) were calculated by grain size, knowing the percentage of each grain size class and the total metal mass concentrations. These mass concentrations were used to calculate partitioning coefficient by grain size, divided by the dissolved metal concentrations. Based on these weekly results, statistics (median and average values) were then calculated to estimate the copper and zinc partitioning coefficients for the two selected periods (2002–2012 and 2013–2020). Note that the logarithmic values of the partitioning coefficients were compared to the literature data.

The second method was adapted to the dataset available for the Mosel River. Copper and zinc partitioning coefficients were calculated on one grain size class, less than 2 mm, for SS and BS, using monthly dissolved and mass concentrations. Statistics (median and average values) were calculated to estimate the copper and zinc partitioning coefficients of the SS (period 2012–2019) and bed sediment (BS) (period 2012–2017).

Four classes of fine mineral suspended sediments were considered (Table 1), according to Fournier et al. [35], who compiled data from Wentworth [36], Friedman and Sanders [37], and Blott and Pye [38]:

Table 1. Classification of the mineral suspended sediments.

Classes	Diameters Range (μm)	Average Diameters (μm)
Clays	<2	1
Fine Silts	2 $\rightarrow$ 16	9
Coarse Silts	16 $\rightarrow$ 63	40

Generally, the concentrations of trace metals in sediments (SS and BS) are mainly influenced by fine particles [10]. The smaller the particle size, the higher the surface area/volume ratio (and also the surface area/weight ratio): the concentration of metals in sediments (expressed in mg/kg) is therefore higher for small particles.

Metal partitioning coefficients, K_d , have been widely used to describe the distribution of metals between solid and solution phases in a number of fate and transportation models [32,39–41]. In this study, sorption processes were represented by a partitioning coefficient that is expressed as follows:

$$K_d = C_{ss} / C_w$$

where C_{ss} is the metal particulate concentration per mass (mg/kg) and C_w is the dissolved metal concentration per volume (mg/m³).

The dissolved metals in the water column are transported by the advection and dispersion processes. The metals in the particulate phase are also governed by sediment dynamics (transport, settling processes, etc.). Metals behavior in water is strongly influenced by sorption kinetics. Regarding the spatio-temporal scales of the involved processes and parameters (temperature, pH, etc.), we can assume pseudo-steady-state conditions while calculating K_d coefficients [1,42].

3. Results and Discussion

3.1. Spatial Variation of Dissolved and Particulate Metal Concentrations in the Meuse and Mosel Watersheds

Beyond the classical parameters, trace metals are among the pollutants that should be monitored in order to obtain a coherent and comprehensive overview of the quality status of an aquatic system [13]. The dissolved fraction of metals is usually lower in natural water but is believed toxic to aquatic organisms and humans. They are also easily absorbed by SS, so attention has been paid to the solid–liquid partitioning coefficient of trace metals [10].

3.1.1. The Meuse Watershed

Fluxes of macro- and micropollutants were estimated at the outlet of the Meuse River at the French border during the inventory of environmental data [30]. The dissolved/total ratio, estimated from measurements at the monitoring stations (period 2017–2019), of Cu and Zn were 0.84 and 0.50, respectively (at Givet, 485 km on the Meuse River).

At Eijsden (Meuse River, 617 km), the period containing the most measurements covers years from 2002 to 2012. Then, this set of data was used in this study. There are measurements of Cu and Zn mass concentrations on the total SS, total SS concentrations, and percentages of SS < 2 µm, < 16 µm and < 63 µm.

Figures 4 and 5 show the Cu and Zn mass concentrations at Eijsden (Meuse River) on the SS for particles of average diameter equal to 1 µm (clays), 9 µm (fine silts) and 40 µm (coarse silts).

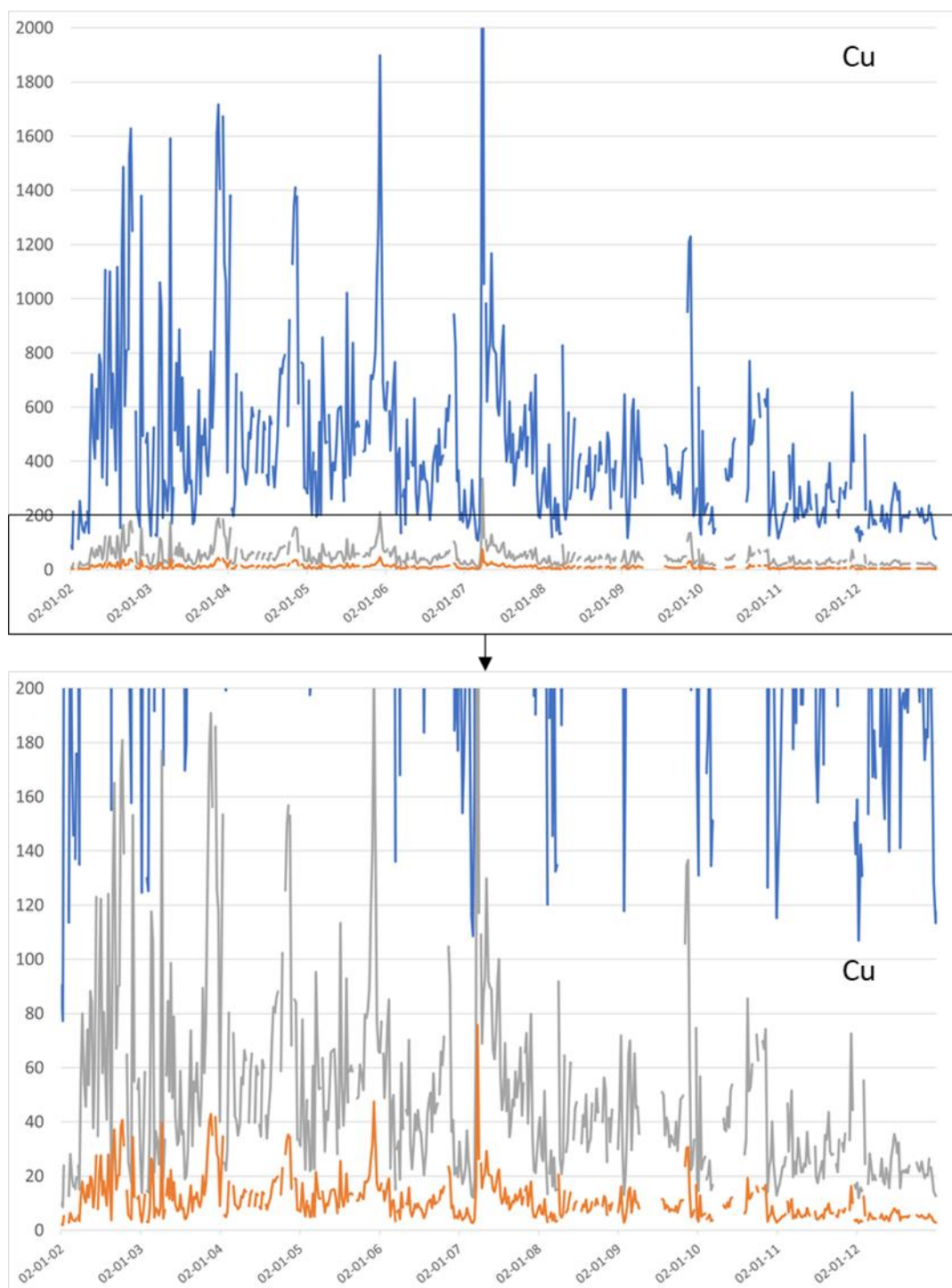


Figure 4. Copper mass concentrations (mg/kg) at Eijsden (Meuse river) of the suspended sediment: **clays** = particles $< 2 \mu\text{m}$ (average diameter = $1 \mu\text{m}$), **fine silts** = $2 \mu\text{m} < \text{particles} < 16 \mu\text{m}$ (average diameter = $9 \mu\text{m}$) and **coarse silts** = $16 \mu\text{m} < \text{particles} < 63 \mu\text{m}$ (average diameter = $40 \mu\text{m}$). The top figure's y-axis scale from 0 to 2000 mg/kg; the bottom figure's y-axis scale from 0 to 200 mg/kg.

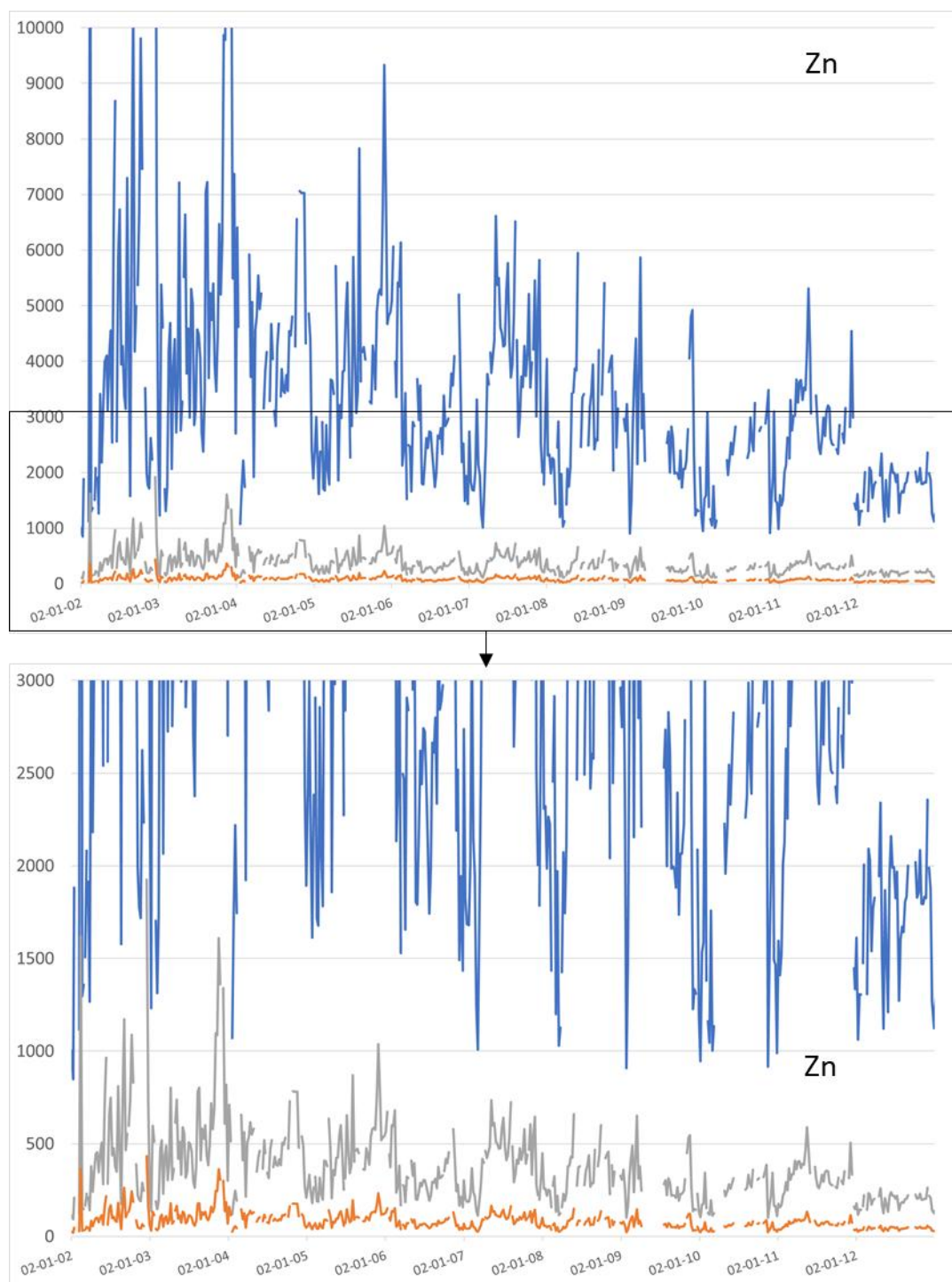


Figure 5. Zinc mass concentrations (mg/kg) at Eijsden (Meuse river) of the suspended sediment: **clays** = particles < 2 μm (average diameter = 1 μm), **fine silts** = 2 μm < particles < 16 μm (average diameter = 9 μm) and **coarse silts** = 16 μm < particles < 63 μm (average diameter = 40 μm). The top figure's y-axis scale from 0 to 10,000 mg/kg; the bottom figure's y-axis scale from 0 to 3000 mg/kg.

At Eijsden, for the period 2002–2012, the values of the copper mass concentrations on clays and fine silts ranged from 77.19 to 1898.92 mg/kg and 8.58 to 210.99 mg/kg, respectively. The median values of the copper mass concentrations in clays and fine silts were 361.60 mg/kg and 40.18 mg/kg, respectively, and the average values of the copper mass concentrations on clays and fine silts were

449.63 mg/kg and 49.96 mg/kg, respectively. The values of the zinc mass concentrations in clays and fine silts ranged from 847.78 to 14,588.48 mg/kg and 94.20 to 1620.94 mg/kg, respectively. The median values of the zinc mass concentrations on clays and fine silts were 2981.39 mg/kg and 331.27 mg/kg, respectively, and the average values of the zinc mass concentrations on clays and fine silts were, respectively 3376.15 mg/kg and 375.13 mg/kg.

The copper mass concentrations decreased after the end of 2010 (Supplementary Materials, Figure S2). The same observation was noted for zinc concentrations. These observations were potentially due to the reduction in metal release into the environment. Nevertheless, it is necessary to strengthen this study on the reduction in trace metal releases into surface water in occidental regions to assert this hypothesis.

3.1.2. The Mosel Watershed

Fluxes of micropollutants were estimated at the outlet of the Mosel River in France (at Sierck, 309.4 km along the river) during the inventory of environmental data [26]. The dissolved/total ratios, estimated from measurements at monitoring stations (period 2017–2019), for Cu and Zn were 0.78 and 0.57, respectively.

Figure 6 shows the dissolved and total Cu concentrations (in $\mu\text{g/L}$) in the water column along the Mosel River. For the years 2012–2019, the values of the dissolved Cu concentrations ranged from 0.19 to 9.69 $\mu\text{g/L}$. The median value of the dissolved Cu concentrations was 1.0 $\mu\text{g/L}$ and the average value of the dissolved Cu concentrations was 1.88 $\mu\text{g/L}$. Over the period 2017–2019, the values of the total Cu concentrations ranged from 0.42 to 4.48 $\mu\text{g/L}$. The median value of the total Cu concentrations was 1.08 $\mu\text{g/L}$ and the average value of the total Cu concentrations was 1.71 $\mu\text{g/L}$. This figure shows the adsorbed Cu mass concentrations on the bed sediment (particles < 2 mm) and on the suspended sediment (particles < 2 mm) along the Mosel River, for the years 2012 to 2017. The values of the adsorbed Cu mass concentrations on the bed sediment and suspended sediment ranged from 7.27 to 256.80 mg/kg and 12.0 to 650.0 mg/kg, respectively. The median value of the adsorbed Cu mass concentrations on the bed sediment was 31.1 mg/kg. The median value of the adsorbed Cu mass concentrations on the suspended sediment was 69.0 mg/kg. The average value of the adsorbed Cu mass concentrations on the bed sediment was 47.63 mg/kg. The average value of the adsorbed Cu mass concentrations on the suspended sediment was 148.47 mg/kg.

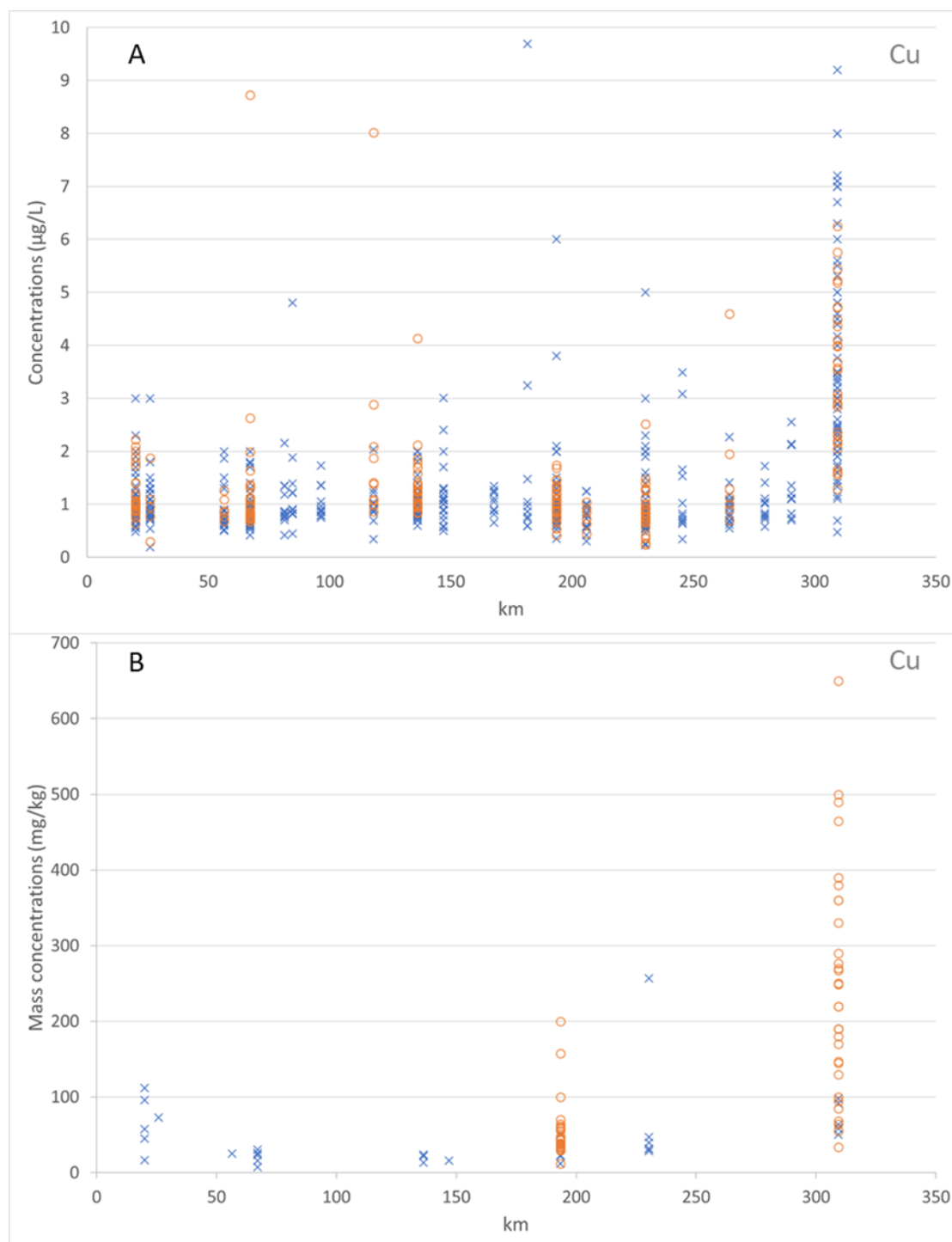


Figure 6. (A) Dissolved copper concentrations (blue crosses, $\mu\text{g/L}$, years 2012 to 2019) and total copper concentrations (orange circles, $\mu\text{g/L}$, years 2017 to 2019) in the water column along the Mosel river (from the source to the French border, in km), and (B) adsorbed copper mass concentrations on the bed sediment (blue crosses, mg/kg , particles $< 2 \text{ mm}$) and adsorbed copper mass concentrations on the suspended sediment in the water column (orange circles, mg/kg , particles $< 2 \text{ mm}$) along the Mosel river (from the source to the French border, in km), from the year 2012 to 2017.

Figure 7 shows the dissolved and total Zn concentrations (in $\mu\text{g/L}$) in the water column along the Mosel River. For the years 2012 to 2019, the values of the dissolved Zn concentrations ranged from 0.93

to 110.0 µg/L. The median value of the dissolved Zn concentrations was 2.83 µg/L and the average value of the dissolved Zn concentrations was 4.25 µg/L. Over the period 2017–2019, the values of the total Zn concentrations ranged from 1.0 to 17.7 µg/L. The median value of the total Zn concentrations was 2.97 µg/L and the average value of the total Zn concentrations as 3.92 µg/L. This figure shows also the adsorbed Zn mass concentrations on the bed sediment (particles < 2 mm) and on the suspended sediment (particles < 2 mm) along the Mosel River, for the years 2012 to 2017. The values of the adsorbed Zn mass concentrations on the bed sediment and on the suspended sediment ranged from 63.7 to 1183.26 mg/kg and 120.0 to 770.0 mg/kg, respectively. The median value of the adsorbed Zn mass concentrations on the bed sediment was 177.2 mg/kg. The median value of the adsorbed Zn mass concentrations on the suspended sediment was 273.35 mg/kg. The average value of the adsorbed Zn mass concentrations on bed sediment was 236.17 mg/kg. The average value of the adsorbed Zn mass concentrations on the suspended sediment as 331.66 mg/kg.

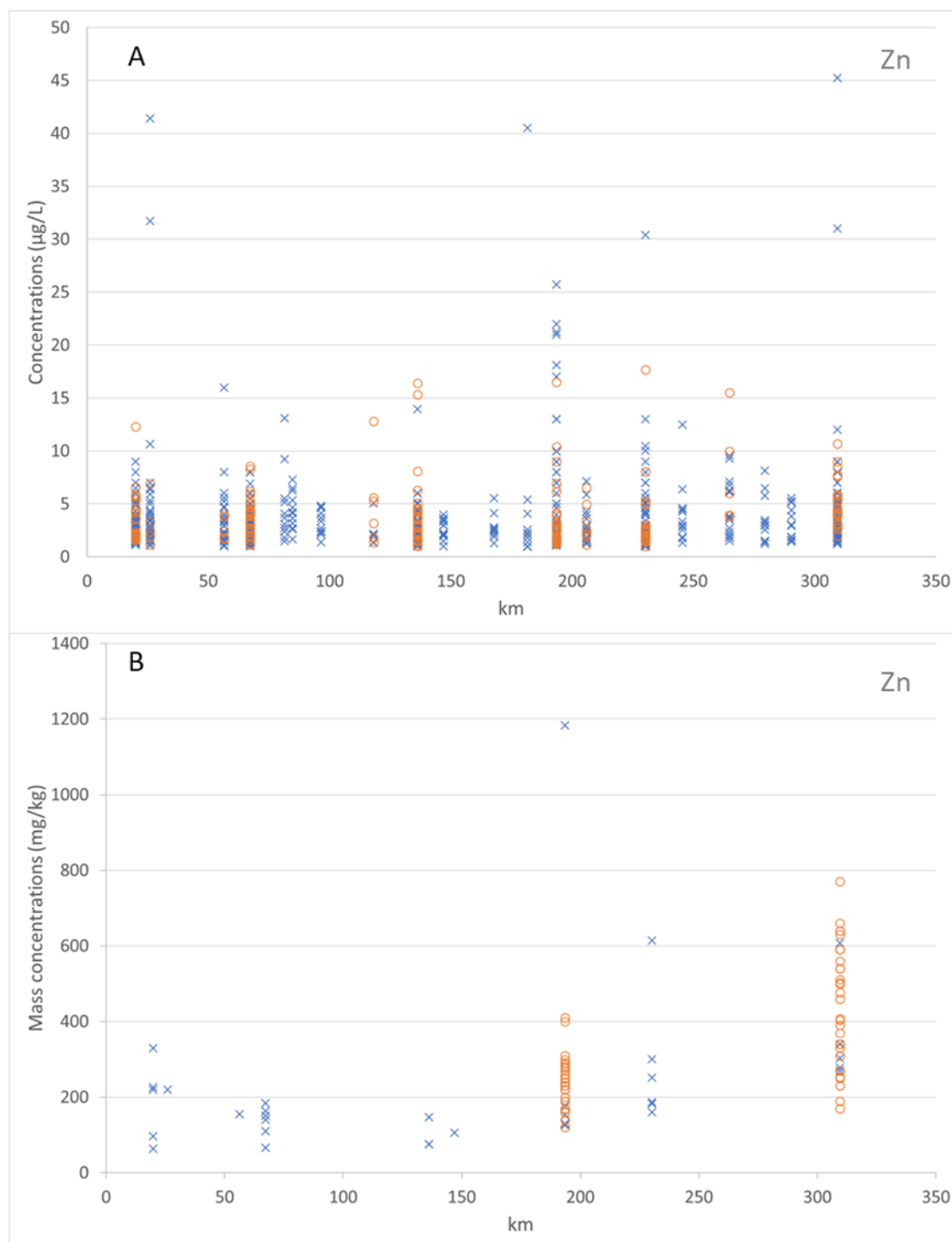


Figure 7. (A) Dissolved zinc concentrations (blue crosses, $\mu\text{g/L}$, years 2012 to 2019) and total zinc concentrations (orange circles, $\mu\text{g/L}$, years 2017 to 2019) in the water column along the Mosel river (from the source to the French border, in km), and (B) adsorbed zinc mass concentrations on the bed sediment (blue crosses, mg/kg , particles < 2 mm) and adsorbed zinc mass concentrations on the suspended sediment in the water column (orange circles, mg/kg , particles < 2 mm) along the Mosel river (from the source to the French border, in km), from the year 2012 to 2017.

The zinc concentrations were higher than the copper concentrations in the water column and on the sediments. The data analyses demonstrated that both Cu and Zn were more adsorbed by the

suspended sediment than the bed sediment, due to the higher proportion of fine particles in the suspended sediment (coarser particles settling first).

3.2. Partitioning Coefficients of Metals between Water and Suspended Sediment

The partitioning coefficient provides empirical information regarding the combined effects of heterogeneous reactions on the solid/solution distribution of each trace metal [43]. A high K_d value indicates a strong affinity of the material for the particulate phase [10]. Suspended and bed particle size play a significant role in controlling particulate metals in the river. The smaller the particle size, the higher the content of trace metals [10].

At Eijsden (Meuse River), large copper and zinc datasets were analyzed from 2002 to 2012. The $\lg K_d$ (logarithm of K_d) values of Cu and Zn (Figure 8), for total SS, ranged from 3.6 to 5.8 L/kg and 3.6 to 6.1 L/kg, respectively, with average values of 4.9 L/kg and 5.1 L/kg, respectively, and median values of 4.9 L/kg and 5.1 L/kg, respectively. All the $\lg K_d$ values were higher than 3, indicating the strong adsorptive capacity of these trace metals for the SS in the Meuse River.

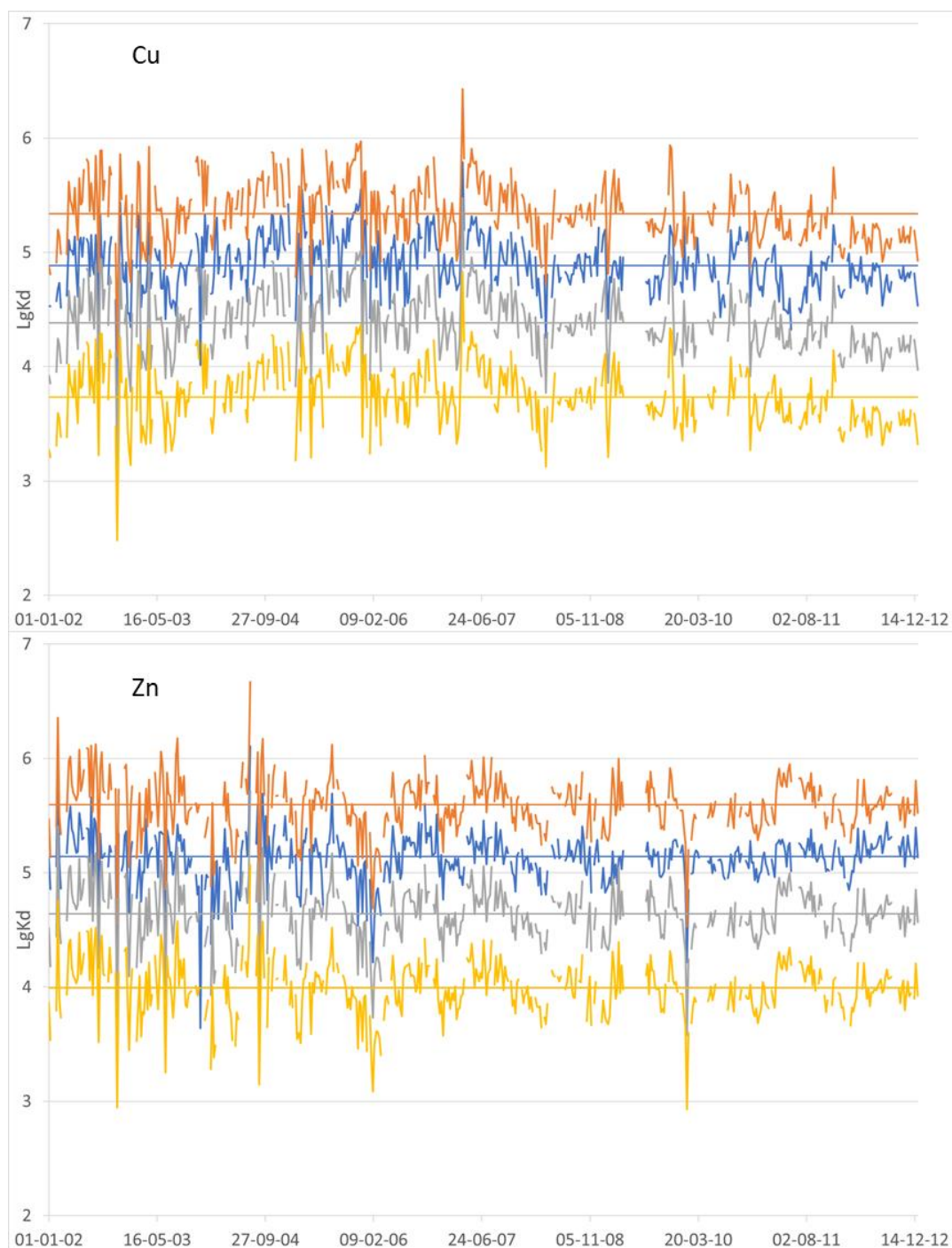


Figure 8. Partitioning coefficients (lgKd) of copper (upper graph) and zinc (lower graph) at Eijsden (Meuse). The blue line indicates the lgKd calculated for total SS, the orange line indicates the lgKd calculated for clays, the grey line indicates the lgKd calculated for fine silts, the yellow line indicates the lgKd calculated for coarse silts. The horizontal lines correspond to the median of lgKd for each class of particles.

Regarding particle size, the lgKd values of Cu and Zn were higher for clays and ranged from 4.1 to 6.4 L/kg and from 4.5 to 6.7 L/kg, respectively, with average values of 5.4 L/kg and 5.6 L/kg, and median values of 5.3 L/kg and 5.6 L/kg, respectively. For fine silts, values ranged from 3.1 to 5.5 L/kg and from 3.6 to 5.7 L/kg, respectively, with average values of 4.4 L/kg and 4.6 L/kg, and median values of 4.4 L/kg and 4.6 L/kg, respectively. For coarse silts, values ranged from 2.5 to 4.8 L/kg and from 2.9

to 5.1 L/kg, respectively, with average values of 3.7 L/kg and 4.0 L/kg, and median values of 3.7 L/kg and 4.0 L/kg, respectively.

Figure 8 shows the high variations of $\lg K_d$ with time indicating that the instantaneous equilibrium is a theoretical assumption. The K_d depends on chemical processes affecting trace metal speciation. It is far from constant: it varies depending on the chemical composition of the water and the sediment. The K_d is a simple way to characterize particle–solution distributions of metals. The K_d values are also influenced by the effects of seasons and river flow changes [32]. The variation of the K_d should not be seen as resulting from a single geochemical process, but from a combination of simultaneous binding processes to ligands in the water and on the sediments.

Partitioning coefficient variations are also explained, at a second order of magnitude, by metals releases varying day by day.

In the Mosel watershed, the measurements of Cu and Zn mass concentrations are carried out on total SS < 2 mm. This granulometry does not correspond to (but includes) the fine grain size which is essentially concerned by the adsorption and desorption processes by sediments. The partitioning coefficients were calculated for Cu and Zn using these available data. The median values of the Cu and Zn $\lg K_d$ were 4.7 L/kg (ranging from 3.2 to 5.3 L/kg) and 4.9 L/kg (ranging from 3.7 to 5.3 L/kg), respectively, and the average values were 4.6 L/kg and 4.8 L/kg, respectively. These values were lower regarding the ones calculated at Eijsden where a larger dataset was analyzed and a grain sizes description was carried out.

3.3. Partitioning Coefficients of Metals between Water and Bed Sediment

Measurements on the bed sediment < 2 mm (Figures 6B and 7B) are carried out once a year along the Mosel river at six stations of the monitoring network. The partitioning coefficients between the water column and the bed sediment were calculated for Cu and Zn using these available data. The median values of the Cu and Zn $\lg K_d$ were 4.4 L/kg (ranging from 3.9 to 5.5 L/kg) and 4.8 L/kg (ranging from 4.0 to 5.3 L/kg), respectively, and the average values were 4.6 L/kg and 4.8 L/kg, respectively. The median values of copper and zinc partitioning coefficients were lower for BS than SS.

Generally, partitioning coefficients of trace metals between particulate and dissolved fractions in the water column appeared in the following order: Zn > Cu [10,44]. The present study confirmed that zinc is more easily adsorbed by sediments due to its stronger affinity for the particulate phase.

3.4. Discussion

Partitioning coefficient depends on the nature of the suspended solids or sediments, geochemical parameters of the water and specific characteristics of each element [11]. The influence of hydrometeorological conditions and metals releases will be further investigated through more appropriated modelling approaches. The K_d logarithmic values of Cu are shown in Figure 9. These values ranged from 2.5 to 6.4 L/kg. The K_d logarithmic values of Zn are shown in Figure 9. These values ranged from 2.9 to 6.7 L/kg. Zn exhibited higher values.

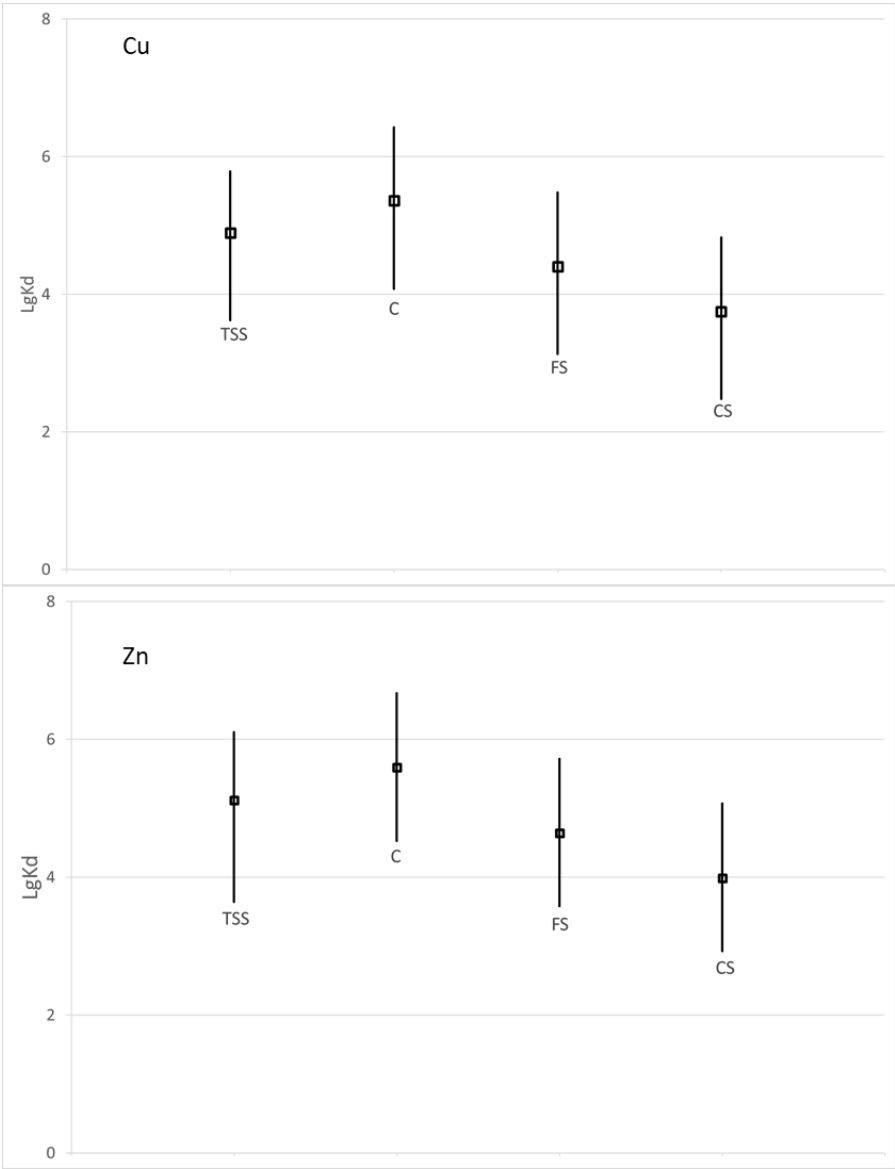


Figure 9. Partitioning coefficients (lgKd) of Cu (upper graph) and Zn (lower graph) for TSS (total suspended sediment), C (clays), FS (fine silts) and CS (coarse silts), with average values represented by squares.

Regarding other studies in the world, these Kd values confirmed that our results in the Meuse (Belgian–Dutch border) and Mosel (France) were reliable. As an example, the Cu lgKd average value was 4.7 in the Garonne River (France) [41]. These new partitioning coefficients, calculated according to grain sizes (clay, fine silt and coarse silt), can be used in environmental modelling dedicated to the assessment of water quality. One remaining question is to estimate if the sediments constitute a sink or a source of trace metals.

The Cu and Zn lgKd values in some rivers of the world range from 3.9 to 6.3, 3.9 to 8.5, respectively (Table 2).

Table 2. The mean partitioning coefficients (lgKd) of trace metals in some rivers of the world.

River	Cu	Zn
EPA (Environmental Protection Agency) [11]	4.7	5.1
Tigris River, Iraq [45]	6.3	8.5
Day River, Vietnam [46]	5.4	5.1
Sava River, Yugoslavia [47]	3.9	3.9
Downstream of Yangtze River, China [48]	4.1	4.3
Jianglin River, China [48]	4.2	4.0
Beijiang River, China [10]	4.7	4.6
Meuse River, Belgium–Holland (this paper)	4.9	5.1
Mosel River, France (this paper)	4.6	4.8

4. Conclusions and Future Perspectives

In the present study, we determined new copper and zinc partitioning coefficients in two large representative rivers in western Europe, the Meuse and the Mosel. Large sets of data were analyzed. Both dissolved and particulate phases play key roles in the controlling of copper and zinc partitioning in fresh river waters.

In the Meuse river, the copper and zinc partitioning coefficients were calculated according to grain sizes in the water column. These coefficients are strongly affected by particle sizes, and it was demonstrated that clays and fine silts preferentially adsorb trace metals. As observed in other studies, it was confirmed that zinc is more easily adsorbed by sediments due to its stronger affinity for the particulate phase.

In the Mosel River, the copper and zinc partitioning coefficients were calculated in the water column and on the river bed. Compared to copper and zinc adsorption by suspended sediment, the partitioning coefficients were lower on the bed sediment. To strengthen this assessment, it is necessary to improve the granulometry study and focus on fine bed sediments (<63 µm).

This is a preliminary paper to further investigate the environmental modelling of trace metals. Prerequisite knowledge is necessary to tackle trace metal modelling. Among this knowledge, the calibration of the processes involved in trace metal fate are required: partitioning coefficients, sedimentation velocity, critical deposition, erosion velocities, etc. Some of these processes have been improved. Explicit characterization of these processes constitutes a guarantee to best assess water quality. This will allow us to establish consistent pressure–impact relationships between the loads discharging into the river from the watersheds and the reduction in copper and zinc concentrations over the years. Useful added information were also provided for water quality management. The predictive capacity of environmental modelling in the scope of management plans, priority plans, depollution concerning dangerous substances such as trace metals and associated sediments will be challenged.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/hydrology10020051/s1>, Figure S1: Map of the International River Basin District of the Meuse (France, Belgium, GD Luxembourg, Germany, The Netherlands). Eijsden is illustrated by the thumbnail (on the left); Figure S2: Copper mass concentration (mg/kg) at Eijsden (Meuse river) on different classes of suspended sediment for the years 2002–2020.

Author Contributions: Investigation, A.G.; validation, A.G.; writing—original draft: A.G.; project administration, J.-F.D.; supervision, J.-F.D.; conceptualization, J.-F.D. and A.G.; methodology, J.-F.D. and A.G.; writing—review and editing, J.-F.D. and A.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The Rhine–Meuse Water Agency, France (<https://www.eau-rhin-meuse.fr/>, accessed on 24 September 2020); the Rijkswaterstaat, the Netherlands (<https://www.rijkswaterstaat.nl/>, accessed on 9 July 2021).

Acknowledgments: The authors wish to express their thanks to the administration that made this study possible: the Rhine–Meuse Water Agency, France.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Table of Abbreviations

AERM	Agence de l'Eau Rhin-Meuse
B	Belgium
BS	Bed Sediment
C	Clays
CIM	Commission Internationale de la Meuse;
CS	Coarse Silts
F	France
FS	Fine Silts
G	Germany
GDL	Grand Duchy of Luxembourg
Kd	Partitioning Coefficient
LgKd	Logarithmic value of Kd
NL	The Netherlands
SS	Suspended Sediment
SPW	Service Public de Wallonie
TSS	Total Suspended Sediment

References

1. Trento, A.; Álvarez, A.M. A Numerical Model for the Transport of Chromium and Fine Sediments. *Environ. Model. Assess.* **2011**, *16*, 551–564. <https://doi.org/10.1007/s10666-011-9263-5>.
2. Barré, H.; Greaud, L.; Guarnieri, J.; Lepot, B.; Ughetto, E. *Les Substances Dangereuses pour le Milieu Aquatique dans les Rejets des Stations de Traitement des Eaux Usées Urbaines*; Rapport, INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques, Verneuil-en-Halatte), 2016; 141p.
3. Cho, E.; Arhonditsis, G.B.; Khim, J.; Chung, S.; Heo, T.-Y. Modeling metal-sediment interaction processes: Parameter sensitivity assessment and uncertainty analysis. *Environ. Model. Softw.* **2016**, *80*, 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.02.026>.
4. Delière, J.F.; Everbecq, E.; Magermans, P.; Grard, A.; Bourouag, T.; Blockx, C.; Smits, J. PEGASE, an integrated river/basin model dedicated to surface water quality assessment: Application to cocaine. *Acta Clin. Belg.* **2010**, *65* (Suppl. 1), 42–48.
5. Kim, S.; Yang, D.S.; Kim, Y.S. Distribution of metal contamination and grain size in the sediments of Nakdong River, Korea. *Environ. Monit. Assess.* **2020**, *192*, 502. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08475-z>.
6. Tipping, E. Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* **1998**, *4*, 3–48.
7. Templeton, D.M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.G.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H.P.; Lobinski, R. IUPAC guidelines for terms related to speciation of trace elements. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1453–1470.
8. Tercier-Waeber, M.L.; Stoll, S.; Slaveykova, V.I. Trace metal behavior in surface waters: Emphasis on dynamic speciation, sorption processes and bioavailability. *Arch. des Sci.* **2012**, *65*, 119–142.
9. Lu, Y.; Allen, H.E. Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters. *Sci. Total Environ.* **2001**, *277*, 119–132.

10. Li, R.; Tang, C.; Cao, Y.; Jiang, T.; Chen, J. The distribution and partitioning of trace metals (Pb, Cd, Cu, and Zn) and metalloid (As) in the Beijiang River. *Environ. Monit. Assess.* **2018**, *190*, 399. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6789-x>.
11. Allison, J.D.; Allison, T.L. *Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil and Waste*; U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 2005.
12. Nguyen, H.L.; Leermakers, M.; Osán, J.; Török, S.; Baeyens, W. Heavy metals in Lake Balaton: Water column, suspended matter, sediment and biota. *Sci. Total Environ.* **2005**, *340*, 213–230.
13. Pertsemli, E.; Voutsas, D. Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *J. Hazard Mater.* **2007**, *148*, 529–537. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.019>.
14. Delière, J.F.; Everbecq, E.; Magermans, P.; Grard, A.; Bourouag, M.; Blockx, C. PEGASE, a software dedicated to Surface Water Quality Assessment and to European database reporting. In Proceedings of the European Conference of the Czech Presidency of the Council of the EU Towards Environment, Opportunities of SEIS and SIZE: Integrating Environmental Knowledge in Europe, Masaryk University, Brno, Czech Republic, 26 March 2009; pp 24–32.
15. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. Official Journal of the European Communities L 327. p. 72. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2000:327:FULL&from=EN> (accessed on 1 July 2022).
16. Etat de l'Environnement Wallon. Direction de l'Etat Environnemental, SPW, 2021. Available online: <http://etat.environnement.wallonie.be/contents/indicatorsheets/EAU%202.html> (accessed on 12 October 2022).
17. *Rapport sur l'évolution de la Qualité des eaux de la Meuse 1998–2007 sur la base des Résultats issus du Réseau de Mesures Homogène*; CIM (Liège, Belgium): October 2011.
18. Li, J.; Li, F.; Liu, Q.; Zhang, Y. Trace metal in surface water and groundwater and its transfer in a Yellow River alluvial fan: Evidence from isotopes and hydrochemistry. *Sci Total Environ.* **2014**, *472*, 979–988. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.120>.
19. Waterinfo, Rijkswaterstaat, Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. Available online: <https://waterinfo.rws.nl/#!/nav/index/> (accessed on 7 July 2021).
20. Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE, Montrouge, France). Available online: <https://www.insee.fr/fr/statistiques/1405599?geo=DEP-55> (accessed on 23 November 2022).
21. Contrat de Rivière Haute Meuse (CRHM, Namur, Belgium). Available online: <https://www.crhm.be/index.php/52-articles/le-crhm/52-le-territoire-de-la-haute-meuse> (accessed on 23 November 2022).
22. EPAMA - EPTB Meuse (Etablissement Public pour l'Aménagement de la Meuse et de ses Affluents - Etablissement Public Territorial de Bassin, Charleville-Mézières, France). Available online: <https://www.epama.fr/comprendre-la-meuse-et-son-territoire> (accessed on 23 November 2022).
23. District Hydrographique International de la Meuse—Analyse, Rapport faitier, Commission Internationale de la Meuse (CIM), 2005. Available online: <http://www.meuse-maas.be> (accessed on 15 July 2022).
24. District Hydrographique International de la Meuse: Fiche de Caractérisation de la Masse d'eau MV35R, Meuse II. Plan de gestion 2016–2021. SPW, Direction Générale opérationnelle "Agriculture, Ressources Naturelles & Environnement". Document réalisé par la Direction des Eaux de Surface, 2016. Available online: <http://eau.wallonie.be> (accessed on 1 October 2022).
25. INRAE (Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement, Antony, France): the Sunshine Web Apps. Available online: <https://sunshine.inrae.fr/app/profilsHydro> (accessed on 12 October 2022).
26. Inventaires des Émissions, pertes et rejets sur le bassin Rhin-Meuse (Inventories of Emissions, Losses and Discharges in the Rhine-Meuse Basin). Méthodologie et Résultats. Novembre 2019. Available online: <http://cdi.eau-rhin-meuse.fr> (accessed on 15 June 2022).
27. Agence de l'Eau Rhin-Meuse. Caractéristiques et Priorités dans la Territoire d'interventions Moselle Amont. 2003. Available online: <https://www.documentation.eauetbiodiversite.fr/notice/00000000017db3a477f07192919dce8b> (accessed on 10 October 2022).
28. Syndicat Mixte Moselle Aval. Dossier de Candidature à la Labellisation «Programme d'Actions de Prévention des Inondations (PAPI)», 2019. Available online: <http://www.moselleaval.fr> (accessed on 15 October 2022).
29. Agence de l'Eau Rhin-Meuse, SIERM (Système d'information sur l'Eau Rhin-Meuse), Metz, France. Available online: <https://rhin-meuse.eaufrance.fr/> (accessed on 13 July 2021).

30. Etat des Lieux. Éléments de Diagnostic de la partie Française du District du Rhin et du District de la Meuse. Adopté au Comité de bassin de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 6 décembre 2019. Available online: <https://www.eau-rhin-meuse.fr/etat-des-lieux-des-districts-du-rhin-et-de-la-meuse> (accessed on 15 June 2022).
31. Campbell, P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model. *IUPAC Ser. Anal. Phys. Chem. Environ. Syst.* **1995**, *2*, 45–102.
32. Garneau, G.; Sauvage, S.; Sánchez-Pérez, J.M.; Loftis, S.; Brito, D.; Neves, R. Modelling trace metal transfer in large rivers under dynamic hydrology: A coupled hydrodynamic and chemical equilibrium model. *Environ. Model. Softw.* **2017**, *89*, 77–96.
33. Sun, Z.; Xu, G.; Hao, T.; Huang, Z.; Fang, H.; Wang, G. Release of heavy metals from sediment bed under wave induced liquefaction. *Mar. Pollut. Bull.* **2015**, *97*, 209–216.
34. Westrich, B.; Förstner, U. *Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers, an Interdisciplinary Approach*; Springer: Berlin, Germany, 2007.
35. Fournier, J.; Bonnot-Courtois, C.; Paris, R.; Le Vot, M. *Analyses Granulométriques: Principes et Méthodes*; Centre National de la Recherche Scientifique-Ecole Pratique des Hautes Etudes: France (Paris), 2012.
36. Wentworth CK. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.* **1922**, *30*, 377–392.
37. Friedman, G.M.; Sanders, J.E. *Principles of Sedimentology*; Wiley: New York, NY, USA, 1978.
38. Blott, S.J.; Pye, K. Gradistat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. *Earth Surf. Process. Landf.* **2001**, *26*, 1237–1248. <http://dx.doi.org/10.1002/esp.261>.
39. Sauvé, S.; Hendershot, W.; Allen, H.E. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1125–1131.
40. Lu, Y.; Allen, H.E. A predictive model for copper partitioning to suspended particulate matter in river waters. *Environ. Pollut.* **2006**, *143*, 60–72.
41. Garneau, C.; Sauvage, S.; Probst, A.; Sánchez-Pérez, J.M. Modelling of trace metal transfer in a large river under different hydrological conditions (the Garonne River in southwest France). *Ecol. Model.* **2015**, *306*, 195–204.
42. Schnoor, J.L. Environmental modeling. In *Fate and Transport of Pollutants in Water Air and Soil*; Schnoor, I.J., Zehnder, A., Eds.; Modelling trace metals; Wiley: USA (New York), 1996; pp. 381–483.
43. Nguyen, H.L.; Leermakers, M.; Elskens, M. Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton. *Sci. Total Environ.* **2005**, *341*, 211–266.
44. Zheng, S.; Wang, P.; Wang, C.; Hou, J.; Qian, J. Distribution of metals in water and suspended particulate matter during the resuspension processes in Taihu Lake sediment, China. *Quat. Int.* **2013**, *286*, 94–102.
45. Hamad, S.H.; Schauer, J.J.; Shafer, M.M.; Al-Raheem, E.A.; Satar, H. The distribution between the dissolved and the particulate forms of 49 metals across the Tigris River, Baghdad, Iraq. *Sci. World J.* **2012**, *2012*, 246059.
46. Duc, T.A.; Loi, V.D.; Thao, T.T. Partition of heavy metals in a tropical river system impacted by municipal waste. *Environ. Monit. Assess.* **2013**, *185*, 1907–1925.
47. Drndarski, N.; Stojic, D.; Zupancic, M.; Cupic, S. Determination of partition coefficients of metals in the Sava River environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1990**, *140*, 341–348.
48. Huo, W.; Chen, J. Water-particulate distribution coefficient of heavy metal and application in sediment quality criteria in China river. *Environ. Sci.* **1997**, *18*, 11–14.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

3.3. Modelling trace metal in river and sediment compartments to assess water quality

Aline Grard, Jean-François Delière

Laboratoire PeGIRE, Aquapôle, Département de Biologie, Ecologie et Evolution, Faculté des Sciences,
Université de Liège, Liège, Belgique

Article publié dans *Water* 2025, 17(13), 1876.

<https://doi.org/10.3390/w17131876>

Introduction à l'article « Modelling trace metal in river and sediment compartments to assess water quality »

Le cœur de la thèse porte sur la modélisation et le suivi des dynamiques spatio-temporelles des concentrations en cuivre et en zinc dans les bassins versants de la Meuse et de la Moselle. Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement de Pegase, un modèle dynamique mécanistique dédié au calcul de la relation pression-impact dans l'écosystème aquatique de type rivière, par l'ajout de sous-modèles dédiés à des problématiques spécifiques.

Le sous-modèle descriptif de la dynamique spatio-temporelle des micropolluants dans les eaux de surface (MicMod, intégré au modèle Pegase) nécessite tout d'abord une phase de calibration des processus significatifs déterminant le comportement des micropolluants étudiés (adsorption, disparition, ...). L'objectif est de développer un système multi-classes prenant explicitement en compte les particules fines afin de représenter les processus d'adsorption et désorption des micropolluants sur ces particules (objectif de l'article présenté au Chapitre 3.2). L'eau et les matières en suspension sont les deux compartiments de la colonne d'eau qui sont étudiés. Ensuite, une phase de validation est réalisée sur un autre set de données (autres sites, autres périodes de temps, ...).

La description des travaux consiste, dans cet article, à (i) calibrer des paramètres peu accessibles aux mesures tels que les apports par les sols, les équivalents habitants (EH) urbains et les apports en MES en provenance du bassin versant (BV), (ii) démontrer l'intérêt de décrire plusieurs classes de MES ainsi que des coefficients de distribution spécifiques à chacune d'elles (K_d multi-classes en fonction de la granulométrie) et (iii) évaluer le nombre de classes minimum nécessaires pour assurer une bonne représentation de la contamination chimique des écosystèmes aquatiques et de la dynamique hydro-sédimentaire associée.

Cette étude se concentre sur les périodes de faibles débits, caractérisées par la présence de particules fines. L'objectif est d'approfondir la compréhension des processus qui régissent le transport des matières en suspension et des micropolluants associés (adsorbés). Il a été démontré que la description d'au moins une classe de particules fines est nécessaire pour obtenir une représentation adéquate des concentrations en cuivre et en zinc.

Article

Modelling Trace Metals in River and Sediment Compartments to Assess Water Quality

Aline Grard * and Jean-François Delière *

PeGIRE, Aquapôle, University of Liège, Allée de la Découverte 11, Building B53, Quartier Polytech 1,
Campus Sart-Tilman, 4000 Liège, Belgium. Faculty of Sciences, Department of Biology, Ecology and Evolution, Research Unit:
Freshwater and Oceanic sciences Unit of reSearch (FOCUS), 4000 Liège, Belgium

* Correspondence: a.grard@uliege.be (A.G.); jfdeliere@uliege.be (J.-F.D.); Secretary phone number: +32-4-366-23-53

Abstract

The present study focuses on the dynamics of trace metals (TM) in two European rivers, the Mosel and the Meuse. A deterministic description of hydro-sedimentary processes has been performed. The model used to describe pollutant transport and dilution at the watershed scale has been enhanced with the implementation of the MicMod sub-model. The objective of this study is to characterise the dynamics of TM in the water column and bed sediment. A multi-class grain size representation has been developed in MicMod. The dissolved and particulate TM phases have been calculated with specific partitioning coefficients associated with each suspended sediment (SS) class. The processes involved in TM fate have been calibrated in MicMod, including settling velocity, TM releases from the watershed (point and diffuse loads), etc. Following the calibration of the parameters involved in TM transport within the river ecosystem, the main goal is to describe TM dynamics using a pressure–impact relationship model. It was demonstrated that the description of at least one class of fine particles is necessary to obtain an adequate representation of TM concentrations. The focus of this study is low flow periods, which are characterised by the presence of fine particles. The objective is to gain a deeper understanding of the processes that control the transport of TM. This paper establishes consistent pressure–impact relationships between TM loads (urban, industrial, soils) from watersheds and concentrations in rivers.

Keywords: water quality modelling; trace metal; grain size; suspended sediment; partitioning coefficient; hydro-sedimentary processes

1. Introduction

Trace metals are naturally present in the aquatic environment through bedrock erosion and weathering processes (Meybeck et al., 2007; Gaillardet et al., 2004; Yang et al., 2008). In the last decade, studies have been dedicated to understanding water chemistry (Meybeck, 1998; Ollivier et al., 2010) associated with anthropogenic loads and natural contributions from different lithologies in watersheds. The budgets of trace metal sources are described in (Thévenot et al., 2007), including river particulate metal fluxes from natural soil erosion.

Fluxes of anthropogenic and natural pollutants connect the watershed and the associated watercourses (Carone et al., 2009; Dou et al., 2014; Q. Zhang et al., 2009). Among these pollutants, trace metals, in contrast to many other types of pollutants, are highly persistent in sediments, since they cannot be degraded and provide a delayed source of contamination to the river through leaching and erosion (Garneau et al., 2017; Yang et al., 2008). The potential ecological risk of each TM in sediments is determined by its total content and speciation. The partitioning of TM in water is difficult to predict because it depends on a variety of additional factors associated with anthropogenic metal inputs, such as (i) pollution origin; (ii) concentration and characteristics of suspended, colloidal, and dissolved

ligands; and (iii) changes in the physico-chemical parameters of water (Guéguen & Dominik, 2003). TM bound to SS are transported with the flow but may also be deposited on the riverbed. Deposited material may itself be subsequently eroded and resuspended. The association of TM and SS varies according to several factors, including the chemical composition of the water and the SS.

We propose to analyse the spatio-temporal dynamics of metal contamination along two major rivers in Western Europe (the French part of the Mosel River watershed and the Belgian Meuse River), using a modelling tool. Validation was carried out by comparing calculated concentrations (and resulting fluxes) with observations.

The improvement of sediment quality in the most recent years in Europe and the decrease in metal concentrations since the 1970s (Dendievel et al., 2022) reflect the decisive role of environmental policies, such as more efficient wastewater treatments and local applications of the Water Framework Directive, WFD 2000/60/EC (DCE, 2000).

To assess metal pollution in river sediments, monitoring programs have been implemented in watercourses, with variable measurement frequencies. The monitoring of sediment quality and metal concentrations under the supervision of Water Basin Agencies in several countries of Western Europe has produced a large amount of data on the liquid and solid phases in the rivers, from local to international scales, under the supervision of international commissions for the Rhine, Meuse, and Scheldt rivers (Dendievel et al., 2022; Viers et al., 2008; Meybeck, 2013).

The advantages and benefits of modelling are (i) its capacity to provide continuous values (concentrations and fluxes) in space and time, (ii) its forecasting capacity at small and large scales (once validated), (iii) its lower cost than monitoring programs, and (iv) its predictive ability to simulate scenarios (i.e., management plans).

In this paper, we investigate TM modelling (dissolved and particulate phases) in the water column of the river ecosystem. We aim to calibrate not only partitioning coefficients of trace metals (Grard & Delière, 2023) but also settling velocities of different particle size classes, estimation of trace metal releases from the watershed, etc. The goals of this paper were to (1) calibrate parameters involved in equations describing trace metals transport and behaviour in the river ecosystem, (2) describe trace metals dynamics with a pressure–impact relationship model, and (3) strengthen the accuracy by validation on other datasets. This modelling supplements the monitoring network with (i) calculated values for non-monitored rivers and (ii) continuous spatio-temporal maps of concentrations and fluxes, in order to provide useful support for water quality management (J.-F. Delière et al., 2009), i.e., the European Water Framework Directive 2000/60/EC (DCE, 2000).

2. Material and Methods

2.1. Study Sites Description and Dataset

Two continental rivers of Western Europe were selected based on the availability of monitoring data and required data for the modelling (urban data, wastewater treatment plants information, industrial releases, discharges, etc.). They are transboundary rivers flowing from France to the North: the Meuse River flows from France to Belgium and the Netherlands (CIM, 2005); the Mosel River flows from France to Germany.

The Meuse River (950 km) was studied and modelled in its Belgian part (middle part of the watershed). Its entire catchment (Figure 1) has a surface area of 34,564 km² (SPW, 2021). There are 624 rivers, 5561 km of simulated linear rivers, and 24,779 calculation nodes. The study site was the Eijsden monitoring station, located at the Belgo–Dutch border at the 617 km point. At this point, the modelled Meuse and its tributaries have a catchment area of 20,554 km².

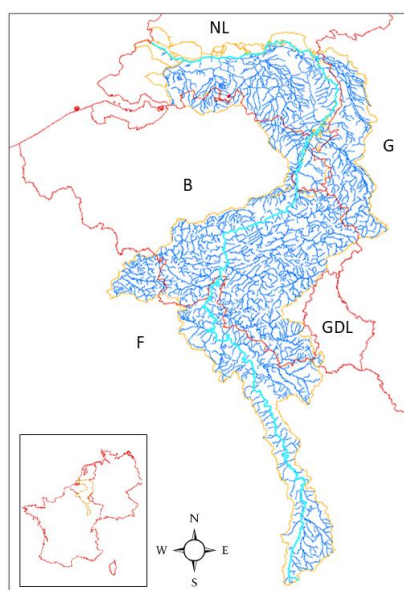


Figure 1. Map of the International River Basin District of the Meuse (France (F), Belgium (B), GD Luxembourg (GDL), Germany (G), the Netherlands (NL)). The Meuse River is marked by a light blue line; deep blue lines represent tributaries; red lines are the borders; and yellow line is the International River Basin District boundary. The projection system is Belgian Lambert 72 (LB72).

The Mosel River (544 km) was studied and modelled in its French part (upstream part of the watershed). Its entire catchment (the Mosel River and its tributaries, Figure 2) has a surface area of 28,286 km² (AERM, 2003). There are 331 rivers, 4380 km of simulated linear rivers, and 20,238 calculation nodes. At the French outlet, the Mosel has a catchment area of 11,280 km². The study site was the monitoring station located at Liverdun (Mosel, 193.5 km).

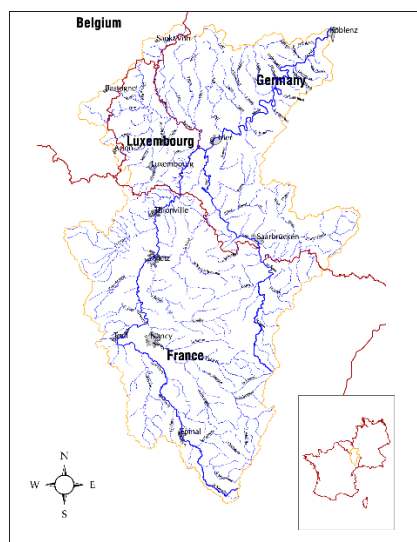


Figure 2. Map of the Mosel–Saar Transnational Basin (France, GD Luxembourg, and Germany). The Mosel (to the West) and Saar (to the East) rivers are marked by dark blue lines; light blue lines represent tributaries; red lines are the borders; and the yellow line is the International Mosel–Saar Basin boundary. The projection system is the European Terrestrial Reference System 1989–Lambert Azimuthal Equal Area (ETRS89-LAEA).

These river systems are mainly influenced by oceanic climate and are characterised by high flows in winter, with occurrences of flash floods, and low flows in late summer (Dendievel et al., 2022). At the Eijsden monitoring station, the Meuse has a characteristic low discharge (i.e., daily discharge not reached more than 10 days per year—2.7th percentile, 10/365), estimated to be 30.9 m³/s (*Waterinfo*, 2021). The average annual discharge was 250.5 m³/s (*Waterinfo*, 2021). The largest recorded daily discharge was 1590.1 m³/s. The Meuse is a typical lowland river, heavily equipped for navigation and flood protection in the last 390 km (Belgian and Dutch parts). The Mosel is characterised by a low flow (i.e., the monthly minimum flow reached once in five years; statistical flow that gives information on the severity of the low flow) at the French outlet of about 31.6 m³/s (*INRAE, the Sunshine Web Apps*, 2022). The average annual discharge was 111.8 m³/s at Uckange, 282 km away from the source (*HydroPortail - Eaufrance*, 2022). The largest recorded daily discharge was 1090.0 m³/s. The 2.7th percentile was estimated to be 11.9 m³/s. The Mosel is canalised from Nancy (150 km downstream of its source), and its watershed is mainly agricultural and forested. Urban and industrial areas are developed in the downstream part of the basin (*AERM*, 2003; *Syndicat Mixte Moselle Aval*, 2019). In this context, the year 2020 was used for the Meuse and the Mosel simulations.

In this work, two metals, copper (Cu) and zinc (Zn), are characterised by contrasting adsorption and desorption behaviours. Copper exhibits a significant dissolved fraction, whereas zinc is mainly transported in particulate form [10,25]. For the Meuse and Mosel basins, copper and zinc are inventoried as pollutant substances with a high toxic risk, and their fluxes are among the ten largest emitted ones in the Rhine–Meuse basin (*Etat des Lieux*, 2019). We decided to focus on copper and zinc for the investigated basins. Trace metals and suspended sediment data are available and used for the Meuse (*Waterinfo*, 2021) and Mosel (*Naiades*, 2023) for the year 2020. These data were largely described in (Grard & Delière, 2023). The modelling allowed us to calculate anthropogenic fluxes of trace metals at the outlets of the two studied watersheds (Table 1).

Table 1. Simulated fluxes of Cu and Zn (kg/year) at the outlets of the Meuse and Mosel watersheds (TM-d: Dissolved TM; TM-t: Total TM).

	Meuse Fluxes (2020)	Mosel Fluxes (2020)
	kg/y	kg/y
Cu-d	576	826
Cu-t	1000	1555
Zn-d	1830	3091
Zn-t	5980	8928

2.2. Methodology

The Pegase model (Delière, 2013; Delière et al., 2009; Everbecq et al., 2019) is a one-dimensional unsteady hydrological model operating at the watershed scale (from a few square kilometres to more than one hundred thousand square kilometres). The characterisation of transport and dilution, by applying the principle of mass–balance relationships, has enabled the establishment of explicit and consistent pressure–impact relationships between the loads discharged from the watersheds and the concentrations of pollutants in the river. The specificity of the model is its ability to work at a high spatial resolution not only for small river basins (water body level) but also for large drainage networks (>100 000 km²). It is a process-oriented, physically based model. It consists of a set of partial differential equations describing the evolution in space and time of selected state variables: flow rate, temperature, concentrations of pollutants, nutrients, oxygen, and biological populations (Everbecq et al., 2019). The evolution of fluxes from the watershed induced changes in the aquatic ecosystem responses, which are explicitly characterised by the model.

The model presented here is deterministic and physically based and proposes a detailed representation of physicochemical processes controlled by environmental conditions. It is based on a

set of kinetic equations representing the dynamics of the system and the evolution of biological processes. Models of this kind are often opposed to more empirical models based on a much simpler representation of process kinetics (e.g., QUAL2K (Pelletier et al., 2006), WASP (Wool et al., 2020), AQUATOX (Park et al., 2008)).

It has been demonstrated that, due to specific processes implied in TM behaviour, namely their interaction with sediments, the riverbed can act as a secondary TM source (or sink) through the process of erosion (or sedimentation) (Garneau et al., 2017; Viers et al., 2008; Owens & Petticrew, 2008; Trento & Álvarez, 2011). Modelling allows for the establishment of balances between ecosystem compartments in the water column (water and SS) and bed sediment. Due to their different behaviours, SS characterisation (organic matter, metal oxides, clay, etc.) is essential, and many studies have described SS into different classes (Tercier-Waeber et al., 2012).

The Cu and Zn loads from the described watersheds (*Naiades*, 2023; *Waterinfo*, 2021) were integrated into the databases used (and provided) by the administrations (the Walloon Administration, SPW, and the Rhin Meuse Water Agency, AERM): urban, industrial, wastewater treatment plants, etc. These datasets were used to (i) calibrate the newly developed *Micropollutant Modelling* (MicMod) sub-model, which describes specific processes involving TM, such as adsorption, desorption, sedimentation, resuspension, etc; and (ii) perform TM simulations. The calibration processes were specific to partitioning coefficients, SS settling velocities, TM urban emission rates, and soil leaching functions (also referred to as diffuse loads) in the investigated watersheds. The values assigned to the calibrated parameters used in the simulations are presented in Table 2.

The partitioning coefficients for copper and zinc were calibrated for the Meuse and Mosel basins (Grard & Deliège, 2023). Estimation of urban emission rates was approached using methods reported in the literature [6,26,29,36]. Diffuse loads are due to livestock farming activities and diffuse loads from soils. These loads can be estimated using semi-statistical functions that are region-specific. These parameters were found to be both sensitive and critical for the modelling of TM and SS within the river ecosystem. It is important to note that settling velocities are the only relevant parameters for the calibration of SS concentrations. The values for clay, fine silt, and coarse silt were calibrated in the French Mosel watershed. This step is a prerequisite for later simulations, the results of which should demonstrate a significant effect of grain size distribution on the fate of TM in rivers.

Table 2. Overview of the calibrated parameters and assigned values in the present modelling.

Input Parameter	Units	Value
Urban emission rates	mg/PE/d	
Cu		8.5
Zn		10.0
Soil loads functions	mg/m ³	
Diss. Cu		1.0
Part. Cu		0.5
Diss. Zn		4.0
Part. Zn		2.5
Settling velocities	m/s	
Clay		9.3×10^{-6}
Fine silt		1.2×10^{-5}
Coarse silt		2.3×10^{-5}

2.3. Model Implementation

Modelling suspended sediment concentrations is a critical issue for trace metal characterisation (Chang & Yu, 2020; Wan & Wang, 2021). Furthermore, the chemical composition and physical properties of SS during high flow may be very different from those during low flow (Garneau et al., 2017; Hatten et al., 2012). Consequently, transport by advection and dispersion, as well as erosion and sedimentation, are essential processes driving the fate of SS.

Generally, TM concentrations in sediments (SS and bed sediment [BS]) are mainly influenced by fine particles (Dendievel et al., 2022; Li et al., 2018; Viers et al., 2008). The smaller the particle size, the higher the surface area/volume ratio (and also the surface area/weight ratio); the concentration of trace metals in sediments (expressed in mg/kg) is therefore higher for smaller particles.

Particulate matters in rivers play an important role in controlling trace metal speciation. In MicMod, the particulate phase is represented by a multi-class system. There are $N + 1$ classes, where N is parameterisable. Organic suspended matter is considered separately from mineral suspended matter due to its possible degradation in the water column (Deliège et al., 2009; Everbecq et al., 2019). This representation is integrated into the operational model by the POMD method (Grard et al., 2021). Common models such as WASP and QUAL2K take into account trace metals in river systems, but they do not consider the fractional distribution of suspended sediment. The multi-class system of particulate phase in MicMod constitutes a significant advantage over most traditional approaches.

Four distinct classes of particles were used to simulate the heterogeneity of SS with respect to erosion and sedimentation: from the “very fine” SS fraction, which has a very low settling velocity either because of its size or its density, towards “coarser” classes in which SS are more prone to sedimentation, reaching the river system during higher flow conditions. The four classes of mineral suspended sediment are considered in the MicMod sub-model, according to (Grard & Deliège, 2023), which compiled data from (Blott & Pye, 2001; Fournier et al., 2012; Friedman & Sanders, 1979; Wentworth, 1922): mean diameters for clay ($d_{\text{moy}} = 1 \mu\text{m}$), fine silt ($d_{\text{moy}} = 9 \mu\text{m}$), coarse silt ($d_{\text{moy}} = 40 \mu\text{m}$), and sand ($d_{\text{moy}} = 157 \mu\text{m}$). This sub-model is implemented in the Pegase model in order to (i) characterise the transport and fate of TM (dissolved and particulate phases) in a river ecosystem and (ii) describe the Cu and Zn pressure–impact relationships. These improvements will strengthen the model as an operational management tool, compliant with the requirements of European Water Framework Directive 2000/60/EC (WFD).

The MicMod sub-model is composed of the main processes involving sediments (suspended sediments expressed in g/m^3 and bed sediments expressed in g/m^2) and micropollutants in a river ecosystem (Grard & Deliège, 2023). Two separate compartments are considered: (i) sediment concentration due to deposition and (ii) sediment concentration due to resuspension, for each particle size class. The principle of sediment conservation is respected: the temporal variation in sediment content within a compartment equals the difference between sedimentation and resuspension (Everbecq et al., 2022).

The chemical forms (bound complexes, free ions, etc.) of trace metals are controlled by the physicochemical and biological characteristics of the aquatic environment. Their mobility, transportation, and partitioning in natural river systems involve very complex processes that depend on the physicochemical properties of the contaminants, water, and sediments (Tipping, 1998).

The solid–solution distribution of trace metals was quantified using the partitioning coefficient, K_d , a general concept described in the literature (Garneau et al., 2017; Ollivier et al., 2011), and expressed as

$$K_d = C_{\text{ss}}/C_w$$

where C_{ss} is the metal particulate concentration per mass (mg/kg) and C_w is the dissolved metal concentration per volume (mg/m^3). K_d depends on the abundance and speciation of elements in materials. Elevated K_d values indicate that elements have a high affinity for solid phases, whereas elements with low K_d values are more easily weathered, removed in soil solution and/or groundwater,

and transported in dissolved phases in the river (Ollivier et al., 2011). For a given element, the K_d may depend on several environmental factors, including the time required to reach equilibrium, the nature of particles, the concentration of complexing ligands, the particle concentration, and even biological activity (Ciffroy et al., 2009; J. Zhang et al., 1994).

The Cu and Zn partitioning coefficients calculated according to grain sizes (clay, fine silt, and coarse silt) at Eijsden (Grard & Delière, 2023) have been used in the environmental modelling dedicated to the assessment of water quality.

Adsorption, desorption, sedimentation, resuspension, and discharges from the watershed are described as first-order processes in the deterministic, physically based Pegase model (Delière et al., 2010; Delière, 2013; Everbecq et al., 2022) (Supplementary Materials, Equations S1).

3. Results and Discussion

3.1. Calibration of Specific Parameters Involved in Equations Describing TM Behaviour

One of the objectives of this study is to provide an analysis of the calibration process for critical parameters and processes within a deterministic aquatic ecosystem model. The MicMod sub-model requires a large amount of data to calculate TM concentrations in the river ecosystem. The following parameters need to be calibrated: (i) urban emission rates, (ii) soil load functions, and (iii) settling velocity by SS class (in order to describe the TM transport and behaviour in the water column, in interaction with the bed layer). The calibration of metal partitioning coefficients between (i) SS and water column and (ii) BS and water column was realised in (Grard & Delière, 2023) and is partly discussed in this paper.

3.1.1. Urban Emission Rates

The study sites are exposed to urban anthropogenic pressures. The rivers are characterised by high levels of nutrients and metals dissolved in the water column and adsorbed by suspended particulate matter (Dendievel et al., 2022).

The classical methodology reported in the literature for assessing urban trace metal emission rates is based on measurements at the inlet and outlet of wastewater treatment plants (Ayrault et al., 2021; Coquery et al., 2008; *Etat des Lieux*, 2019; *RSDE – Campagnes*, 2018; Everbecq et al., 2008; Le, 2013; Thévenot et al., 2007). Local and regional variations are well known, even for emissions that enter WWTP, where they are treated and subsequently reduced before being discharged to receiving waters. The above cited studies are based on the same reduction rates for all WWTP and could be improved. Commonly accepted values for urban TM emission rates are shown in Table 3.

Urban loads to French rivers have shown a regular decrease in TM releases since the 1960s (Ayrault et al., 2021), while the metal consumption by population, technologies, etc. showed an opposite trend. This was an indication of improved long-term environmental efficiency for metal emissions in France. The decrease in metal emissions depended on the activity sector (urban, industrial, etc.). In addition, depending on the manufactured products used in construction (urban structures buildings, roof runoff, etc.), TM releases could differ from region to region (Le, 2013; Thévenot et al., 2007). The more recent and representative values have been implemented in MicMod. Zn emission rates have been decreasing steadily since 2007, which justifies the value used in this study.

Table 3. Cu and Zn urban emission rates (mg/PE/d).

Cu	Zn	Source
6.0	35.0	(Thévenot et al., 2007)
3.2	18.0	(Le, 2013)
-	7.45	(<i>RSDE – Campagnes</i> , 2018)

8.5	46.0	(Everbecq et al., 2008)
8.5	10.0	This study

3.1.2. Soil Leaching Functions

Cu and Zn soil loads were calibrated on the basis of TM concentration measurements in the upper parts of the rivers in the Mosel watershed, where urban and industrial discharges are very low (Deliège, 2013; Everbecq et al., 2019). This procedure allows the estimation of TM load concentrations associated with different types of soil (cultures, grassland, and forest). Due to calibration with environmental measurements, this method gives good results for estimating soil leaching functions (loads entering the river system from the soil watershed). TM loads (fluxes) were calculated by multiplying the soil leaching function (mg/m^3), the soil occupation (km^2), and the specific water discharge ($\text{m}^3/\text{km}^2/\text{s}$).

The concentrations of Cu and Zn in the Mosel tributaries were analysed. Two representative monitoring stations (located upstream on the catchment) not impacted by urban and industrial releases were selected: Autrive on the Moselotte River (46.4 km from the source) and Thiebaumenil on the Vezouze River (53 km from the source), both tributaries of the Mosel River. Calibration was carried out at these monitoring stations (by comparisons between simulated and measured concentrations). Once calibrated, the soil load functions were $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ for dissolved Cu, $0.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ for particulate Cu, $4 \text{ mg}/\text{m}^3$ for dissolved Zn, and $2.5 \text{ mg}/\text{m}^3$ for particulate Zn. These functions, characterising TM loads from soils, were added to the database (including urban, industrial, and wastewater treatment plants) in order to carry out simulations.

Annual evolutions of Cu concentrations at these two monitoring stations are illustrated in the Supplementary Materials Section (Figure S1 and Figure S2).

The Cu and Zn concentrations in Mosel tributaries were below the Environmental Quality Standards (EQS) (2008). The annual average of dissolved concentrations in the Moselotte were $0.9 \text{ mg}/\text{m}^3$ and $3.9 \text{ mg}/\text{m}^3$ for Cu and Zn, respectively. On the Vezouze, the annual averages of dissolved concentrations were $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ and $3.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ for Cu and Zn, respectively. The EQS values for Cu and Zn (Agence de l'Eau Seine-Normandie., 2018; INERIS, 2014) are $1.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ and $7.8 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Among the different pressures on the catchment, soil loads were more important during high flow. During low flow, they were of the same order as urban emissions for copper. The median Cu fluxes at the Mosel outlet were $3678 \text{ g}/\text{j}$ from urban releases and $3631 \text{ g}/\text{j}$ from soil leaching during the low flow period (June to September). However, the median Zn fluxes at the Mosel outlet were characterised by a 2-fold ratio between urban releases ($6007 \text{ g}/\text{j}$) and soil leaching ($12683 \text{ g}/\text{j}$). The zinc soil load functions need further calibration, using more monitored data from main rivers and their tributaries.

3.1.3. Settling Velocities

For adsorptive trace metals (Li et al., 2018; Pertsemli & Voutsas, 2007), suspended sediments play a significant role in their fate. Therefore, bed sediments can be a major sink or a source of trace metals (Liu et al., 2012; Trento & Álvarez, 2011). TM concentrations are particularly sensitive to parameters such as settling velocity, critical stress values on bed sediments (deposition or erosion), as well as metal partitioning coefficients (Chalov et al., 2020; Cho et al., 2016; Dietrich, 1982).

Settling velocity values were proposed in (Garneau et al., 2017), among other parameters impacting TM behaviour. A settling velocity of $0.0001 \text{ m}/\text{s}$ was indicated in (Trento & Álvarez, 2011), which is appropriate for suspended silts ($<30 \mu\text{m}$) and clay ($<2 \mu\text{m}$). Measured settling velocities were compared with different prediction formulae (Cheng, 1997). Table 4 shows settling velocity values by grain size class (Cheng, 1997; Cho et al., 2016; Garneau et al., 2017; Trento & Álvarez, 2011). These values cover several orders of magnitude. Mean values were calibrated in the MicMod sub-model.

Table 4. Settling velocity (m/s) associated with SS grain size (μm).

Settling Velocity Range (m/s)	Diameter (μm)	Source
1.0×10^{-6} – 1.0×10^{-3}	Very fine SS ¹	(Garneau et al., 2017)
1.0×10^{-5} – 1.0×10^{-3}	Fine SS ²	
9.0×10^{-6} – 2.0×10^{-3}	-	(Cho et al., 2016)
1.0×10^{-4}	Silt < 30 μm Clay < 2 μm	(Trento & Álvarez, 2011)
5.7×10^{-7}	1 μm	(Cheng, 1997)
5.6×10^{-5}	10 μm	
1.4×10^{-3}	50 μm	
9.3×10^{-6}	Clay < 2 μm	This study
1.2×10^{-5}	Fine silt < 16 μm	
2.3×10^{-5}	Coarse silt < 64 μm	

Note(s): ¹ SS that exhibits very low settling velocity either because of its size or density. ² SS prone to sedimentation, entering the river during high flow conditions.

Using the values from Table 4, Figure 3 shows the simulated annual evolution of particulate Cu concentrations adsorbed by clay, fine silt, and coarse silt (the annual evolution of particulate Zn concentrations is shown in Supplementary Materials, Figure S3). Due to the preferential trace metal adsorption by clay, the clay settling flux had a strong influence on particulate TM concentrations (Figure 4). The clay settling flux (expressed in $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) occurred when flow velocity was sufficiently low (Supplementary Materials, Figure S4); the critical flow velocity at which clay can settle is considered to be ≤ 0.15 m/s. Fine silt settling flux occurred when flow velocity was lower than 0.3 m/s. When flow velocities were in the range of 0.15 and 0.3 m/s, fine silt preferentially settled, with higher settling fluxes when velocities were close to 0.15 m/s. When flow velocities were lower than 0.15 m/s, the load of fine silt sediments from the watershed decreased due to a decrease in specific discharges. The fine silt concentration in the water column also decreased. Below the threshold of 0.15 m/s, clay settling occurred and increased with decreasing flow velocities.

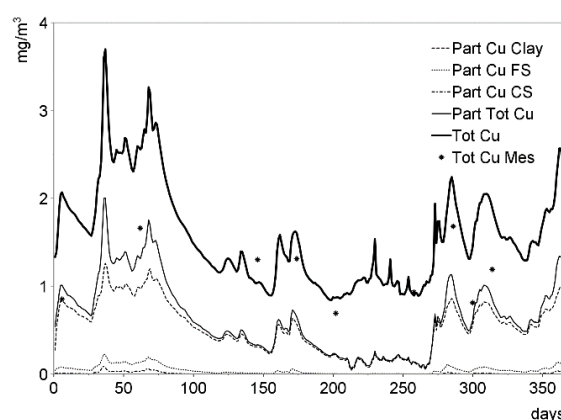


Figure 3. Time series of simulated particulate Cu concentrations adsorbed by clay (dashed curve), fine silt (dotted curve), and coarse silt (dotted-dashed curve); particulate Cu concentrations adsorbed by total SS (continued curve);

total Cu concentrations (bold curve); and measured total Cu concentrations (dots) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River, year 2020.

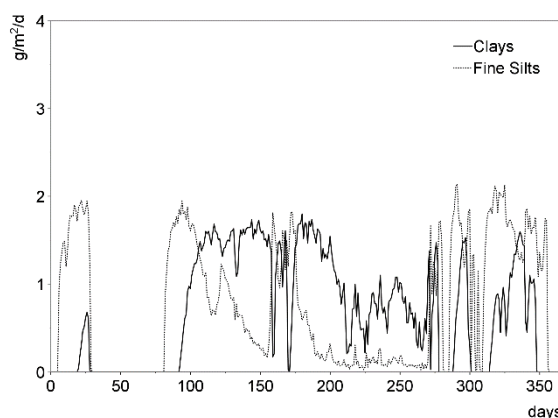


Figure 4. Time series of simulated settling fluxes ($\text{g/m}^2/\text{d}$) of clay (continued curve) and fine silt (dotted curve) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River, year 2020.

3.2. Characterisation of Trace Metal Dynamics with a Pressure–Impact Model

3.2.1. Assessment of Sediment Distribution by Class

The Meuse River was studied at the Eijsden monitoring station (617 km), located at the Belgo–Dutch border.

Suspended sediments and their associated grain sizes (clay, fine silt, coarse silt, and sand) can significantly influence the behaviour of trace metals in a river ecosystem. A prerequisite for simulating TM behaviour is an accurate representation of hydro-sedimentary processes. For each type of release (urban, industrial, and soil loads), the SS loads were distributed in each considered grain size class (clay, fine silt, etc.). The distribution between dissolved and particulate phases of TM was calculated according to SS concentrations and the K_d partitioning coefficient of each class, assuming fixed partitioning coefficients per class.

The SS concentrations simulated by the MicMod sub-model were compared to the observations at the Eijsden monitoring station. Time series comparisons of total SS concentrations and SS concentrations by class are presented for the year 2020 (Figure 5).

The simulated flow in the Meuse River at Eijsden (Supplementary Materials, Figure S5) provides the hydrological context. In the first approach, the simulated SS concentrations were well correlated with flow. The contribution of different particulate fractions was contrasted. The model showed that low flows were characterised by more clay relative to other sediment classes, while during high flows, the sand fraction increased. The sedimentation period was identified during low flow conditions. Each class of sediment decreased, even the finest clay class when the flow velocity was sufficiently low (≤ 0.15 m/s).

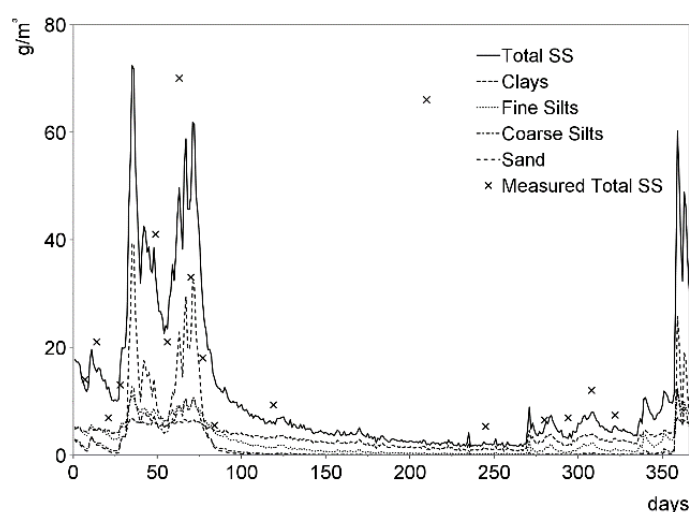


Figure 5. Time series of simulated total SS concentrations (g/m^3 , continued curve); clay (dashed curve); fine silt (dotted curve); coarse silt (dotted-dashed curve); sand (small dashed curve); and measured total SS concentrations (crosses) in the water column at Eijsden (617 km) on the Meuse River (year 2020).

3.2.2. Trace Metal Contamination of the River Ecosystem (Sediment and Water Column)

Figure 6 shows the comparison between all simulated and measured Cu concentrations at the Eijsden monitoring station (on the Meuse River, during the year 2020). It indicates that the simulated total Cu concentrations during high flow (black dots) are almost constant (around 2 mg/m^3), while the measurements show variations between 1 and 5 mg/m^3 . A similar effect, although less pronounced, is observed for Zn (Figure 7), where simulated values are above 7 mg/m^3 , with most values around 10 mg/m^3 , while measured values fluctuate between 4 and 20 mg/m^3 . Considering low flow periods (coloured dots, Figure 6), the scatter plot was quite well aligned on the 1:1 line. Some discrepancies between simulated and observed Cu concentrations remained during high flow periods, where simulated concentrations were globally underestimated. The underestimation of Cu concentrations during high flow periods could be caused by an underestimation of particulate matter from soils by leaching. An increase in river discharges induced an increase in the coarse sediment fraction ($>63 \mu\text{m}$) in the river relative to the fine particle fractions ($<63 \mu\text{m}$) (Vilmin et al., 2015). As the fine particle fraction carries TM, we focus on the low -flow conditions in this study. This is less obvious for Zn (Figure 7).

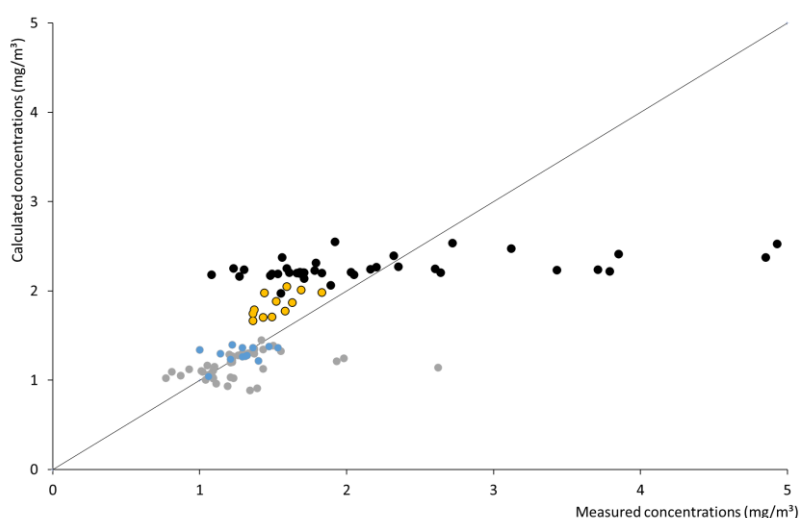


Figure 6. Comparison between all simulated and measured total and dissolved Cu concentrations (black and grey dots, respectively), and total and dissolved Cu concentrations during low flow conditions (yellow dots and blue dots, respectively), at the Eijsden monitoring station (617 km), year 2020.

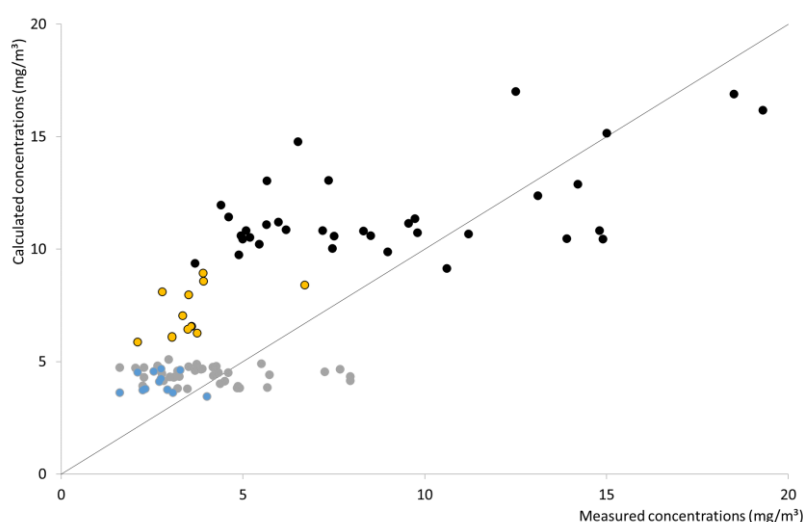


Figure 7. Comparison between all simulated and measured total and dissolved Zn concentrations (black and grey dots, respectively), and total and dissolved Zn concentrations during low flow conditions (yellow dots and blue dots, respectively), at the Eijsden monitoring station (617 km), year 2020.

The validation phase consisted of comparisons between the dissolved and total TM concentrations simulated by MicMod and the observations at the Eijsden monitoring station on the Meuse River. Time series comparisons of dissolved and total Cu concentrations are presented for the year 2020 (Figures 8 and 9; dissolved and total Zn concentrations are shown in the Supplementary Materials Section, Figure S6 and Figure S7). The dissolved Cu concentrations were not influenced by the flow variations and were constant throughout the year. The simulation predicted an influence of hydrology, and consequently of SS concentrations, on total Cu and Zn concentrations. During January, February, and the end of the year, total Cu and Zn concentrations were variable. This was reflected in particulate Cu and Zn concentrations (Supplementary Material, Figure S8 and Figure S9). The model expected that particulate Cu and Zn concentrations entering the river system would be lost by sedimentation during the low flow period (Supplementary Materials, Figure S10). Overall, simulated concentrations (SS and TM) during this period are within the range of observed values. Indeed, high flow was not well represented, probably due to the input of coarser particulate matter from soils. Total Zn concentrations showed a

slight discrepancy between simulated and observed values (Supplementary Materials, Figure S7), probably due to a specific load dynamic during 2020 (from urban or soil emission rates). Nevertheless, they remained within the same order of magnitude as the observations. Since TM is mainly adsorbed by fine particles, this work focused on that fine grain size class.

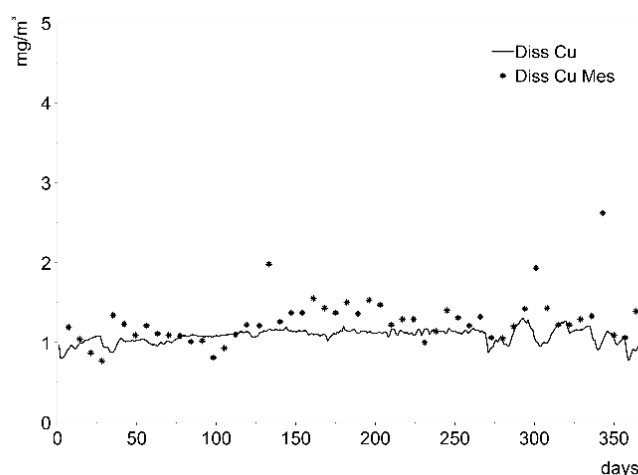


Figure 8. Time series of simulated dissolved Cu concentrations (mg/m^3 , curve) and measured dissolved Cu concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020.

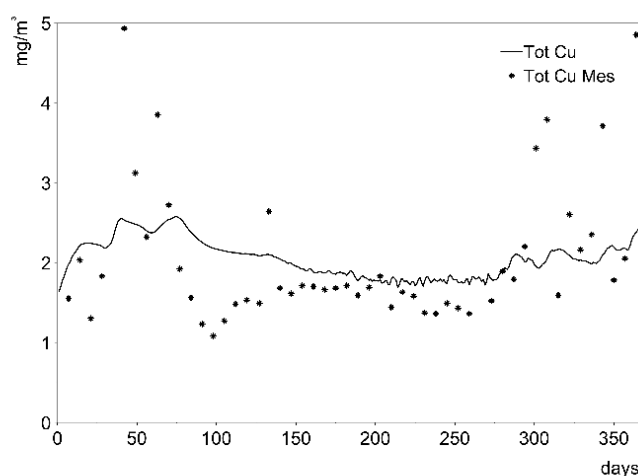


Figure 9. Time series of simulated total Cu concentrations (mg/m^3 , curve) and measured total Cu concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020.

Some modelling studies have simulated TM transport for specific hydrological events over a few days (Lindenschmidt et al., 2006) and under contrasting hydrology (Garneau et al., 2017). The simulations achieved in this paper are relevant for representing the annual period, with a focus on low flow conditions, in order to validate the processes describing TM and SS behaviour in a large river system. The multi-class system description was analysed in terms of class distribution and associated grain size (cf. Section 3.4). The influence of K_d on the multi-class sediment system was also assessed (cf. Section 3.5).

3.3. Distribution by Class of Particulate Trace Metal

In the Meuse watershed, the distribution of particulate Cu on SS by class is shown in Figure 10 (Supplementary Materials, Figure S11: particulate Zn concentrations adsorbed by total SS, clay, fine silt, and coarse silt). Particulate TM were mainly adsorbed by clay. From June to September, all particulate TM were adsorbed by clay, as coarser sediments settled during the low flow period. This situation lasted during October and November. It was only from January to April and in December, during the high flow period, that other sediment fractions such as fine silt, supplied by drainage from the catchment, were available in the water column to adsorb particulate TM.

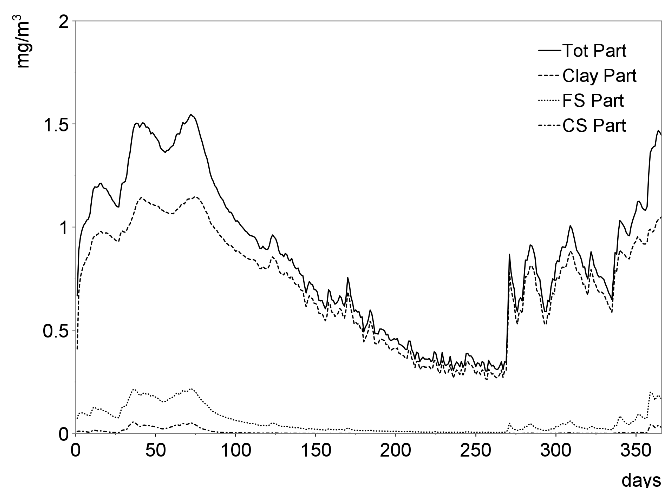


Figure 10. Time series of simulated particulate Cu concentrations adsorbed by total SS (mg/m^3 , curve), clay (dashed curve), fine silt (dotted curve), and coarse silt (dotted-dashed curve) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020.

3.4. Optimisation of the Suspended Sediments Modelling

The MicMod sub-model is composed of four classes of mineral suspended sediments: clay $< 2 \mu\text{m}$, $2 < \text{fine silt} < 16 \mu\text{m}$, $16 < \text{coarse silt} < 64 \mu\text{m}$, and $64 < \text{sand} < 250 \mu\text{m}$. Fine SS classes control TM behaviour through adsorption and desorption processes, sedimentation on the riverbed, and resuspension in the water column. According to the flow, variable fractions of fine to coarse particles are implied in river dynamics, and TM fluxes are moved downstream by transport and vertically in the water column (to or from the bed layer).

The number of particle classes used to simulate SS heterogeneity, along with the associated class-specific parameters, have an impact on simulated dissolved and particulate TM concentrations. To evaluate this effect, comparisons were achieved between a one-class (1-class) and a four-classes (4-classes) SS model. The characterisation of the 1-class model is based on a “mean” particle, with a size of $63 \mu\text{m}$, a settling velocity of $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, a Cu partitioning coefficient of $0.120 \text{ m}^3/\text{g}$, and a Zn partitioning coefficient of $0.175 \text{ m}^3/\text{g}$.

An additional simulation was conducted using a 1-class model with clay particles as the only SS, with a size equal to $1 \mu\text{m}$, a settling velocity of $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$, a Cu partitioning coefficient of $0.218 \text{ m}^3/\text{g}$, and a Zn partitioning coefficient of $0.391 \text{ m}^3/\text{g}$.

Figures 11 and 12 show that simulated dissolved Cu and Zn concentrations were higher with the 1-class mean particle model than with the 4-classes model. Simulated total Cu and Zn concentrations were higher with the 1-class mean particle model than with the 4-classes model during the low flow period (Supplementary Materials, Figure S12 and Figure S13). The 1-class model with clay particles shows Cu and Zn concentrations similar to those simulated by the 4-classes model, except for slight discrepancies during an intermediate period between April and July. The sedimentation process was well represented during low flow in the 1-class model with clay particles.

Figure 13 shows the total SS concentrations simulated by the 4-classes model, the 1-class mean particle model, and the 1-class model with clay particles. It shows that the concentrations of mean particles and clay particles were comparable in terms of total SS concentrations. It also shows that coarser particles than clay must be taken into account during high flow conditions to accurately simulate SS concentrations.

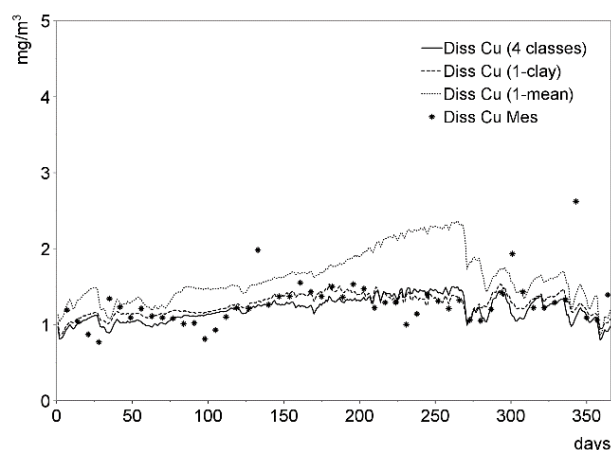


Figure 11. Time series of simulated dissolved Cu concentrations by the four-classes model (mg/m^3 , continued curve), the one-class model with clay particles (dashed curve), the one-class model with mean particles (dotted curve), and measured dissolved Cu concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River (year 2020).

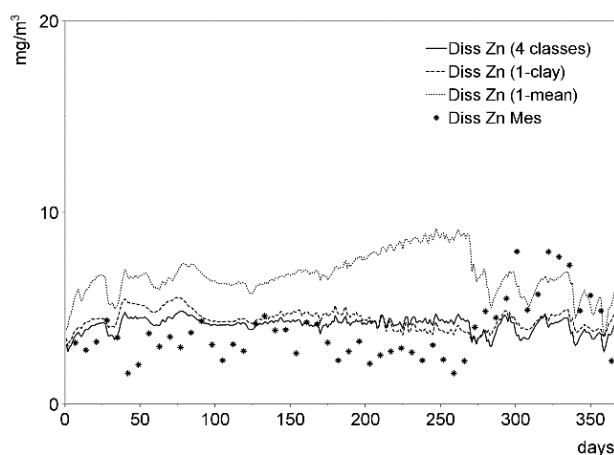


Figure 12. Time series of simulated dissolved Zn concentrations by the four-classes model (mg/m^3 , continued curve), the one-class model with clay particles (dashed curve), the one-class model with mean particles (dotted curve), and measured dissolved Zn concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020.

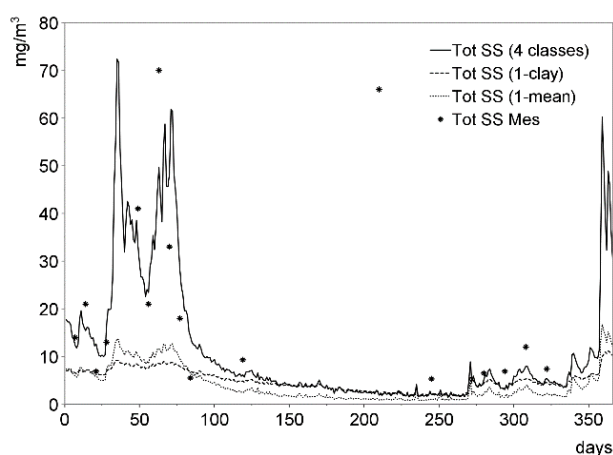


Figure 13. Time series of total SS concentrations simulated by the four-classes model (mg/m³, continued curve), the one-class model with clay particles (dashed curve), the one-class model with mean particles (dotted curve), and measured total SS concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020.

Table 5 shows that the statistics (10th percentile, 50th percentile, and 90th percentile) of simulated TM concentrations are systematically overestimated with the 1-class mean particle model (compared to the results with the 4-classes system model). This demonstrates that TM concentrations were better characterised by the 4-classes system model.

Table 5. Statistics on simulated Cu and Zn concentrations with the 1-class mean particle model and the 4-classes system model.

	1-Class Model (Mean Particle)				4-Classes Model			
	Cu-d	Cu-t	Zn-d	Zn-t	Cu-d	Cu-t	Zn-d	Zn-t
P10	1.23	1.82	5.39	7.87	0.99	1.77	3.50	6.23
P50	1.55	2.02	6.62	8.78	1.21	2.04	4.21	8.90
P90	2.21	2.46	8.50	14.71	1.42	2.43	4.53	14.55

The modelling of particulate TM transport and sedimentation–erosion processes was better characterised using a grain size SS description with more than a single class. Using two classes is common (El Ganaoui Mourlan et al., 2004; Garneau et al., 2017) and provides acceptable results. The multi-class SS system with four size classes, developed in this work, showed good results for modelling particulate TM transport and erosion–sedimentation processes. More than the number of classes, the grain size and the associated parameters (partitioning coefficient, settling velocity, critical velocity from which particles can settle, etc.) characterising each grain size class were the most important prerequisites to ensure the best representation of the TM cycle in the river system.

3.5. Validation of SS and TM Modelling on Other Datasets

The copper and zinc partitioning coefficients were calibrated according to grain size (clay, fine silt, and coarse silt) in the Meuse River at the Eijsden monitoring station (Grard & Delière, 2023). These K_d values have been used in environmental modelling dedicated to water quality assessment and have contributed to an explicit description of TM behaviour in the Meuse. The adsorption modelling hypothesis and associated K_d values were applied to another river basin (Mosel) with the same characteristics as the Meuse in terms of discharges, hydro-morphology (canalised rivers), etc. Suspended sediments and trace metals concentrations were studied in the Mosel watershed at the Liverdun monitoring station (193.5 km on the Mosel River).

Within this new application, time series comparisons of dissolved and total Cu concentrations at the monitoring station are presented for the year 2020 (Figure 14 and Figure 15). Dissolved and total Zn are shown in the Supplementary Materials Section (Figure S14 and Figure S15). The simulated flow of the Mosel River at Liverdun (Supplementary Materials, Figure S16) provides the hydrological context. The simulated SS concentrations (Supplementary Materials, Figure S17) were well correlated with the flow. The simulation predicted a slight influence of hydrology on total Cu and Zn concentrations. Dissolved Cu and Zn concentrations were not influenced by flow variations and were relatively constant throughout the year. High variability in flow conditions was observed from January to May and from November to December. This is reflected in the particulate Cu and Zn concentrations (Supplementary Materials, Figure S18 and Figure S19). The model expected that the particulate Cu and Zn concentrations entering the river system were lost by sedimentation (Supplementary Materials, Figure S20). Overall, simulated concentrations were in the range of observed values during low flow conditions. The multi-class SS system (four size classes) produced good results for modelling particulate TM transport and erosion–sedimentation processes on the Mosel River.

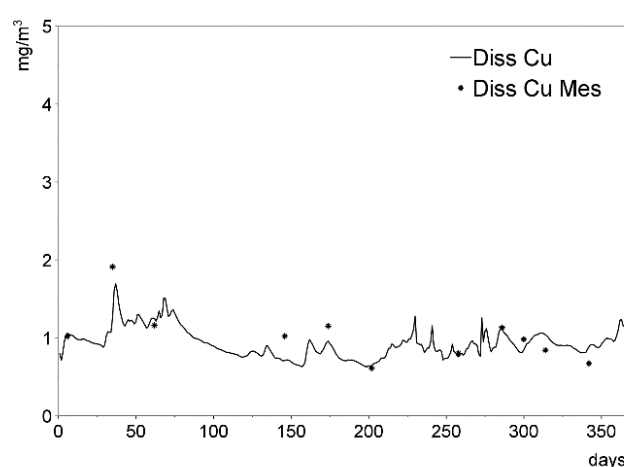


Figure 14. Time series of simulated dissolved Cu concentrations (mg/m^3 , curve) and measured dissolved Cu concentrations (dots) at Liverdun on the Mosel River (193.5 km), year 2020.

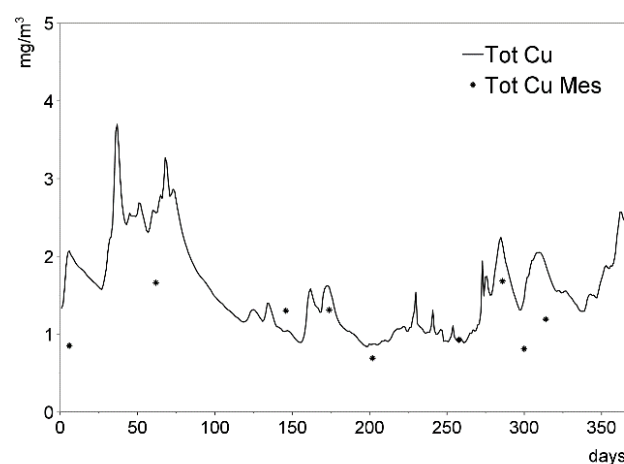


Figure 15. Time series of simulated total Cu concentrations (mg/m^3 , curve) and measured total Cu concentrations (dots) at Liverdun on the Mosel River (193.5 km), year 2020.

This confirms the conclusion of (Grard & Deliège, 2023) that K_d calibration is mainly influenced by hydro-sedimentary dynamics and grain size characterisation: a detailed description of grain size

distribution allows better characterisation of particulate TM partitioning on SS and more accurate calibration of partitioning coefficients.

4. Conclusions

An assessment was performed on the interactions between trace metals and mineral suspended sediments using a deterministic description of hydro-sedimentary processes, including a multi-class sediment system. The MicMod sub-model simulated the behaviour of SS and TM, involving their transport and fate in the river ecosystem. The French part of the Mosel River and the Belgian part of the Meuse River were the first to be studied. Dissolved and particulate copper and zinc concentrations were calculated in different configurations of SS classes along these two river stretches.

Previous calibrations of TM partitioning coefficients were used and enhanced, particularly for the Mosel watershed. The point and diffuse emissions were found to be significantly different at local and regional levels. Diffuse loads were associated with rainy periods and high flow conditions. The investigation focused on Cu and Zn loads from soil leaching. Dissolved and particulate TM concentrations were characterised using measurements in the upper parts of the Mosel watershed. We focused on low flow periods, which are more suitable for the transport of fine particle fractions. Other sources of TM were considered and calibrated: (i) urban emission rates from anthropogenic activities in the Meuse watershed and (ii) settling velocities described by grain size classes. A compilation of the literature was presented to establish a review of settling velocity values according to grain size class.

Suspended sediment, Cu, and Zn modelling were studied and characterised for the Meuse and Mosel basins, with the aim of providing a good description of pressure–impact relationships. This strengthens the capacity of the model to support water quality management in accordance with the European WFD.

The coupled modelling of SS and TM was intrinsically associated with a better representation of TM behaviour in river ecosystems. It was demonstrated that a description of at least one class of fine particles is necessary to adequately represent TM concentrations. A description of four classes (with one fine particle class $< 2 \mu\text{m}$ and one coarse class $> 150 \mu\text{m}$) provided more suitable results. It is evident that these considerations contribute to enhancing the compliance of MicMod with WFD applications.

It was necessary to improve the knowledge of SS transport mechanisms in the context of a physico-chemical water quality survey at the holistic watershed scale, in order to describe TM transport. This has consequently led to a better understanding and modelling of aquatic ecosystems. The issue of partitioning coefficients and their role in the modelling approach has been thoroughly addressed. It has enabled the extension of water quality assessment from monitoring stations (measured data) to a spatially and temporally distributed diagnosis (with calculated concentrations available anywhere and at any time within the modelled river network).

It could be interesting to evaluate (i) the MicMod sub-model and its associated methodology at other monitoring stations, and (ii) the input of TM and SS from the tributaries of the Meuse River (i.e., the Geul River), in order to refine calibration under various conditions (hydromorphology, hydrology, and pressures), while also considering local specificities.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/doi/s1>, Figure S1: Time series of simulated dissolved Cu concentrations (mg/m^3 , curve) and measured dissolved Cu concentrations (dots) at Autrive (46.4 km) on the Moselotte River (year 2020). Figure S2: Time series of simulated dissolved Cu concentrations (mg/m^3 , curve) and measured dissolved Cu concentrations (dots) at Thiebaumesnil (53 km) on the Vezouze River (year 2020). Figure S3: Time series of simulated particulate Zn concentrations adsorbed by clay (dashed curve), fine silt (dotted curve), and coarse silt (dotted-dashed curve); particulate Zn concentrations adsorbed by total SS (continued curve), total Zn concentrations (bold curve); and measured total Zn concentrations (dots) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River, year 2020. Figure S4: Time series of flow velocity (m/s) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River, year 2020. Figure S5: Time series of simulated flows (m^3/s) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020. Figure S6: Time series of simulated dissolved Zn concentrations (mg/m^3 , curve) and measured dissolved Zn concentrations (dots) at

Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020. Figure S7: Time series of simulated total Zn concentrations (mg/m^3 , curve) and measured total Zn concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020. Figure S8: Time series of simulated total Cu concentrations (mg/m^3 , continued curve) and simulated particulate Cu concentrations (dashed curve) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020. Figure S9: Time series of simulated total Zn concentrations (mg/m^3 , continued curve) and simulated particulate Zn concentrations (dashed curve) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020. Figure S10: Time series of simulated settling fluxes ($\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) of clay (continued curve) and fine silt (dotted curve) at Eijsden (617 km) on the Meuse River (year 2020). Figure S11: Time series of simulated particulate Zn concentrations adsorbed by total SS (mg/m^3 , curve), clay (dashed curve), fine silt (dotted curve), and coarse silt (dotted-dashed curve) at Eijsden (617 km) on the Meuse River, year 2020. Figure S12: Time series of simulated total Cu concentrations by the four-classes model (mg/m^3 , continued curve), one-class model with clay particles (dashed curve), one-class model with mean particles (dotted curve), and measured total Cu concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River (year 2020). Figure S13: Time series of simulated total Zn concentrations by the four-classes model (mg/m^3 , continued curve), one-class model with clay particles (dashed curve), one-class model with mean particles (dotted curve), and measured total Zn concentrations (dots) at Eijsden (617 km) on the Meuse River (year 2020). Figure S14: Time series of simulated dissolved Zn concentrations (mg/m^3 , curve) and measured dissolved Zn concentrations (dots) at Liverdun on the Mosel River (193.5 km), year 2020. Figure S15: Time series of simulated total Zn concentrations (mg/m^3 , curve) and measured total Zn concentrations (dots) at Liverdun on the Mosel River (193.5 km), year 2020. Figure S16: Time series of simulated flows (m^3/s) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River, year 2020. Figure S17: Time series of simulated total SS concentrations (g/m^3 , continued curve), clay (dashed curve), fine silt (small dashed curve), coarse silt (dotted-dashed curve), sand (dotted curve), and measured total SS concentrations (g/m^3 , black crosses) in the water column at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River (year 2020). Figure S18: Time series of simulated total Cu concentrations (mg/m^3 , dashed curve), simulated particulate Cu concentrations (continued curve), and total measured Cu concentrations (dots) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River, year 2020. Figure S19: Time series of simulated total Zn concentrations (mg/m^3 , dashed curve), simulated particulate Zn concentrations (continued curve), and total measured Zn concentrations (dots) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River, year 2020. Figure S20: Time series of simulated settling fluxes ($\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$) of clay (continued curve) and fine silt (dotted curve) at Liverdun (193.5 km) on the Mosel River (year 2020). Equations S1: First-order processes such as adsorption, desorption, sedimentation, resuspension, and discharges from the watershed described in the water column and suspended sediments.

Author Contributions: Investigation, A.G.; validation, A.G.; writing—original draft: A.G.; project administration, J.-F.D.; supervision, J.-F.D.; conceptualization, J.-F.D. and A.G.; methodology, J.-F.D. and A.G.; writing—review and editing, J.-F.D. and A.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received external funding (aid agreement for cooperation in scientific research, Pegase Opera) from French Water Agencies and self-funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The Rhine–Meuse Water Agency, France (<https://www.eau-rhinmeuse.fr/>, accessed on 13 March 2023); the Rijkswaterstaat, The Netherlands (<https://www.rijkswaterstaat.nl/>, accessed on 9 May 2023).

Acknowledgments: The authors wish to express their thanks to the administration that made this study possible: the Rhine–Meuse Water Agency, France.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

Abbreviations

AERM	Agence de l'Eau Rhin-Meuse
BS	Bed sediment
C	Clay
CS	Coarse silt
FS	Fine silt
Kd	Partitioning coefficient
MicMod	Micropollutant modelling
POMD	Processes of organic matter degradation
RWS	Rijkswaterstaat
SPW	Service public wallon
SS	Suspended sediment
TM	Trace metal
WFD	Water Framework Directive 2000/60/EC
WWTP	Waste water treatment plant

References

1. Meybeck, M.; Lestel, L.; Bonté, P.; Moilleron, R. Historical Perspective of Heavy Metals Contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River Basin (France) Following a DPSIR Approach (1950–2005). *Sci. Total Environ.* **2007**, *375*, 204–231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017>.
2. Gaillardet, J.; Viers, J.; Dupré, B. Trace Elements in River Waters. In: Drever, J.I. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, 2004; Volume 5: Surface and Ground Water, Weathering, Erosion and Soils. Elsevier, Amsterdam, pp. 225–272, ISBN 978-0-08-098300-4.
3. Yang, Z.; Wang, Y.; Shen, Z.; Niu, J.; Tang, Z. Distribution and Speciation of Heavy Metals in Sediments from the Mainstream, Tributaries, and Lakes of the Yangtze River Catchment of Wuhan, China. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *166*, 1186–1194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.034>.
4. Meybeck, M. Man and River Interface: Multiple Impacts on Water and Particulates Chemistry Illustrated in the Seine River Basin. *Hydrobiologia* **1998**, *373*, 1–20. <https://doi.org/10.1023/A:1017067506832>.
5. Ollivier, P.; Hamelin, B.; Radakovitch, O. Seasonal Variations of Physical and Chemical Erosion: A Three-Year Survey of the Rhone River (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, *74*, 907–927. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.037>.
6. Thévenot, D.; Moilleron, R.; Lestel, L.; Gromaire, M.-C.; Rocher, V.; Cambier, P.; Bonté, P.; Colin, J.-L.; Pontevès, C.; Meybeck, M. Critical Budget of Metal Sources and Pathways in the Seine River Basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Sci. Total Environ.* **2007**, *375*, 180–203. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.008>.
7. Carone, M.T.; Simoniello, T.; Manfreda, S.; Caricato, G. Watershed Influence on Fluvial Ecosystems: An Integrated Methodology for River Water Quality Management. *Environ. Monit. Assess.* **2009**, *152*, 327–342. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0319-1>.
8. Dou, M.; Li, G.; Li, C. Quantitative Relations between Chemical Oxygen Demand Concentration and Its Influence Factors in the Sluice-Controlled River Reaches of Shaying River, China. *Environ. Monit. Assess.* **2014**, *187*, 4139. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4139-1>.
9. Zhang, Q.; Li, Z.; Zeng, G.; Li, J.; Fang, Y.; Yuan, Q.; Wang, Y.; Ye, F. Assessment of Surface Water Quality Using Multivariate Statistical Techniques in Red Soil Hilly Region: A Case Study of Xiangjiang Watershed, China. *Environ. Monit. Assess.* **2009**, *152*, 123–131. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0301-y>.

Chapitre 3 : Dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans des bassins versants Ouest Européens

10. Garneau, C.; Sauvage, S.; Sánchez-Pérez, J.-M.; Lofts, S.; Brito, D.; Neves, R.; Probst, A. Modelling Trace Metal Transfer in Large Rivers under Dynamic Hydrology: A Coupled Hydrodynamic and Chemical Equilibrium Model. *Environ. Model. Softw.* **2017**, *89*, 77–96. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.11.018>.
11. Guéguen, C.; Dominik, J. Partitioning of Trace Metals between Particulate, Colloidal and Truly Dissolved Fractions in a Polluted River: The Upper Vistula River (Poland). *Appl. Geochem.* **2003**, *18*, 457–470. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00090-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00090-2).
12. Dendievel, A.-M.; Grosbois, C.; Ayrault, S.; Evrard, O.; Coynel, A.; Debret, M.; Gardes, T.; Euzen, C.; Schmitt, L.; Chabaux, F.; et al. Key Factors Influencing Metal Concentrations in Sediments along Western European Rivers: A Long-Term Monitoring Study (1945–2020). *Sci. Total Environ.* **2022**, *805*, 149778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149778>.
13. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy. Official Journal of the European Communities L 327. p. 72. 2000. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2000:327:FULL&from=EN> (accessed on 23 June 2025).
14. Viers, J.; Dupré, B.; Gaillardet, J. Chemical Composition of Suspended Sediments in World Rivers: New Insights from a New Database. *Sci. Total Environ.* **2008**, *407*, 853–868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>.
15. Meybeck, M. Heavy Metal Contamination in Rivers across the Globe: An Indicator of Complex Interactions between Societies and Catchments. *IAHS-AISH Proc. Rep.* **2013**, *361*, 3–16.
16. Grard, A.; Deliège, J.-F. Characterizing Trace Metal Contamination and Partitioning in the Rivers and Sediments of Western Europe Watersheds. *Hydrology* **2023**, *10*, 51. <https://doi.org/10.3390/hydrology10020051>.
17. Deliège, J.-F.; Everbecq, E.; Magermans, P.; Grard, A.; Bourouag, T.; Blockx, C. Pegase, A Software Dedicated to Surface Water Quality Assessment and to European Database Reporting. In Proceedings of the European conference of the Czech Presidency of the Council of the EU Towards Environment, Opportunities of SEIS and SIZE: Integrating Environmental Knowledge in Europe, Masaryk University in Brno, Czech Republic, 1 January 2009; pp. 24–32.
18. Commission Internationale de La Meuse (CIM). *District Hydrographique International de La Meuse-Analyse, Rapport Faïtier*. Liège, Belgium, 2005. Available online: <http://www.meuse-maas.be> (accessed on 23 June 2025).
19. Etat de l'Environnement Wallon. Direction de l'Etat Environnemental. SPW, 2021. Available online: <http://etat.environnement.wallonie.be/contents/indicatorsheets/EAU%202.html> (accessed on 12 October 2022).
20. Agence de l'Eau Rhin-Meuse. Caractéristiques et Priorités Dans La Territoire D'Interventions Moselle Amont, 2003. Available online: <https://www.documentation.eauetbiodiversite.fr/> (accessed on 23 June 2025).
21. Waterinfo, Rijkswaterstaat, Ministerie van Infrastructuur En Waterstaat. Available online: <https://waterinfo.rws.nl> (accessed on 7 July 2021).
22. INRAE (Institut National de Recherche Pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement, Antony, France): The Sunshine Web Apps. Available online: <https://sunshine.inrae.fr/app/profilsHydro> (accessed on 12 October 2022).
23. HydroPortail-Eaufrance. Available online: <https://www.hydro.eaufrance.fr/> (accessed on 23 June 2025).
24. Syndicat Mixte Moselle Aval. Dossier de Candidature à la Labellisation «Programme d'Actions de Prévention des Inondations (PAPI)», 2019. Available online: <https://www.moselleaval.fr/fr/accueil.html> (accessed on 15 October 2022).
25. Knöchel, A. Book Review: Cation Binding by Humic Substances By Edward Tipping. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2817. <https://doi.org/10.1002/anie.200390502>.
26. Etat Des Lieux. Éléments de Diagnostic de La Partie Française Du District Du Rhin et Du District de La Meuse. Adopté Au Comité de Bassin de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse 2019. Available online: <https://www.eau-rhin-meuse.fr/etat-des-lieux-des-districts-du-rhin-et-de-la-meuse> (accessed on 23 June 2025).
27. Naiades-Données Sur La Qualité Des Eaux de Surface. Available online: <https://naiades.eaufrance.fr/> (accessed on 10 June 2023).
28. Deliège, J.-F. Méthode d'intégration de Modèles Adaptée Aux Systèmes Hydrologiques Multicompartimentés. Ph.D. Thesis, Sciences de l'ingénieur, Université de Liège, Liège, Belgium, 2013.

29. Everbecq, E.; Grard, A.; Magermans, P.; Deliège, J.-F. Water Framework Directive and Modelling Using PEGOPERA Simulation Software. *J. Model. Optim.* **2019**, *11*, 36–50. <https://doi.org/10.32732/jmo.2019.11.1.36>.
30. Pelletier, G.J.; Chapra, S.C.; Tao, H. QUAL2Kw—A Framework for Modeling Water Quality in Streams and Rivers Using a Genetic Algorithm for Calibration. *Environ. Model. Softw.* **2006**, *21*, 419–425. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.07.002>.
31. Wool, T.; Ambrose, R.B.; Martin, J.L.; Comer, A. WASP 8: The Next Generation in the 50-Year Evolution of USEPA's Water Quality Model. *Water* **2020**, *12*, 1398. <https://doi.org/10.3390/w12051398>.
32. Park, R.A.; Clough, J.S.; Wellman, M.C. AQUATOX: Modeling Environmental Fate and Ecological Effects in Aquatic Ecosystems. *Ecol. Model.* **2008**, *213*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2008.01.015>.
33. Owens, P.N.; Peticrew, E.L. Bernd Westrich, Ulrich Förstner (Eds.): Sediment Dynamics and Pollutant Mobility in Rivers—An Interdisciplinary Approach. *J. Soils Sediments* **2008**, *8*, 151–153. <https://doi.org/10.1007/s11368-008-0008-2>.
34. Trento, A.; Álvarez, A. A Numerical Model for the Transport of Chromium and Fine Sediments. *Environ. Model. Assess.* **2011**, *16*, 551–564. <https://doi.org/10.1007/s10666-011-9263-5>.
35. Tercier-Waeber, M.-L.; Stoll, S.; Slaveykova, V.I. Trace Metal Behavior in Surface Waters: Emphasis on Dynamic Speciation, Sorption, Processes and Bioavailability. *Arch. Des Sci. Editées Par La Société De Physique Et D'histoire Nat. De Genève*. **2012**, *65*, 119–142.
36. Coquery, M.; Miegé, C.; Choubert, J.M.; Ruel, S.M.; Gabet, V.; Lardy, S.; Esperanza, M.; Budzinski, H. Projet AMPERES: Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles. In Proceedings of the 5èmes Journées Techniques Eaux et Déchets, Toulouse, France, 11 June 2008; p. 19.
37. Chang, C.-L.; Yu, Z.-E. Application of Water Quality Model to Analyze Pollution Hotspots and the Impact on Reservoir Eutrophication. *Environ. Monit. Assess.* **2020**, *192*, 495. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08463-3>.
38. Wan, L.; Wang, H. Control of Urban River Water Pollution Is Studied Based on SMS. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *22*, 101468. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101468>.
39. Hatten, J.; Goni, M.; Wheatcroft, R. Chemical Characteristics of Particulate Organic Matter from a Small, Mountainous River System in the Oregon Coast Range, USA. *Biogeochemistry* **2012**, *107*, 43–66. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9529-z>.
40. Li, R.; Tang, C.; Cao, Y.; Jiang, T.; Chen, J. The Distribution and Partitioning of Trace Metals (Pb, Cd, Cu, and Zn) and Metalloid (As) in the Beijiang River. *Env. Monit Assess* **2018**, *190*, 399. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6789-x>.
41. Grard, A.; Everbecq, E.; Magermans, P.; Deliège, J.-F. Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters Due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry). *Hydrology* **2021**, *8*, 175. <https://doi.org/10.3390/hydrology8040175>.
42. Fournier, J.; Bonnot-Courtois, C.; Paris, R.; Vot, M. *Analyses Granulométriques. Principes et Méthodes*; CNRS: Dinard, France, 2012; p. 100.
43. Wentworth, C.K. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *J. Geol.* **1922**, *30*, 377–392.
44. Friedman, G.M.; Sanders, J.B. Principles of Sedimentology. *J. Sediment. Petrol.* **1979**, *49*, 679–680.
45. Blott, S.J.; Pye, K. GRADISTAT: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. *Earth Surf. Process. Landf.* **2001**, *26*, 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>.
46. Everbecq, E.; Grard, A.; Magermans, P.; Deliège, J.-F. Pegase: Description des paramètres du modèle Pegase. Rapport de recherche interne, 2022. Available online: <https://orbi.uliege.be/handle/2268/198392> (accessed on 23 June 2025).
47. Tipping, E. Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. *Aquat. Geochem.* **1998**, *4*, 3–47. <https://doi.org/10.1023/A:1009627214459>.
48. Ollivier, P.; Radakovitch, O.; Hamelin, B. Major and Trace Element Partition and Fluxes in the Rhône River. *Chem. Geol.* **2011**, *285*, 15–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011>.
49. Zhang, J.; Huang, W.W.; Wang, J.H. Trace-Metal Chemistry of the Huanghe (Yellow River), China—Examination of the Data from in Situ Measurements and Laboratory Approach. *Chem. Geol.* **1994**, *114*, 83–94. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90043-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90043-4).

Chapitre 3 : Dynamique spatio-temporelle de micropolluants dans des bassins versants Ouest Européens

50. Ciffroy, P.; Durrieu, G.; Garnier, J.-M. Probabilistic Distribution Coefficients (K_ds) in Freshwater for Radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th—Implications for Uncertainty Analysis of Models Simulating the Transport of Radionuclides in Rivers. *J. Environ. Radioact.* **2009**, *100*, 785–794. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.10.019>.
51. Delière, J.; Everbecq, E.; Magermans, P.; Grard, A.; Bourouag, T.; Blockx, C. Pegase, An Integrated River/Basin Model Dedicated to Surface Water Quality Assessment: Application to Cocaine Environmental and Industrial Toxicology. *Acta Clin. Belg.* **2010**, *65*, 42–48. <https://doi.org/10.1179/acb.2010.108>.
52. RSDE—Campagnes. Analyses Des Résultats Sur Les Bassins Rhône-Méditerranée et Corse. Synthèse (Mars 2020). Agence de l’eau Rhône Méditerranée Corse. Available online: https://www.eaurmc.fr/jcms/pro_99324/fr/rsde-campagnes-2018-analyses-des-resultats-sur-les-bassins-rhone-mediterranee-et-corse (accessed on 23 June 2025).
53. Le, N.D. Relations Entre La Variabilité de La Pollution Urbaine et Le Contexte Socio-Culturel Du Bassin de Collecte. Ph.D. Thesis, Université de Lorraine, Lorraine, France, 2013.
54. Ayrault, S.; Meybeck, M.; Mouchel, J.-M.; Gaspéri, J.; Lestel, L.; Lorgeoux, C.; Boust, D. Sedimentary Archives Reveal the Concealed History of Micropollutant Contamination in the Seine River Basin. In *The Seine River Basin*; Flipo, N., Labadie, P., Lestel, L., Eds.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2021; pp. 269–300, ISBN 978-3-030-54260-3. https://doi.org/10.1007/698_2019_386.
55. Everbecq, E.; Bourouag, M.; Grard, A.; Delière, J.-F.; Smits, J. *Uitvoeren van een Studie voor de Risico-Analyse 2015 in Het Scheldestroomgebied met Behulp van het PEGASE-Model van het Scheldestroomgebied: Derde Technisch-Wetenschappelijk Rapport-Zware metalen en Zevende Stoffen Modelleren*; Vlaamse MilieuMaatschappij: Belgium, 2008.
56. Bass, J.A.B.; Blust, R.; Clarke, R.T.; Corbin, T.A.; Davison, W.; de Schampelaere, K.A.C.; Janssen, C.R.; Kalis, E.J.J.; Kelly, M.G.; Kneebone, N.T.; et al. Environmental Quality Standards for Trace Metals in the Aquatic Environment. *Environ. Agency* **2008**, 177 pp. (Science Report - SC030194).
57. Agence de l’Eau Seine-Normandie. *Guide Pratique Des Micropolluants Dans Les Eaux Du Bassin Seine-Normandie*; France, 2018.
58. INERIS. *Données Technico-Économiques Sur Les Substances Chimiques En France: Cuivre, Composés et Alliages. DRC-14-136881-02236A*, 91p; 2014. Available online: <https://substances.ineris.fr/sites/default/files/archives/7440-50-8%20--%20Cuivre%20--%20FTE.pdf> (accessed 23 June 2025).
59. Pertsemli, E.; Voutsas, D. Distribution of Heavy Metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *148*, 529–537. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.019>.
60. Liu, W.-C.; Chen, W.-B.; Chang, Y.-P. Modeling the Transport and Distribution of Lead in Tidal Keelung River Estuary. *Environ. Earth Sci.-Env. Earth Sci.* **2012**, *65*, 39–47. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1063-3>.
61. Cho, E.; Arhonditsis, G.B.; Khim, J.; Chung, S.; Heo, T.-Y. Modeling Metal-Sediment Interaction Processes: Parameter Sensitivity Assessment and Uncertainty Analysis. *Environ. Model. Softw.* **2016**, *80*, 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.02.026>.
62. Chalov, S.; Moreido, V.; Sharapova, E.; Efimova, L.; Efimov, V.; Lychagin, M.; Kasimov, N. Hydrodynamic Controls of Particulate Metals Partitioning Along the Lower Selenga River—Main Tributary of The Lake Baikal. *Water* **2020**, *12*, 1345. <https://doi.org/10.3390/w12051345>.
63. Dietrich, W.E. Settling Velocity of Natural Particles. *Water Resour. Res.* **1982**, *18*, 1615–1626. <https://doi.org/10.1029/WR018i006p01615>.
64. Cheng, N.-S. Simplified Settling Velocity Formula for Sediment Particle. *J. Hydraul. Eng.-ASCE* **1997**, *123*, 149–152. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9429\(1997\)123:2\(149\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1997)123:2(149)).
65. Vilmin, L.; Aissa-Grouz, N.; Garnier, J.; Billen, G.; Mouchel, J.-M.; Poulin, M.; Flipo, N. Impact of Hydro-Sedimentary Processes on the Dynamics of Soluble Reactive Phosphorus in the Seine River. *Biogeochemistry* **2015**, *122*, 229–251. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-0038-3>.
66. Lindenschmidt, K.-E.; Wodrich, R.; Hesse, C. The Effects of Scaling and Model Complexity in Simulating the Transport of Inorganic Micropollutants in a Lowland River Reach. *Water Qual. Res. J. Can.* **2006**, *41*, 24–36.

67. El Ganaoui Mourlan, O.; Schaaff, E.; Boyer, P.; Amielh, M.; Anselmet, F.; Grenz, C. The Deposition and Erosion of Cohesive Sediments Determined by a Multi-Class Model. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2004**, *60*, 457–475. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.02.006>.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

4. Discussion et Conclusions

Rappel des objectifs

En ce qui concerne la gestion des eaux de surface, le recours à la modélisation mathématique est pertinent tant dans un but scientifique que dans le cadre d'applications opérationnelles par les « gestionnaires de l'eau ». Les modèles constituent des instruments permettant de relier entre elles les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de grands écosystèmes naturels afin d'évaluer les comportements dans différentes conditions. Dans le cadre d'applications opérationnelles, les modèles constituent des outils d'aide à la décision qui se basent sur des connaissances solides et peuvent alors être utilisés de manière prédictive (Gromaire, 1998). Les modèles de qualité des eaux de surface permettent également d'estimer la qualité de l'eau lorsqu'aucune mesure n'est réalisée sur le réseau hydrographique (là où il n'y a pas de station de mesure et/ou pendant les périodes où il n'y a pas de mesures effectuées), d'établir des bilans de charges polluantes dans les rivières (sources, disparitions, flux, ...). Dans le cadre scientifique, de nombreux travaux tels que des projets financés par des moyens nationaux et internationaux, des mémoires, des thèses, ... font évoluer l'état de la connaissance et renforcent la capacité de gestion intégrée des eaux.

Dans ce contexte, cette thèse porte essentiellement sur la modélisation de la pollution des eaux de surface par les métaux lourds, le cuivre et le zinc. En effet, les micropolluants, dont les métaux lourds, posent des problèmes de pollutions environnementales majeures et de santé publique. Ces problématiques environnementales mobilisent des moyens importants (nationaux et internationaux). Les programmes, entre autres de l'UE, visent à protéger, conserver et dépolluer par l'implication d'instituts de recherche, d'universités, d'autorités locales, d'entreprises, ... Ces structures jouent un rôle essentiel dans la restauration de la santé de nos rivières, grâce à la recherche et à l'innovation, à l'engagement des citoyens, en protégeant la biodiversité, en réduisant la pollution, en soutenant une économie durable. Lorsqu'on adresse les micropolluants, inévitablement on adresse également les sédiments. Ils jouent un rôle fondamental dans la qualité des écosystèmes aquatiques et contribuent à leur fonctionnement. Ils ont un rôle écologique complexe, car ils participent à la diversité physique, la diversité chimique et la diversité biologique des milieux aquatiques. Les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les sédiments de fond de la rivière et les particules solides en suspension dans la colonne d'eau, et être ensuite désorbées. De tels processus contribuent au contrôle des concentrations en contaminants dans les eaux. De plus, les minéraux argileux en suspension, en tant que substances adsorbantes efficaces, servent à la fois de moyen de transport et de réservoir de polluants. Les phénomènes de sédimentation et de remise en suspension des particules sont étroitement liés aux conditions hydrodynamiques des systèmes. Compte tenu de ces processus hydrodynamiques, il est nécessaire de prendre en compte les propriétés physiques des sédiments, principalement le diamètre des particules.

La thèse poursuit deux objectifs principaux : (i) la validation des processus de transport, de dilution et de dégradation au sein d'un modèle déterministe et physiquement basé calculant les variables de qualité des eaux de surface et (ii) plus spécifiquement, la modélisation et le suivi des dynamiques spatio-temporelles des concentrations en cuivre et en zinc dans les bassins versants de la Meuse et de la Moselle.

Le choix des substances et des bassins versants (BV) modélisés se sont basés sur (i) la disponibilité des données (apports et sources en provenance du bassin versant, et mesures *in situ*), (ii) une large bibliographie et des études spécifiques exploitables, (iii) des contacts historiques avec l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) et le Service Public de Wallonie (SPW) et (iv) leur intérêt pour ces substances en regard de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE et de leurs travaux de modélisation. Les sites d'étude sont situés dans des BV exposés à de fortes pressions anthropiques, urbaines, industrielles et agricoles (Moselle en France, partie supérieure du bassin transnational de la Moselle, et Meuse en Belgique, partie moyenne du District Hydrographique International de la Meuse).

Ce manuscrit se présente sous la forme d'une thèse à articles. Trois articles sont présentés et intégrés au manuscrit. En introduction, un premier chapitre présente des informations générales sur la problématique de la contamination des eaux de surface, l'objectif général de cette thèse et les méthodes utilisées pour atteindre les objectifs visés. Le deuxième chapitre, divisé en deux parties, décrit les processus de transport, de dilution et de dégradation dans l'écosystème aquatique rivière. La première partie de ce chapitre présente le modèle « pression-impact » Pegase. La deuxième partie présente l'article intitulé « Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry) ». Le troisième chapitre est consacré à la description du sous-modèle MicMod (Micropollutant Modelling) qui a pour objectif de calculer les concentrations en micropolluants dans les eaux de surface. La première partie de ce chapitre décrit les processus représentés dans MicMod. Ensuite, l'article intitulé « Characterizing Trace Metal Contamination and Partitioning in the Rivers and Sediments of Western Europe Watersheds » présente l'étude des processus d'adsorption et désorption du cuivre et du zinc sur les matières en suspension et les sédiments de fond. Les coefficients de distribution ont été déterminés par classe granulométrique de sédiments pour le cuivre et le zinc. Enfin, l'article intitulé « Modelling Trace Metals in River and Sediment Compartments to Assess Water Quality » présente la description déterministe des processus hydro-sédimentaires incluant un système multi-classes de particules visant à représenter les interactions entre les micropolluants et les sédiments (MES et sédiments de fond).

Premier objectif : Validation des processus de transport, de dilution et de dégradation

Le premier objectif de la thèse constitue un prérequis à la modélisation de nouvelles substances. Le modèle « pression-impact » Pegase est dédié au calcul des concentrations en polluants dans les eaux de surface. Ces concentrations sont calculées avec un pas de temps de quelques minutes. Elles sont alors généralement moyennées sur la journée et disponibles en tous points du réseau hydrographique (généralement tous les 200 mètres) pour toutes les variables représentées dans le modèle (C, N, P, O₂, ...). Le calcul des concentrations requiert une estimation rigoureuse des débits et de la dilution. La représentation explicite de la relation amont-aval prend en considération tous les affluents des rivières. Le calcul des vitesses, des hauteurs d'eau et des temps de transfert dans les cours d'eau est déterminant. Le sous-modèle « hydrodynamique » de l'écosystème aquatique intégré dans le modèle (voir Chapitre 2.1) calcule la distribution spatio-temporelle de ces variables (débits, vitesses, ...). Ces caractéristiques hydrodynamiques dépendent de la configuration des bassins versants, des largeurs des rivières, des pentes, de la rugosité des parois, ... et permettent de transférer les flux de production de l'amont vers l'aval.

Même si le sous-modèle hydrodynamique du modèle de qualité des eaux de surface a déjà été validé à de nombreuses occasions (applications pour les Agences de l'Eau françaises, le SPW, la VMM, ...), une validation spécifique supplémentaire des processus de transport, dilution et dégradation a été réalisée en exploitant les données collectées lors de l'accident industriel de l'usine Tereos ayant eu lieu en 2020 sur l'Escaut. Cette nouvelle validation additionnelle a été présentée dans l'article du Chapitre 2.2, et démontre que le sous-modèle de transport de Pegase répond aux objectifs de modélisation identifiés dans cette thèse. L'instrumentation de l'accident industriel (mesures réalisées *in situ*, mesures réalisées au sein de l'industrie, ...) et ses caractéristiques sont en adéquation avec l'objectif suivi : des emprises spatiales de plusieurs dizaines de milliers de kilomètres carrés (District International de l'Escaut, 20 020 km²) et temporelles horaire nécessaire pour assurer une bonne représentation d'un rejet accidentel. La validation du transport et de la dilution est essentielle pour assurer une base de développement adéquate pour le sous-modèle de calcul des concentrations de micropolluants et de matières en suspension-sédiments, qui nécessite la calibration de processus spécifiques et de paramètres caractéristiques.

Cette étape de validation est présentée au Chapitre 2.2 dans la publication intitulée « *Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry)* ».

Deuxième objectif : Dynamique spatio-temporelle des concentrations en contaminants chimiques

Le second objectif vise à développer / calibrer / valider le sous-modèle « micropolluants » (sous-modèle MicMod [*Micropollutant Modelling*] intégré au modèle Pegase). Il décrit la dynamique spatio-temporelle de contaminants chimiques dans les eaux de surface. Une phase de calibration des processus significatifs déterminant le comportement de ces contaminants (adsorption, désorption, sédimentation, ...) est nécessaire. L'eau et les sédiments (matières en suspension et sédiments de fond) sont les deux compartiments étudiés de l'écosystème aquatique. Les mesures réalisées aux stations de surveillance (concentrations, granulométries, ...), les flux d'entrée et de sortie de stations d'épuration, les études bibliographiques, ... servent aux processus de calibration pour :

- Le calcul des coefficients de distribution pour chaque classe granulométrique du système multi-classes
- L'estimation des vitesses de sédimentation des particules (afin de décrire le transport et le comportement des métaux dans la colonne d'eau, en interaction avec le fond des rivières)
- L'estimation des apports : les charges urbaines par la caractérisation de l'équivalent-habitant et les fonctions d'apports par les sols (apports diffus de l'agriculture, prairies, forêts, ...)

Dans le cadre de ce second objectif de modélisation, les mesures réalisées aux stations de surveillance sont utilisées sur d'autres sets de données (autres BV ou années) pour le processus de validation, par comparaison des mesures avec les résultats des simulations (en évolutions temporelles et profils longitudinaux) sur les cours d'eau étudiés (Meuse, Moselle et affluents). Les concentrations en contaminants visés sont calculées (par le sous-modèle MicMod) sur l'ensemble du réseau hydrographique des zones d'intérêt (eau et matières en suspension), en tous points du réseau et pour n'importe quelle période de temps.

La partie principale de cette thèse est consacrée à la caractérisation de substances chimiques ayant un impact complexe sur les compartiments de l'écosystème aquatique. Le sous-modèle MicMod a pour objectif de calculer les concentrations de micropolluants (plus spécifiquement dans ce travail, les métaux lourds : cuivre et zinc) dans les eaux de surface.

MicMod est un sous-modèle récemment intégré dans Pegase (modèle qui décrit la relation pression-impact dans l'écosystème aquatique rivière). Le sous-modèle n'avait cependant pas encore été testé/calibré/validé de manière extensive : l'objectif principal de la thèse était donc de développer ce sous-modèle pour des micropolluants spécifiques (Cuivre et Zinc) et sur des sous-bassins bien instrumentés (Meuse, Moselle). L'objectif *in fine* est d'obtenir un outil de modélisation qui soit validé et transposable à d'autres contaminants (PFAS, pathogènes issus de contaminations fécales, polluants émergents et médicamenteux, ...) et à d'autres BV (nationaux et transnationaux). La transposabilité de MicMod est liée au caractère physiquement basé du sous-modèle. Elle requiert (i) une caractérisation des substances à modéliser, telles que leurs propriétés d'adsorption/désorption, processus de dégradation, volatilisation, ... (ii) la construction des bases de données du BV concerné (MNT, réseau hydrographique, occupation des sols, ...) et (iii) l'estimation (localisation et quantification) des rejets et apports des substances dans le réseau hydrographique. La modélisation des métaux lourds (et autres micropolluants) nécessite au préalable une bonne représentation des sédiments (MES et sédiments). Le module sédimentaire « eau - matières en suspension - sédiments » multi-classes, inclus dans MicMod, calcule les concentrations en MES pour ces différentes classes, différenciées suivant

leur granulométrie. Le module « micropolluants », inclus dans MicMod, calcule la concentration en micropolluants dans l'eau, les matières en suspension et les sédiments.

Les principes de fonctionnement du sous-modèle MicMod « eau-MES-sédiments-micropolluants » et ses principaux processus sont décrits au Chapitre 3.1 : le transport dans l'eau, le transport sur les matières en suspension, les phénomènes d'adsorption-désorption des métaux de la phase liquide sur les matières en suspension et sur les sédiments de fond, la sédimentation des métaux adsorbés par la phase solide de la colonne d'eau et la remise en suspension des métaux adsorbés sur les MES et les sédiments de fond. La cinétique des réactions d'adsorption/désorption est décrite principalement par le coefficient de distribution (K_d , m^3/kg : il représente le rapport à l'équilibre entre la concentration d'une substance fixée sur des particules, en g/kg , et sa concentration dissoute dans l'eau de la rivière, en g/m^3) calculé pour chaque classe de particules. Le K_d varie avec les conditions du milieu, les phénomènes d'adsorption et désorption étant fortement dépendants des caractéristiques physiques et chimiques des MES et sédiments. En particulier, vu les rapports surface/volume, les métaux sont fortement adsorbés sur les petites particules (argiles et limons fins), et très peu sur les grosses particules. Lorsque les matières en suspension sédimentent, les micropolluants s'accumulent sur le fond de la rivière. La remise en suspension éventuelle en cas de crue donne lieu à un flux de matières en suspension du fond vers la colonne d'eau, et donc un flux de micropolluants potentiellement disponibles sous formes dissoute ou particulaire, responsable d'une pollution dite différée. Parmi les hypothèses du sous-modèle MicMod, nous supposons que les métaux adsorbés sur les matières en suspension suivent leurs mouvements (transport, sédimentation ou remise en suspension).

Apports / Rejets

Les apports en micropolluants vers le réseau hydrographique proviennent de plusieurs sources :

- Rejets domestiques (liés aux modes de vie et de consommation des habitants), estimables via la notion d'équivalent-habitant (EH)
- Rejets dispersés liés à la nature des constructions et aménagements urbains (maisons, bâtiments, revêtements des routes, ...), généralement également paramétrisables via la notion d'EH
- Rejets des industries implantées sur le BV
- Apports par les sols liés à la lithologie des roches du substrat, à l'occupation des sols, aux activités agricoles, ...

Apports et rejets urbains

La pression urbaine concentre d'innombrables usages de produits chimiques (usages domestiques, transports, construction et aménagement urbain, ...), et représente à ce titre une source importante de polluants, rejetés notamment via les eaux urbaines, qu'il s'agisse d'eaux usées ou pluviales. Les matériaux utilisés pour la construction de bâtiments contiennent de nombreuses substances susceptibles d'avoir un impact néfaste sur l'environnement. Les résultats de l'étude de Gromaire et al. (2002) à Paris, montrent que les eaux de ruissellement des toitures constituent la principale source de pollution métallique du bassin versant : plus de 80% de la masse de cadmium, de plomb et de zinc contenue dans la totalité des eaux de ruissellement du bassin, et plus de 50% de la masse de cuivre. Les matériaux utilisés pour la construction des villes mosanes et mosellanes sont relativement similaires. Dans le sous-modèle MicMod, les valeurs choisies pour les émissions issues des zones urbaines (EH) sont identiques pour les deux BV, avec des valeurs d'EH implémentées dans MicMod de 8.5 mg/hab/j pour le Cu et de 10.0 mg/hab/j pour le Zn. Elles ont été déterminées sur base de la littérature et de mesures réalisées aux entrées de stations d'épuration. Dans d'autres régions, certains matériaux comme le cuivre sont davantage utilisés dans les constructions, ce qui est à l'origine de flux

de composés cuivrés plus importants. Dans ce cas, l'EH utilisé n'est plus valable, et sa valeur doit être recalibrée.

Plusieurs questions et/ou incertitudes requièrent des études complémentaires, dont notamment les apports ponctuels en cuivre et en zinc, pour lesquels les équivalents habitants (EH) présentent des gammes de valeurs importantes. Par exemple, une sous-estimation de l'EH en Zn en regard des valeurs citées (cf. Chapitre 3.3) peut introduire une incertitude dans la calibration du sous-modèle MicMod. Les eaux urbaines d'origine pluviale représentent, dans les réseaux unitaires, une voie d'apport significative pour ces deux métaux lourds (*Inventaires des Émissions, pertes et rejets sur le bassin Rhin-Meuse*, 2019). Des informations ont été exploitées sur le BV de la Moselle, contrairement à celui de la Meuse. Ceci constitue une autre source d'incertitude. Il conviendrait donc de quantifier ces incertitudes via des tests de sensibilité (moyennant l'exploitation de données plus complètes sur les compartiments étudiés), d'améliorer la prise en compte de ces apports ponctuels et de renforcer la calibration du sous-modèle MicMod.

Apports des sols

Les substrats rocheux en Moselle et en Région Wallonne (Meuse) sont globalement sédimentaires, mais de natures différentes. La géologie de la Moselle se caractérise principalement par des calcaires et des marnes (roches sédimentaires composées de calcaires et d'argiles), alors que la géologie de la Meuse moyenne peut être assimilée essentiellement à des calcaires et des grès. La nature différente du substrat a une influence sur la dynamique sédimentaire des cours d'eau (taille des particules, concentrations particulières, ...). La composition davantage argileuse des sédiments mosellans impacte *de facto* les concentrations particulières en métaux.

Les apports par les sols sont représentés dans le modèle par les « fonctions d'apports des sols », qui sont les concentrations des eaux de lessivage, supposées constantes dans le temps, mais pouvant varier avec l'occupation des sols et les caractéristiques régionales. Ces fonctions ont été calibrées pour le cuivre et le zinc sur base de mesures de concentrations réalisées à des stations de surveillance situées dans la partie amont des rivières du BV de la Moselle, où les rejets urbains et industriels sont très faibles ou inexistant. Cette procédure permet d'estimer les charges en polluants associées directement aux sols (cultures, prairies et forêts) et en fonction de la pluviométrie (voir Chapitre 3.3). Cette méthode de calibration qui utilise les mesures environnementales *in situ* donne de bons résultats pour l'estimation des concentrations de lessivage des sols, les différentes voies d'apports (érosion, ruissellement des terres perméables, géologie, ...) étant implicitement prises en compte.

Les deux BV amont exploités pour le calcul des apports des sols sont ceux de la Moselotte et de la Vezouze, qui sont assez différents en termes d'occupations du sol et de socle primaire (granitique pour la Moselotte). La qualité de l'eau (pH, COD, ...) peut être relativement différente entre ces 2 BV et éventuellement constituer un biais sur les fonctions d'apports et leur extrapolation à des BV présentant d'autres caractéristiques (en termes d'occupations de sols et de socle). Les contraintes liées à l'étude des différents compartiments (colonne d'eau [dissous et particulaire] et sédiment de fond) ont limité fortement la quantité de données exploitables dans le cadre des travaux réalisés. La recommandation de campagnes de mesures *in situ* concomitantes sur les différents compartiments de l'écosystème (eau, MES et granulométrie) permettrait de renforcer la calibration des fonctions d'apports des sols par l'exploitation d'autres BV amont.

Par le passé, des activités minières se sont développées dans les Vosges (mines de cuivre, de fer, de charbon, ...), ce qui a engendré une contamination historique aux métaux lourds notamment. Les fonctions d'apports calibrées pour le cuivre et le zinc sont donc différentes dans les BV de la Moselle et de la Meuse, avec des apports plus élevés dans le BV de la Moselle, qui sont pris en compte dans MicMod.

Ces fonctions d'apports par les sols sont déterminées à la fois par la nature des sédiments issus du substrat et leur dynamique dans la colonne d'eau (fonction de la taille des particules et de leurs propriétés physico-chimiques) et par la quantité de micropolluants présents dans la rivière. Qu'il s'agisse de pollution historique ou de pollution contemporaine, les flux apportés au cours d'eau sont quantifiés et géolocalisés.

Pour les industries, les inventaires de rejets réalisés par les Agences en charge de la gestion des eaux de surface sont utilisés. Il semble qu'une meilleure caractérisation de ces rejets pourrait être utile (voir Chapitre 3.3).

Coefficients de distribution

Les processus d'adsorption et désorption du cuivre et du zinc sur les matières en suspension et les sédiments de fond sont présentés au Chapitre 3.2 dans la publication intitulée « *Characterizing Trace Metal Contamination and Partitioning in the Rivers and Sediments of Western Europe Watersheds* ». Les coefficients de distribution (K_d) représentent le rapport de la concentration du métal sous forme particulaire sur sa concentration sous forme dissoute, considérant l'équilibre instantané (ce qui n'est jamais le cas en milieu naturel). Ces K_d ont été étudiés sur le BV de la Meuse, à la station de surveillance néerlandaise d'Eijsden (frontière BE-NL) où des mesures de micropolluants sont réalisées de manière hebdomadaire sur la matrice « eau » et différentes fractions de matières en suspension. Ces analyses fréquentes génèrent de nombreuses données (librement accessibles) : concentrations dissoutes et totales en Cu et Zn, concentrations totales de sédiments en suspension, concentrations massiques, granulométries, ... La station d'Eijsden collecte de nombreuses données qui ne sont pas disponibles ailleurs dans les BV étudiés. La fréquence des mesures et le type de mesures (granulométries) sont spécifiques à cette station de surveillance.

Quatre classes de particules minérales ont été déterminées pour simuler l'hétérogénéité des MES dans la colonne d'eau : de la fraction « très fine » des MES (argiles), qui a une vitesse de sédimentation très faible en raison de sa taille ou de sa densité, aux classes « plus grossières » (sables) dans lesquelles les MES sont plus enclines à la sédimentation, atteignant la rivière en période de débit plus élevé. La distribution de la taille des grains a été prise en compte afin d'évaluer correctement la phase particulaire du Cu et du Zn dans la colonne d'eau. Les quatre classes de sédiments minéraux en suspension dans le sous-modèle MicMod sont les suivantes : argile (diamètre $< 2 \mu\text{m}$), limon fin (diamètre $= 2 - 16 \mu\text{m}$), limon grossier (diamètre $= 16 - 64 \mu\text{m}$), et sable (diamètre $= 64 - 250 \mu\text{m}$).

Les coefficients de distribution du cuivre et du zinc ont été calibrés en exploitant les données disponibles à la station d'Eijsden sur la Meuse (mesures de concentrations particulières et dissoutes sur un large set de données ; plusieurs années, mesures hebdomadaires). Ces travaux ont permis d'obtenir des valeurs de K_d pour les deux éléments monitorés et pour chaque fraction granulométrique déterminée.

Ces coefficients de distribution déterminés sur la Meuse ont été utilisés pour réaliser les simulations sur le BV de la Moselle car les données disponibles localement sont moins détaillées (peu de mesures des fractions granulométriques et concentrations associées). Sous réserve de similitudes des conditions hydro-sédimentaires entre les deux sites, il est probable qu'une part importante des MES mesurées dans la Moselle soit également constituée de particules fines (argiles). Le système sédimentaire multi-classes peut être adapté aux caractéristiques spécifiques de différents BV.

La calibration du K_d étant principalement dépendante de la caractérisation de la taille des grains et de la nature du substrat, une description fine de la distribution granulométrique permettrait une meilleure évaluation des concentrations en métaux lourds particuliers sur les MES. Dans le BV de la Moselle, le Cu et le Zn sont davantage adsorbés par les particules fines (argiles et limons fins) présentes dans la colonne d'eau en été.

D'autres sets de mesures (années récentes, mesures de granulométries, ...) dans les BV étudiés pourraient compléter la phase de calibration des coefficients de distribution, renforcer la description de la dynamique sédimentaire et mieux caractériser le comportement des métaux lourds.

Jusqu'ici, nous nous sommes concentrés sur les particules minérales pour la détermination des coefficients de distribution pour le Cu et le Zn. La prise en considération de particules de nature différente (organiques, ...), la géochimie de l'eau (pH, ...), les conditions hydrométéorologiques, ... sont autant de paramètres qui influencent les Kd. L'approche par modélisation présentée dans cette thèse a démontré son intérêt et sa pertinence. D'autres approches similaires et complémentaires peuvent être développées, en investiguant d'autres types de rivières, d'autres micropolluants, d'autres conditions hydrogéochimiques, ... Il serait intéressant d'identifier, parmi l'ensemble des facteurs qui influencent les coefficients de distribution, ceux qui sont déterminants dans les BV étudiés. Il est à noter toutefois que les résultats obtenus pour les Kd sur la Meuse et la Moselle sont semblables à ceux de la littérature sur le Yantze (Chine) et son affluent (le Jianglin), le Tigre (Irak), le Day (Vietnam), ...

Système sédimentaire Multi-Classes

La description déterministe des processus hydro-sédimentaires incluant un système multi-classes de particules vise à représenter les interactions entre les métaux lourds et les sédiments minéraux, MES et sédiments de fond (Chapitre 3.1). Ceci est également discuté dans la publication « *Modelling trace metal in river and sediment compartments to assess water quality* » (Chapitre 3.3) qui porte sur l'étude de la dynamique du Cu et du Zn dans deux bassins versants Ouest Européen (le BV de la Moselle en France et celui de la Meuse en Belgique). Les résultats des simulations ont été spécifiquement étudiés sur deux tronçons situés dans le cours moyen de ces rivières : Meuse en Belgique et à la frontière néerlandaise (Eijsden) et partie aval de la Moselle française (et ses affluents). Ces tronçons de rivières sont fortement anthropisés : ils ont été aménagés pour la navigation via une canalisation et la construction de barrages, généralement mobiles.

Des tests de sensibilité ont été réalisés afin d'optimiser le système multi-classes de matières en suspension. Un système de MES à une classe a été comparé à un système à quatre classes sur la Meuse à Eijsden. La caractérisation du système à une classe est basée sur une particule « moyenne », avec une taille de 63 μm . Une simulation supplémentaire représentant un système à 1 classe avec une particule d'argile (taille égale à 1 μm), avec des coefficients de distribution et vitesses de sédimentation spécifiques. Le système à 1 classe avec particule « moyenne » s'écarte des valeurs mesurées, en sous-estimant la fraction particulaire. Le processus de sédimentation est bien représenté durant les bas débits (été) dans le système à 1 classe avec particule d'argile, mais les concentrations totales sont surestimées. Des résultats détaillés sont présentés au Chapitre 3.3 (graphiques et conclusions). Ces tests confirment que **le système multi-classes est mieux adapté à la représentation complexe de l'écosystème aquatique**. La modélisation du transport des métaux sous forme particulaire et les processus de sédimentation–remise en suspension sont mieux caractérisés en utilisant une description granulométrique composée de plus d'une seule classe. L'utilisation de deux classes est courante dans la littérature et a donné des résultats acceptables. Au-delà du nombre de classes, la taille des particules et les paramètres associés (coefficient de distribution, vitesse de sédimentation, vitesse critique à partir de laquelle les particules se déposent, ...) sont des facteurs déterminants pour assurer une meilleure représentation du comportement et du cycle des métaux lourds dans l'écosystème aquatique.

Parmi les liaisons avec d'autres travaux en cours au laboratoire PeGIRE, citons la modélisation du transfert des métaux lourds (dont le plomb) provenant des districts miniers abandonnés (Haute Moulouya, Maroc) dans les eaux de surface (Mimouni et al., 2024). La calibration et la validation des coefficients de distribution pour le plomb dans un système sédimentaire multi-classes sont en cours.

Ensuite, la modélisation de l'impact des pressions anthropiques sur la qualité de l'eau et le transfert du mercure dans le bassin du Lom (Est Cameroun) fait l'objet d'une thèse et de publications (Bella Atangana et al., 2025).

D'autres contaminants chimiques sont étudiés entre autres dans le projet INTERREG IV FWVL ORION (Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA) / SEBIO. Projet Interreg France-Wallonie-Vlaanderen ORION, 2024). Les PFAS, HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et phtalates font l'objet de travaux scientifiques afin d'évaluer la contamination des eaux de surface et du biote dans le BV transfrontalier de la Meuse.

Ces contaminants chimiques, qu'ils soient sous formes dissoutes ou particulières, affectent les organismes aquatiques et peuvent s'accumuler préférentiellement au sein de certains organes de différentes espèces aquatiques. Un phénomène de bioamplification peut se marquer au sein des organismes par le biais de la chaîne trophique (Borgå & Ruus, 2022; Chen et al., 2023).

La biodisponibilité d'un contaminant, principalement dépendante de la forme physico-chimique sous laquelle il se trouve, désigne sa capacité à interagir avec les organismes aquatiques. La caractérisation des formes sédimentaires multi-classes et des phénomènes d'adsorption / désorption spécifiques au contaminant est donc essentielle pour déterminer, par modélisation, les risques d'imprégnation des organismes aquatiques et la toxicité du contaminant par espèce. La paramétrisation des échanges de contaminants entre les matrices « eau » et « biote » pourrait donc être établie, nécessitant une phase de calibration en utilisant des mesures *in situ*. Ainsi, un module de bioaccumulation pourrait être couplé au modèle Pegase, permettant de prédire la dynamique spatio-temporelle de la bioaccumulation des contaminants visés, en se basant sur l'exposition du biote à ces contaminants.

Nous pouvons donc noter, dans l'ensemble des travaux précités, le **caractère transposable de la méthodologie développée**.

Conclusions

Les micropolluants présents dans les eaux de surface posent de vrais problèmes de qualité et, malgré les efforts de dépollution entrepris ces dernières années, le resteront certainement en regard, entre autres, de l'émergence de nouveaux contaminants (résidus médicamenteux, PFAS, ...) et de la persistance des sources.

Dans les eaux de surface, les micropolluants ont tendance à s'adsorber sur les matières en suspension et donc éventuellement à sédimenter avec elles et s'accumuler dans les sédiments : la connaissance des mécanismes d'adsorption/désorption entre les phases dissoutes et particulières jouent donc un rôle clé dans le contrôle des micropolluants dans les rivières. Ces mécanismes sont complexes, et les techniques de modélisation mathématique permettent de représenter ces phénomènes et de simuler l'effet des actions prises pour réduire les rejets et apports de micropolluants dans les eaux de surface.

L'objectif principal de cette thèse visait à développer, calibrer et valider un sous-modèle « micropolluants » (sous-modèle MicMod intégré au modèle Pegase) qui permet de simuler la dynamique spatio-temporelle de contaminants chimiques dans les eaux de surface. Plus spécifiquement, cet objectif a été atteint via la modélisation des concentrations en cuivre et en zinc dans les bassins versants de la Meuse et de la Moselle.

Une calibration de certains paramètres du sous-modèle MicMod (dont les coefficients de distribution) a été réalisée sur des tronçons de rivières bien instrumentés (Meuse et Moselle). Ces coefficients de distribution sont fortement influencés par la taille des particules, et il a été démontré que les argiles et les limons fins adsorbent préférentiellement ces métaux. Dans le bassin versant de la Meuse, la disponibilité de mesures à Eijsden (frontière belgo-néerlandaise) pour le cuivre et le zinc adsorbés sur les matières en suspension en fonction de leur taille a permis de calibrer ces coefficients de distribution

selon un système granulométrique en 4 classes. Comme observé dans d'autres études, il a été confirmé que le zinc est plus facilement adsorbé sur les MES et sédiments de fond en raison de sa plus grande affinité pour la phase particulaire.

Une estimation / calibration des différents apports (urbains, industriels, lessivage des sols, ...) de cuivre et de zinc dans les eaux de surface a également été réalisée. Ensuite, la pertinence de cette calibration de paramètres et de l'estimation des apports a été validée en comparant les valeurs calculées aux valeurs mesurées sur des tronçons de rivières de la Meuse et de la Moselle. **Ces simulations ont également permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser le sous-modèle MicMod avec plusieurs classes de sédiments plutôt que des solutions plus simples (sous-modèle mono-classe, voire sans tenir compte explicitement des MES).** Toutefois, les apports ponctuels et diffus en cuivre et en zinc considérés dans ce travail pourraient faire l'objet de tests de sensibilité, moyennant l'exploitation de données plus complètes sur les compartiments visés (colonne d'eau [dissous et particulaire] et sédiment de fond).

Le renforcement de la connaissance des mécanismes qui déterminent le devenir des MES et des métaux lourds dans l'écosystème rivière a permis de représenter leurs dynamiques spatio-temporelles, et d'obtenir des résultats de concentrations (dissoutes, particulaires et dans les sédiments) en cuivre et zinc cohérents avec les mesures de terrain disponibles sur l'ensemble des réseaux hydrographiques simulés.

Les techniques de modélisation utilisées pour le cuivre et le zinc sont transposables a priori pour n'importe quel autre micropolluant se retrouvant dans les rivières : autres métaux lourds, contaminants organiques, émergents (résidus médicamenteux, PFAS, ...). Cela peut requérir de faire de nouvelles calibrations spécifiques de certains paramètres et des estimations des apports de ces micropolluants au réseau hydrographique. L'expertise acquise sur la caractérisation des apports venant des villes, sols, ... et la structuration des apports en micropolluants permettent de s'attaquer à d'autres BV. La description multi-classes des MES est un atout qui permet de travailler dans différentes conditions hydro-sédimentaires et hydrodynamiques, et de représenter la distribution des micropolluants entre leurs phases dissoutes et particulaires.

La structure déterministe du modèle Pegase et du sous-modèle MicMod intégré **permet leur application à d'autres bassins versants**, tout en requérant peu de calibration supplémentaire (seule l'estimation des apports des sols serait à affiner), même si peu de mesures de terrain sont disponibles sur ces BV.

La représentation du transport des métaux lourds (et des contaminants d'une manière générale) et la caractérisation de leurs dynamiques spatio-temporelles dans les eaux de surface contribuent à la mise en place d'une stratégie d'évaluation globale de la contamination chimique des eaux de surface. La capacité prédictive du modèle (diminution de rejets de contaminants vers le milieu aquatique, scénario de « forçage » sur les variables climatiques, scénarios dans le cadre de contraintes imposées par la Directive Cadre Européenne 2000/60/CE, ...) vise à limiter les impacts environnementaux de certaines substances. La vision holistique des contaminations des écosystèmes rivières à l'échelle des bassins versants contribue à une gestion résiliente et durable des écosystèmes aquatiques.

Conclusion générale et Perspectives

Les travaux de cette thèse visaient à contribuer à combler un gap dans :

- La connaissance du comportement des métaux lourds dans les écosystèmes aquatiques rivières
- La représentation et la modélisation de deux métaux lourds, ainsi que d'autres contaminants sur des bassins versants (BV) par le développement d'un sous-modèle (MicMod) intégré au modèle Pegase. Le sous-modèle Mic-Mod a été développé de manière à être « généraliste » et donc permettre de simuler n'importe quelle substance (généralement des contaminants chimiques, PFAS, HAP, phtalates, polluants organiques et issus de la contamination fécale, ...). Il nécessite l'évaluation des sources de contaminants dans les eaux de surface et de calibrer les paramètres qui permettent de simuler le devenir de ces polluants (adsorption/désorption, dégradation, photodissociation, ...)
- La capacité prédictive du modèle pour l'évaluation des pollutions chimiques des rivières

La modélisation des matières en suspension, du cuivre et du zinc a été complétée et validée sur les bassins versants de la Meuse et de la Moselle, permettant une meilleure caractérisation de ces métaux. Ceci renforce la capacité du **sous-modèle MicMod** (intégré au modèle Pegase dont il devient un nouveau sous-modèle dédié) à être utilisé pour la gestion de la qualité de l'eau dans le cadre de la DCE 2000/60/CE. La connaissance des concentrations en micropolluants en tous points du réseau de rivières (environ 1 point tous les 200 m) et pour des périodes pouvant être de plusieurs années (concentrations moyennes journalières) permet de caractériser les impacts environnementaux en fournissant notamment des informations complémentaires (extension des informations discrètes du réseau de monitoring) aux mesures réalisées aux stations de surveillance dans le réseau de rivières.

Le développement de ce type d'outils mathématiques nécessite, pour les phases de calibration et de validation, des mesures *in situ* (parfois très détaillées telles que les fractions granulométriques et les concentrations en substances chimiques qui y sont adsorbées), les termes sources en provenance du BV (pollutions anthropiques urbaines, industrielles, apports des sols, fond géochimique si spécificités locales connues, ...), ... Les mesures effectuées aux stations de surveillance ne sont pas utilisées pour réaliser les simulations. Elles sont utilisées uniquement pour faire la comparaison avec les résultats des simulations et évaluer les écarts de concentrations entre les mesures et les résultats.

La modélisation contribue à la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE (DCE) et des plans de gestion de l'eau associés. Des bases de données opérationnelles existent sur les districts hydrographiques internationaux (Meuse, Escaut, Moselle, ...) et les bassins nationaux (Loire, Garonne, Seine, ...).

Le sous-modèle MicMod, dédié à la modélisation physico-chimique des micropolluants contribuant à une vision holistique et dynamique des pressions, est caractérisé par (i) sa capacité à décrire l'impact de la dynamique spatio-temporelle des pressions naturelles et anthropiques de contaminants chimiques (micropolluants organiques, métaux lourds, PFAS, ...) sur l'écosystème aquatique et (ii) sa capacité à simuler des scénarios prévisionnels afin de soutenir les décisions et les actions de gestion relatives à la qualité de l'eau (par exemple dans le contexte de la directive sur le traitement des eaux urbaines résiduaires, Directive 2024/3019).

L'intégration du sous-modèle MicMod, constitué d'un module sédimentaire et d'un module micropolluants, à l'outil de diagnostic et de gestion durable de la qualité des eaux de surface Pegase, a permis de caractériser la dynamique spatio-temporelle des micropolluants dans la colonne d'eau (eau et matières en suspension) et d'inclure le compartiment des sédiments de fond. Le résultat de cette intégration a permis de (i) calculer les concentrations en particules de différentes granulométries

et (ii) répartir les concentrations en micropolluants sur ces particules. Cela a impliqué de calibrer (par type de granulométrie) : (i) les K_d par micropolluant, (ii) les apports en sédiments (urbains, des sols et industriels), (iii) les vitesses de sédimentation et (iv) les vitesses critiques d'érosion. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait de représenter plusieurs compartiments environnementaux et de les faire dialoguer entre eux. Il s'agit d'un couplage, technique de regroupement d'approches complémentaires en une méthodologie unique visant à utiliser les meilleures caractéristiques des modèles. Le choix des modèles dépend essentiellement de l'objectif de l'étude. La stratégie de couplage requiert de considérer les échelles spatio-temporelles représentées, les variables échangées, les connections entre les processus et les frontières aux systèmes. Le couplage du système étudié avec un modèle représentant explicitement le compartiment « sols »⁴¹ permettrait de s'affranchir de la calibration des apports des sols et d'estimer explicitement les apports sédimentaires en provenance des bassins versants. Il serait intéressant d'étudier les résultats de ces simulations suite à la mise en place d'une telle méthodologie.

La modélisation de scénarios d'évolution des pressions permet de cibler des actions pertinentes sur le terrain par l'adoption de mesures adaptées, dans des contextes variables (plans de gestion au sens de la DCE 2000/60/CE, aménagements des territoires, ...). L'utilisation de la modélisation permet d'améliorer la gestion des ressources en eau et d'assurer de meilleures stratégies dans l'utilisation de la ressource, en tenant compte de l'évolution attendue des pressions. Ces caractéristiques sont en cohérence avec les approches basées sur les services écosystémiques⁴² pour améliorer la résilience de nos écosystèmes.

En outre, les **matières organiques** jouent également un rôle important dans la dynamique de transport des métaux lourds et d'autres contaminants. De grandes quantités de ces contaminants peuvent être adsorbés sur les particules de matières organiques en fonction des conditions du milieu. Dans les travaux présentés au Chapitre 3.3, les simulations montrent un rapport 10 entre les concentrations en métaux particuliers adsorbés sur les argiles et sur les matières organiques, montrant que les limons fins et les MO adsorbent le cuivre et le zinc en quantités équivalentes. Cette hypothèse serait à valider dans de futurs travaux caractérisant la fraction de métaux lourds (ou micropolluants) adsorbée sur les matières organiques. Des mesures spécifiques sur les fractions granulométriques minérales et organiques permettraient une calibration fine des coefficients de distribution des contaminants sur ces matières en suspension (MES) de natures différentes.

Les données actuelles exploitées dans le cadre de ces travaux sont insuffisantes pour réaliser des études statistiques robustes, sur (i) l'évolution des coefficients de distribution (K_d) entre l'amont et l'aval d'un cours d'eau, (ii) la différence entre les K_d calculés sur la Meuse et la Moselle, ...

À l'issue de ces travaux, une des recommandations formulées en termes de surveillance serait de collecter, à des stations ciblées sur un BV bien instrumenté, des mesures de contaminants sur les fractions totales, dissoutes, particulières en suspension et de fond, selon des classes granulométriques centrées sur les particules fines. Ces campagnes spécifiques de mesures de qualité devraient être réalisées aux mêmes dates, selon une fréquence mensuelle, et couplées à des mesures hydrauliques (débits, ...). Cette amélioration de la connaissance permettra, du point de vue de la modélisation, de renforcer notamment la calibration des coefficients de distribution. Des tests de sensibilités et statistiques pourront être menés moyennant ces campagnes ciblées de mesures *in situ* afin d'identifier des variations de concentrations saisonnières en Cu et Zn, des tendances annuelles ou saisonnières de

⁴¹ Quelques modèles sols ont déjà été utilisés en couplage avec Pegase : SWAT, STICs/Modcou, ...

⁴² Les services écosystémiques regroupent les fonctions des écosystèmes et leurs contributions au fonctionnement de notre société ainsi qu'à notre bien-être

Kd, ... Ces données complémentaires et les études statistiques associées permettront de mieux caractériser les apports ponctuels et diffus (EH, sols, ...), les coefficients de distribution, ...

Le sous-modèle MicMod est conçu et structuré de manière à pouvoir représenter d'autres contaminants tels que les PFAS, contaminants émergents, résidus médicamenteux, ... Des développements sont prévus tels que :

- La prise en compte d'abattements variables dans les stations d'épuration, en fonction des familles de contaminants et des types de stations
- Les apports de MES par le bassin versant en période de hauts débits (des paramètres supplémentaires à l'équation du Paragraphe 3.1.2.1 doivent être calibrés)
- La variation du coefficient de distribution en fonction des conditions du milieu
 - Une dépendance au pH et au carbone organique dissous pourra être introduite dans MicMod. Ces deux variables sont calculées explicitement par le modèle Pegase et le sous-modèle MicMod a été conçu pour permettre d'établir une relation paramétrique entre le coefficient de distribution et ces variables
 - Les travaux portent essentiellement sur les MES minérales. La calibration fine de la fraction adsorbée sur les matières organiques devra encore être réalisée
 - La calibration et la validation des processus de biodégradation, photodissociation, ... pourra être étudiée pour les micropolluants concernés
 - L'utilisation des Biotic Ligand Model (BLM) ou leur intégration dans MicMod (faisabilité à étudier)

Des travaux de recherche complémentaires sont à envisager pour une meilleure compréhension et intégration de ces paramètres et processus dans MicMod.

Cette méthodologie permet la mise en œuvre d'une caractérisation holistique et dynamique des pressions subies par les écosystèmes aquatiques, afin d'en évaluer les vulnérabilités et les capacités de résilience (substances chimiques). La structure du sous-modèle MicMod développé est essentiellement déterministe, ce qui permet sa **transposabilité à d'autres bassins versants** nationaux et transnationaux. Elle requiert de disposer des données nécessaires à sa mise en œuvre (rejets des substances ciblées, mesures *in situ* de ces substances, données pour la construction de la zone d'intérêt, connaissance des fractions granulométriques et des fractions particulières adsorbées, ...). De nombreux bassins transnationaux (DHI Escaut) et nationaux (bassins gérés par la VMM, par les Agences de l'Eau Artois Picardie, Seine Normandie, Loire Bretagne, Adour Garonne, ...) disposent déjà de domaines construits dédiés à la modélisation Pegase pour l'établissement des relations « pressions-impacts », la priorisation des mesures à mettre en œuvre sur leur territoire, l'évaluation de l'efficacité de ces mesures, la rédaction de leurs plans de gestion dans le cadre de la DCE, ... Ils constituent d'excellents candidats pour l'implémentation du sous-modèle MicMod et la validation de la méthodologie. La **transposabilité à d'autres contaminants problématiques** dans les matrices environnementales est également une priorité dans le programme de développement de MicMod. L'élaboration de stratégies visant à améliorer la qualité de l'eau peuvent être simulées et aider à la rédaction des plans de gestion. Les résultats de ces simulations (tels que les concentrations en contaminants dans la colonne d'eau) peuvent également être exploités et utilisés en tant qu'inputs et outputs à **d'autres modèles**. Notamment, la bioaccumulation sera évaluée (dans le cadre du projet INTERREG FWVL nommé ORION) à partir des concentrations calculées dans la colonne d'eau (matrices eau et MES) afin d'évaluer l'imprégnation des organismes aquatiques dans le BV de la Meuse transfrontalière. D'autres applications existent, par exemple le calcul de flux de polluants vers les eaux souterraines dans des zones de surface infiltrantes à partir de concentrations connues dans le cours d'eau.

Bibliographie

- Agence de l'Eau Rhin-Meuse. *Caractéristiques et Priorités dans la Territoire d'interventions Moselle Amont*. (2003). <https://www.documentation.eauetbiodiversite.fr/>
- Allison, J. D., & Allison, T. L. (2005). *Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste*. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC.
- Ancy, C. (2022). *Hydraulique des rivières*. EPFL, ENAC/IIC/LHE. Lausanne, Suisse.
- Anh Duc, T., Loi, V., & Thao, T. (2013). Partition of heavy metals in a tropical river system impacted by municipal waste. *Environmental monitoring and assessment*, 185, 1907-1925. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2676-z>
- Aquapôle. (2021a). *Modélisation de l'écosystème aquatique—PegOpera Version 6 Manuel de Référence*. Laboratoire PeGIRE. 28 pp.
- Aquapôle. (2021b). *PEG_OPERA_V6.4_Manuel_Reference.pdf—PegOpera Version 6 Manuel de référence*. Laboratoire PeGIRE. 312 pp.
- Ayrault, S., Meybeck, M., Mouchel, J.-M., Gaspéri, J., Lestel, L., Lorgeoux, C., & Boust, D. (2021). Sedimentary Archives Reveal the Concealed History of Micropollutant Contamination in the Seine River Basin. In N. Flipo, P. Labadie, & L. Lestel (Éds.), *The Seine River Basin* (p. 269-300.). Springer International Publishing. 90. https://doi.org/10.1007/698_2019_386
- Bahar, E., & Gürarlan, G. (2017). Numerical Solution of Advection-Diffusion Equation Using Operator Splitting Method. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 9(4), 76-88. <https://doi.org/10.24107/ijeas.357237>
- Bella Atangana, M. S., Magermans, P., Ngoupayou, J. R. N., & Delière, J.-F. (2025). Quantifying Mercury Use and Modeling Its Fate and Transport in Artisanal and Small-Scale Gold Mining in the Lom Basin. *Hydrology*, 12(4), 77. (<https://orbi.uliege.be/handle/2268/331493>). <https://doi.org/10.3390/hydrology12040077>

- Biswas, A. (2004). Integrated Water Resources Management : A Reassessment. *Water International*, 29(2), 248-256. <https://doi.org/10.1080/02508060408691775>
- Blott, S. J., & Pye, K. (2001). GRADISTAT : A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26(11), 1237-1248. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1002/esp.261>
- Borgå, K., & Ruus, A. (2022). Quantifying Bioaccumulation in the Aquatic Environment. In T.-B. Seiler & M. Brinkmann (Éds.), *In Situ Bioavailability and Toxicity of Organic Chemicals in Aquatic Systems* (p. 95-112). Springer US. https://doi.org/10.1007/7653_2019_36
- Carone, M. T., Simoniello, T., Manfreda, S., & Caricato, G. (2009). Watershed influence on fluvial ecosystems : An integrated methodology for river water quality management. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1), 327-342. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0319-1>
- Chalov, S., Moreido, V., Sharapova, E., Efimova, L., Efimov, V., Lychagin, M., & Kasimov, N. (2020). Hydrodynamic Controls of Particulate Metals Partitioning Along the Lower Selenga River—Main Tributary of The Lake Baikal. *Water*, 12, 1345. <https://doi.org/10.3390/w12051345>
- Chang, C.-L., & Yu, Z.-E. (2020). Application of water quality model to analyze pollution hotspots and the impact on reservoir eutrophication. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(8), 495. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08463-3>
- Chen, X., Qadeer, A., Liu, M., Deng, L., Zhou, P., Mwizerwa, I. T., Liu, S., Ajmal, Z., Xingru, Z., & Jiang, X. (2023). Chapter 13—Bioaccumulation of emerging contaminants in aquatic biota : PFAS as a case study. In M. Kumar, S. Mohapatra, & K. Weber (Éds.), *Emerging Aquatic Contaminants* (p. 347-374). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96002-1.00010-9>
- Cheng, N.-S. (1997). Simplified Settling Velocity Formula for Sediment Particle. *Journal of Hydraulic Engineering-ASCE*, 123, 149-152. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9429\(1997\)123:2\(149\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1997)123:2(149))
- Cho, E., Arhonditsis, G. B., Khim, J., Chung, S., & Heo, T.-Y. (2016). Modeling metal-sediment interaction processes : Parameter sensitivity assessment and uncertainty analysis.

- Environmental Modelling & Software*, 80, 159-174.
<https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.02.026>
- Ciffroy, P., Durrieu, G., & Garnier, J.-M. (2009). Probabilistic distribution coefficients (K_ds) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th – implications for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(9), 785-794.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.10.019>
- Coquery, M., Miege, C., Choubert, J. M., Ruel, S. M., Gabet, V., Lardy, S., Esperanza, M., & Budzinski, H. (2008). Projet AMPERES : Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles. *5èmes Journées Techniques Eaux et Déchets*, 19.
<https://hal.inrae.fr/hal-02591502>
- Deliège, J., Everbecq, E., Magermans, P., Grard, A., Bourouag, T., & Blockx, C. (2010). Pegase, An integrated river/basin model dedicated to surface water quality assessment : Application to cocaine environmental and industrial toxicology. *Acta Clinica Belgica*, 65(Suppl. 1), 42-48.
<https://doi.org/10.1179/acb.2010.108>
- Deliège, J., Grard, A., & Everbecq, E. (2011). Pegase, a model dedicated to Surface Water Quality Assessment that helps stakeholders implementing the WFD. *European Geosciences Union General Assembly. Vienna, Austria.*
- Deliège, J.-F. (2013). *Méthode d'intégration de modèles adaptée aux systèmes hydrologiques multicompartimentés* [Thèse de doctorat]. Université de Liège, 266 p.
- Deliège, J.-F., Everbecq, E., Grard, A., & Magermans, P. (2019). *PegOpera, a software suite dedicated to Surface Water Assessment in the framework of the European WFD.*
- Deliège, J.-F., Everbecq, E., Magermans, P., Grard, A., Bourouag, T., & Blockx, C. (2009). Pegase, A Software Dedicated to Surface Water Quality Assessment and to European Database Reporting.

Proceedings of the European conference of the Czech Presidency of the Council of the EU Towards Environment, Opportunities of SEIS and SIZE: Integrating Environmental Knowledge in Europe, pp 24-32.

Dendievel, A.-M., Grosbois, C., Ayrault, S., Evrard, O., Coynel, A., Debret, M., Gardes, T., Euzen, C., Schmitt, L., Chabaux, F., Winiarski, T., Van Der Perk, M., & Mourier, B. (2022). Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers : A long-term monitoring study (1945–2020). *Science of The Total Environment*, 805, 149778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149778>

Dietrich, W. E. (1982). Settling velocity of natural particles. *Water Resources Research*, 18(6), 1615-1626. <https://doi.org/10.1029/WR018i006p01615>

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal officiel n° L 327 du 22/12/2000 p. 0001—0073. (2000). <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj/eng?eliuri=eli%3Adir%3A2000%3A60%3Aoj&locale=fr>

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, JO L 348 du 24.12.2008, p. 84–97. (2008). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex%3A32008L0105>

Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. JO L 226 du 24.8.2013, p. 1–17. (2013). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX:32013L0039>

District Hydrographique International de la Meuse—Analyse, Rapport faitier. Commission Internationale de la Meuse (CIM). (2005). <http://www.meuse-maas.be>

Dou, M., Li, G., & Li, C. (2014). Quantitative relations between chemical oxygen demand concentration and its influence factors in the sluice-controlled river reaches of Shaying River, China.

- Environmental Monitoring and Assessment*, 187(1), 4139. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4139-1>
- Drndarski, N., Stojić, D., Župančić, M., & Čupić, S. (1990). Determination of partition coefficients of metals in the Sava River environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 140(2), 341-348. <https://doi.org/10.1007/BF02039506>
- El Ganaoui Murlan, O., Schaaff, E., Boyer, P., Amielh, M., Anselmet, F., & Grenz, C. (2004). The deposition and erosion of cohesive sediments determined by a multi-class model. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60, 457-475. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2004.02.006>
- Etat de l'Environnement Wallon. Direction de l'Etat Environnemental. SPW, 2021.* (2021). <http://etat.environnement.wallonie.be/contents/indicatorsheets/EAU%202.html>
- Etat des Lieux. Éléments de Diagnostic de la partie Française du District du Rhin et du District de la Meuse. Adopté au Comité de bassin de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse.* (2019, décembre 6). <https://www.eau-rhin-meuse.fr>
- Everbecq, E., Bourouag, M., Grard, A., Delière, J.-F., & Smits, J. (2008). *Uitvoeren van een studie voor de risico-analyse 2015 in het Scheldestroomgebied met behulp van het PEGASE-model van het Scheldestroomgebied: Derde technisch-wetenschappelijk rapport—Zware metalen en zwevende stoffen modellering.* Vlaamse MilieuMaatschappij.
- Everbecq, E., Delière, J.-F., Bourouag, M., & Markatos, M. (2005). *PIRENE : Programme Intégré de Recherche Environnement-Eau : Partims « Elaboration du module Qualité des eaux de surface » et « Elaboration du modèle intégré MOIRA (Modèle Intégré pour les Ressources Aquatiques) » – Rapport final 2001-2005.* Ministère de la Région Wallonne.
- Everbecq, E., Grard, A., Magermans, P., & Delière, J.-F. (2019). Water Framework Directive and Modelling Using PEGOPERA Simulation Software. *Journal of Modeling and Optimization*, 11(1), Article 1. <https://doi.org/10.32732/jmo.2019.11.1.36>

- Everbecq, E., Grard, A., Magermans, P., & Delière, J.-F. (2022). *Pegase : Description des paramètres du modèle Pegase. Rapport de recherche interne, 2022*. Rapport de recherche interne.
- Fournier, J., Bonnot-Courtois, C., Paris, R., & Vot, M. (2012). *Analyses granulométriques. Principes et méthodes*. CNRS, Dinard.
- Friedman, G. M., & Sanders, J. B. (1979). Principles of Sedimentology. *Book review: Jour. Sedimentary Petrology*, 49, 679-680.
- Gaillardet, J., Viers, J., & Dupré, B. (2004). Trace Elements in River Waters. In *Drever, J.I. (Ed.), Treatise on Geochemistry: 5: Surface and Groundwater, Weathering and Soils*. (p. Elsevier, Amsterdam, 225-272). DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/05165-3
- Garneau, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., Lofts, S., Brito, D., Neves, R., & Probst, A. (2017). Modelling trace metal transfer in large rivers under dynamic hydrology : A coupled hydrodynamic and chemical equilibrium model. *Environmental Modelling & Software*, 89, 77-96. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.11.018>
- Gouzy, A., & Ducos, G. (2008). La connaissance des éléments traces métalliques : Un défi pour la gestion de l'environnement. *Air pur*, 75, pp.6-10.
- Grard, A., & Delière, J.-F. (2023). Characterizing Trace Metal Contamination and Partitioning in the Rivers and Sediments of Western Europe Watersheds. *Hydrology*, 10(2), 51. <https://doi.org/10.3390/hydrology10020051>
- Grard, A., & Delière, J.-F. (2025). Modelling Trace Metals in River and Sediment Compartments to Assess Water Quality. *Water*, 17(13), 1876. <https://doi.org/10.3390/w17131876>
- Grard, A., Everbecq, E., Magermans, P., Bourouag, M., & Delière, J. (2014). Transnational modelling of the Meuse District with PegOpera simulation software. *International Journal of River Basin Management*, 12(3), 251-263. <https://doi.org/10.1080/15715124.2013.865634>

- Grard, A., Everbecq, E., Magermans, P., & Delière, J.-F. (2021). Modelling a Severe Transient Anoxia of Continental Freshwaters Due to a Scheldt Accidental Release (Sugar Industry). *Hydrology*, 8(4), 175. <https://doi.org/10.3390/hydrology8040175>
- Gromaire, M.-C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines* [Phd thesis, Ecole des Ponts ParisTech]. <https://pastel.hal.science/tel-00005596>
- Gromaire, M.-C., Chebbo, G., & Constant, A. (2002). Impact of zinc roofing on urban runoff pollutant loads : The case of Paris. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 45, 113-122. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0123>
- Guéguen, C., & Dominik, J. (2003). Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river : The Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*, 18(3), 457-470. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00090-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00090-2)
- Hamad, S. H., Schauer, J. J., Shafer, M. M., Abed Al-Raheem, E., & Satar, H. (2012). The distribution between the dissolved and the particulate forms of 49 metals across the Tigris River, Baghdad, Iraq. *The Scientific World Journal*, 2012, 246059. <https://doi.org/10.1100/2012/246059>
- Hatten, J., Goni, M., & Wheatcroft, R. (2012). Chemical characteristics of particulate organic matter from a small, mountainous river system in the Oregon Coast Range, USA. *Biogeochemistry*, 107, 43-66. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9529-z>
- Hjulström, F. (1935). The morphological activity of rivers as illustrated by river Fyris. *Bulletin of the Geological Institute Uppsala*, 25: Chapter 3.
- Huo, W., & Chen, J. (1997). Water-particulate distribution coefficient of heavy metal and application in sediment quality criteria in China river. *Environ. Sci.*, 18, 10-13.
- HydroPortail—Eaufrance. (2022). <https://www.hydro.eaufrance.fr/>

- INERIS. (2014). *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Cuivre, composés et alliages. DRC-14-136881-02236A, 91p.*
- INERIS. (2017). *Guide pour l'inventaire des émissions, rejets et pertes de micropolluants vers les eaux de surface—DRC-17-136877-04137A, 85 p.*
- INERIS. (2022). *Comparaison des inventaires d'émissions de micropolluants vers les eaux de surface. Etat des lieux 2019—203226—2712427—V1.0.*
- INERIS. (2026). *Guide pour l'inventaire des émissions, rejets et pertes de micropolluants vers les eaux de surface. Verneuil-en-Halatte : Ineris—208207—2835111- v1.0, 08/07/2026.*
- INRAE (Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement, Antony, France) : *The Sunshine Web Apps.* (2022). <https://sunshine.inrae.fr/app/profilsHydro>
- Inventaires des Émissions, pertes et rejets sur le bassin Rhin-Meuse (Inventories of Emissions, Losses and Discharges in the Rhine-Meuse Basin). Méthodologie et Résultats.* (2019, novembre). <http://cdi.eau-rhin-meuse.fr>
- Knöchel, A. (2003). Book Review : Cation Binding by Humic Substances By Edward Tipping. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(25), 2817-2817. <https://doi.org/10.1002/anie.200390502>. <https://doi.org/10.1002/anie.200390502>
- Le, N. D. (2013). *Relations entre la variabilité de la pollution urbaine et le contexte socio-culturel du bassin de collecte* [Thèse de doctorat, Université de Lorraine]. <https://www.theses.fr/2013LORR0173>
- Li, R., Tang, C., Cao, Y., Jiang, T., & Chen, J. (2018). The distribution and partitioning of trace metals (Pb, Cd, Cu, and Zn) and metalloid (As) in the Beijiang River. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(7), 399. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6789-x>
- LIFE Belini, Belgian Initiative for Making a Leap Forward Towards Good Status in the River Basin District of the Scheldt (LIFE15 IPE BE 014), 2016-2026. Commission européenne ; Bruxelles

- Environnement ; SPW Wallonie ; VMM (Vlaamse Milieumaatschappij) (2026).
<https://www.life-belini.be>
- Lindenschmidt, K.-E., Wodrich, R., & Hesse, C. (2006). The effects of scaling and model complexity in simulating the transport of inorganic micropollutants in a lowland river reach. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41(1), 24-36.
- Liu, W.-C., Chen, W.-B., & Chang, Y.-P. (2012). Modeling the transport and distribution of lead in tidal Keelung River estuary. *Environ. Earth Sci.*, 65, 39-47. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1063-3>
- Loucks, P., Beek, E., Stedinger, J., Dijkman, J., & Villars, M. (2005). *Water Resources Systems Planning and Management : An Introduction to Methods, Models And Applications*.
- Lu, Y., & Allen, H. E. (2006). A predictive model for copper partitioning to suspended particulate matter in river waters. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 143, 60-72. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.016>
- Meybeck, M. (1998). Man and river interface : Multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin. *Hydrobiologia*, 373(0), 1-20. <https://doi.org/10.1023/A:1017067506832>
- Meybeck, M. (2013). Heavy metal contamination in rivers across the globe : An indicator of complex interactions between societies and catchments. *IAHS-AISH Proceedings and Reports*, 361, 3-16.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., & Moilleron, R. (2007). Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of The Total Environment*, 375(1-3), 204-31. doi: 10.1016/j.scitotenv.2006.12.017.
- Mimouni, Y., Chafi, A., Bouabdli, A., Baghdad, B., & Delière, J.-F. (2024). Assessment of Multiple Trace Metal Fluxes in a Semi-Arid Watershed Containing Mine Tailing, Using a Multiple Tool

- Approach (Zaida Mine, Upper Moulouya Watershed, Morocco). *Hydrology*, 11(7), 105.
(<https://orbi.uliege.be/handle/2268/322303>). <https://doi.org/10.3390/hydrology11070105>
- Mimouni, Y., & Delière, J.-F. (2026). A hybrid SEDD-PEGASE modelling framework for assessing diffuse lead pollution in data-scarce mining watersheds : From quantifying lateral fluxes from soils to riverine fate and transport. *Soumis*.
- Montuelle, B. (2003). *Qualité et gestion des sédiments d'eau douce. Eléments physico-chimiques et biologiques*.
- Mori, C., Orsini, A., & Migon, C. (1999). Impact of arsenic and antimony contamination on benthic invertebrates in a minor Corsican river. *Hydrobiologia*, 392(1), 73-80.
<https://doi.org/10.1023/A:1003597122752>
- Naiades—Données sur la qualité des eaux de surface*. (2023). <https://naiades.eaufrance.fr/>
- Newman, M. C. (2014). *Fundamentals of Ecotoxicology : The Science of Pollution*, 680 p. (4th ed. Boca Raton: CRC Press).
- Ollivier, P., Hamelin, B., & Radakovitch, O. (2010). Seasonal variations of physical and chemical erosion : A three-year survey of the Rhone River (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 907-927. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.037>
- Ollivier, P., Radakovitch, O., & Hamelin, B. (2011). Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology*, 285(1), 15-31.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011>
- Orsini, A. (2022). *Les Eaux douces de Corse*. Éditions 8StudioScamaroni.
- Owens, P. N., & Petticrew, E. L. (2008). Bernd Westrich, Ulrich Förstner (Eds.) : Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers—An interdisciplinary approach. *Journal of Soils and Sediments*, 8(3), 151-153. <https://doi.org/10.1007/s11368-008-0008-2>

- Park, R. A., Clough, J. S., & Wellman, M. C. (2008). AQUATOX: Modeling environmental fate and ecological effects in aquatic ecosystems. *Ecological Modelling*, 213(1), 1-15.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2008.01.015>
- Pelletier, G. J., Chapra, S. C., & Tao, H. (2006). QUAL2Kw – A framework for modeling water quality in streams and rivers using a genetic algorithm for calibration. *Environmental Modelling & Software*, 21(3), 419-425. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2005.07.002>
- Pertsemli, E., & Voutsas, D. (2007). Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of hazardous materials*, 148, 529-537.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.019>
- Petit, F., Houbrechts, G., Peeters, A., Hallot, E., Van Campenhout, J., & Denis, A.-C. (2015). Dimensionless critical shear stress in gravel-bed rivers. *Geomorphology*, 250, 308-320.
<https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.09.008>
- RSDE – Campagnes. Analyses des résultats sur les bassins Rhône-Méditerranée et Corse. Synthèse (Mars 2020). Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse. (2018).
https://www.eaurmc.fr/jcms/pro_99324/fr/rsde-campagnes-2018-analyses-des-resultats-sur-les-bassins-rhone-mediterranee-et-corse
- Sauvé, S., Hendershot, W., & Allen, H. E. (2000). Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils : Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 34(7), 1125-1131. <https://doi.org/10.1021/es9907764>
- Sharma, D., & Kansal, A. (2013). Assessment of river quality models: A review. *Reviews in Environmental Science and BioTechnology*, 12(3), 285-311. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9285-8>
- Shi, B., Allen, H. E., Grassi, M. T., & Ma, H. (1998). Modeling copper partitioning in surface waters. *Water Research*, 32(12), 3756-3764. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00162-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00162-6)

- Sigg, L., Stumm, W., & Behra, P. (2006). *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement* (4e édition, Dunod).
- Streeter, H. W., Phelps, E. B., & Phelps, E. B. (1925). *A Study of the Pollution and Natural Purification of the Ohio River*. United States Public Health Service.
<https://books.google.be/books?id=3ZB4nQEACAAJ>
- Syndicat Mixte Moselle Aval. Dossier de Candidature à la Labellisation «Programme d'Actions de Prévention des Inondations (PAPI)». (2019). <https://www.moselleaval.fr/fr/accueil.html>
- Tercier-Waeber, M.-L., Stoll, S., & Slaveykova, V. I. (2012). Trace metal behavior in surface waters : Emphasis on dynamic speciation, sorption, processes and bioavailability. *Archives des sciences*, 65, 119-142.
- Thévenot, D., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., Pontevès, C., & Meybeck, M. (2007). Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *The Science of the total environment*, 375, 180-203. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.008>
- Tipping, E. (1998). Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. *Aquatic Geochemistry*, 4(1), 3-47.
<https://doi.org/10.1023/A:1009627214459>
- Trento, A., & Álvarez, A. (2011). A Numerical Model for the Transport of Chromium and Fine Sediments. *Environmental Modeling and Assessment*, 16, 551-564.
<https://doi.org/10.1007/s10666-011-9263-5>
- Tsakiris, G., & Alexakis, D. (2012). Water quality models : An overview. *European Water*, 37, 33-46.
- Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA) / SEBIO. Projet Interreg France-Wallonie-Vlaanderen ORION (2024). <https://www.interreg-orion.eu/fr>

- Van Campenhout, J., Denis, C., Hallot, E., Houbrechts, G., Levecq, Y., Peeters, A., & Petit, F. (2013). Flux des sédiments en suspension dans les rivières du bassin de la Meuse : Proposition d'une typologie régionale basée sur la dénudation spécifique des bassins versants. *BSGLg*, 61, 15-36.
- Vaute, L., & Guignat, S. (2022). *Contribution des débordements des réservoirs miniers du bassin ferrifère lorrain au débit des cours d'eau en période de crue* (Rapport final BRGM/RP-71481-FR, 81 p., 26 fig.; p. 81 p.).
- Viers, J., Dupré, B., & Gaillardet, J. (2008). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers : New insights from a new database. *The Science of the total environment*, 407, 853-868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>
- Vilmin, L., Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., Mouchel, J.-M., Poulin, M., & Flipo, N. (2015). Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. *Biogeochemistry*, 122(2), 229-251. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-0038-3>
- Walling, D. E. (1977). Assessing the accuracy of suspended sediment rating curves for a small basin. *Water Resources Research*, 13, 531-538.
- Wan, L., & Wang, H. (2021). Control of urban river water pollution is studied based on SMS. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101468. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101468>
- Wang, Q., Lu, X., Jia, P., Qi, C., & Ding, F. (2013). A Review of Surface Water Quality Models. *The Scientific World Journal*, 231768, 7 pages. <https://doi.org/10.1155/2013/231768>
- Waterinfo, Rijkswaterstaat, Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. (2021). <https://waterinfo.rws.nl>
- Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377-392. JSTOR.

- Wool, T., Ambrose, R. B., Martin, J. L., & Comer, A. (2020). WASP 8 : The Next Generation in the 50-year Evolution of USEPA's Water Quality Model. *Water*, 12(5), 1398. <https://doi.org/10.3390/w12051398>
- Yang, Z., Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., & Tang, Z. (2008). Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *Journal of hazardous materials*, 166, 1186-1194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.034>
- Zhang, J., Huang, W. W., & Wang, J. H. (1994). Trace-metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China—Examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. *Chemical Geology*, 114(1), 83-94. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90043-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90043-4)
- Zhang, Q., Li, Z., Zeng, G., Li, J., Fang, Y., Yuan, Q., Wang, Y., & Ye, F. (2009). Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques in red soil hilly region : A case study of Xiangjiang watershed, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1), 123-131. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0301-y>
- Zheng, S., Wang, P., Wang, C., Hou, J., & Qian, J. (2013). Distribution of metals in water and suspended particulate matter during the resuspension processes in Taihu Lake sediment, China. *Climate and Vegetation Dynamics, eastern Asia*, 286, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.09.003>

Acknowledgments

Je tiens à adresser toute ma reconnaissance aux Administrations, Agences et Institutions qui soutiennent activement la Recherche Scientifique et qui ont permis de voir aboutir les travaux de cette thèse. Au travers d'études qui ont été réalisées, soutenues financièrement et suivies par de nombreux acteurs et au travers d'échanges informels, j'adresse mes plus sincères remerciements, pour entre autres l'accès à leurs données, à :

- L'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (<http://www.eau-rhin-meuse.fr/>)
- La Direction Générale Opérationnelle de l'Agriculture, des Ressources naturelles et de l'Environnement (DGO3) du Service Public de Wallonie (<http://spw.wallonie.be/?q=dgo3>)

Annexe

Une application développée par les Agences de l'Eau françaises permet de connaître la qualité de l'eau.

Toutes les données sur la qualité des eaux des rivières sont consultables depuis <https://qualite-riviere.lesagencesdeleau.fr/#/map> « Qualité Rivière ». L'application des Agences de l'eau propose d'accéder aux données sur la qualité des eaux de baignade tout en informant sur la santé des cours d'eau et les nombreuses espèces de poissons qui peuplent les rivières.

Une carte interactive permet de savoir si le cours d'eau sélectionné est en « très bon état » (en bleu), « bon état » (en vert) ou encore en « mauvais état » (en rouge). Les espèces de poissons sont également recensées. Pour chacune, l'application affiche une photo et délivre des informations sur sa répartition géographique, sa biologie mais aussi sur sa protection. Les données (Agences de l'eau et OFB) sont issues de 2 500 sites de pêche sur l'ensemble du territoire. Enfin, l'application affiche pour chaque site de baignade, les données sur la qualité bactériologique des eaux. Ces données, issues du Ministère de la Santé, sont régulièrement actualisées et disponibles en temps réel. Les lieux de baignade sont classés selon un pictogramme et un code couleur indiquant la qualité sanitaire des eaux surveillées pour se baigner sans risque pour la santé.