



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement

Présentée et soutenue par :

Cyril GARNEAU

le : vendredi 3 octobre 2014

Titre :

Modélisation du transfert des éléments traces métalliques dans les eaux de surface

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)

Unité de recherche :

Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle ECOLAB, UMR 5245

Directeur(s) de Thèse :

Sabine SAUVAGE

Rapporteurs :

Gérard BLANC

Ann VAN GRIENSVEN

Peter VANROLLEGHEM

Membre(s) du jury :

Magali GERINO

Stephen LOFTS

Anne PROBST

José-Miguel SANCHEZ-PEREZ

Remerciements

J'ai quitté le Québec il y a trois ans pour venir réaliser une thèse de doctorat à Toulouse. Un tel déracinement ne se passe bien qu'à une seule condition : que le nouveau milieu de vie soit aussi stimulant que celui qui a été quitté. Ce pari a été relevé haut la main par tous les Toulousains et autres expatriés avec qui j'ai eu le bonheur d'interagir. Cependant, avant de parler de ceux qui m'ont accueilli, je souhaite nommer ceux que j'ai quittés.

Tout d'abord, je dis merci à mes parents qui, malgré nos rencontres trop rares ces trois dernières années, ont toujours été présents. Bref, André Garneau et Yolaine Bilodeau, merci! Ensuite, à ma sœur, Émilie, et mes frères Édouard et Hubert pour avoir bien voulu me rendre visite chacun à son tour à Toulouse ou à Paris. Et bien sûr à toute la famille dite « éloignée », mais qui n'est jamais très loin! Votre support à tous m'a été précieux, avec une pensée spéciale pour Dominique qui nous a quittés durant mon séjour outre-Atlantique. Enfin, merci Nicholas Jobidon qui a bien voulu commencer une thèse en même temps que moi, mais à Ottawa ainsi qu'à Pierre St-Jacques.

Maintenant, réaliser une thèse n'est pas une aventure en solitaire. Pour y arriver, j'ai eu besoin de plus que la direction de Sabine Sauvage, mais également de son support et ses encouragements. Les apports de José-Miguel Sanchez-Perez et d'Anne Probst ont également dépassé de beaucoup le support scientifique. Bref, à tous les trois, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi. Vous avez rendu cette thèse possible.

Un grand merci également à tous ceux qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires. En particulier merci à Ramiro Neves, David Brito et Pedro Chambel de Lisbonne pour votre aide sur le modèle MOHID. Merci également à Stephen Lofts qui a remis à jour toutes mes connaissances en chimie lors de mon séjour à Lancaster.

Merci également à Marie-José Tavella et à Virginie Payre pour vos conseils lors de mes rares apparitions dans les laboratoires. Ainsi qu'à Annick avec qui toute démarche administrative devient possible. De nombreux stagiaires sont également passés dans nos bureaux durant ces trois dernières années. Je voudrais souligner les apports de Yi, Andoni, Joël, Jude, Chafia et Chloé.

Ce travail de modélisation a pu être réalisé notamment grâce à des données acquises dans le cadre de la tâche OR1 "Dynamique des matières organiques, des éléments biogènes (C, N, P), des éléments traces et des micro-polluants associés dans le continuum fluvial Garonne" du projet P2 Ecobag par les participants A. Probst, D. Aubert, S. Boulêtreau, D. Dalger, F. Dauba, F. Delmas, D. Devault, J.F. Dubernet, G. Durbe, M. Henry, F. Julien, P. Lim, G. Merlina, M. Mohamadou, E. Pinelli, J.L. Probst, J.M. Sanchez-Pérez, S. Sauvage, P. Vervier.

Ce projet de thèse a été réalisé, en partie du moins, dans le cadre du projet ANR Adapt'eau. Je tiens donc à en remercier les membres et spécialement tous les participants aux AJC (ateliers jeunes chercheurs). De ces ateliers, je veux souligner le travail de Guillaume Simonet qui a reçu la tâche de réunir 15 individus de disciplines très éloignées et a tout de même réussi à en faire un groupe de travail cohérent.

Je souhaite également souligner l'investissement des membres du jury. Merci donc à M. Gérard Blanc, Mme Ann van Griensven et M. Peter Vanrolleghem d'avoir bien voulu prendre le temps de lire cette

thèse et d'offrir vos commentaires pour l'améliorer. Merci également à Mme Magali Gérino d'avoir accepté de présider le jury. Enfin, merci aux autres membres du jury, déjà cités, mais dont la contribution a été effective jusqu'à la toute fin : Stephen Lofts, Anne Probst, José-Miguel Sanchez-Perez et Sabine Sauvage.

Finalement, partir pendant trois ans force les nouvelles rencontres. Je souhaite donc dire merci à ceux qui m'ont fait découvrir la montagne à pied, en ski, en raquette et à vélo, soit Laurie, Christophe, Élodie, Arnaud, Florian. Et à Léonard, Youen, Julie, Allison, Adrien, Xiaoling, Agathe, Samuel, Alicia, Antoine, Steve, Laure, Thibaud, Emmanuelle, Laurent, Simon, Émilie, Oussama. Vous avez tous été bien plus que des collègues de travail.

Merci enfin à Ane et Miren qui ont bien acceptés de dérouiller mon espagnol. Je n'y serais pas arrivé sans vous et vos transitions de l'anglais à l'espagnol.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Liste des figures.....	9
Liste des tableaux.....	12
Abréviations	13
Introduction générale.....	15
La modélisation en environnement	17
Des modèles à différentes échelles spatiales et temporelles	17
Différentes approches de modélisation	18
Utilité du modèle pour la compréhension d'un système complexe.	18
Contamination des eaux de surface.....	19
Problématique liée aux Éléments Traces Métalliques	21
Présentation de la thèse.....	21
1 Contexte scientifique.....	23
1.1 Dynamique des contaminants en rivière	25
1.2 Éléments traces métalliques	27
1.2.1 Transport des ETMs en rivière.....	27
1.2.2 Modélisation des ETMs en rivière	33
1.3 Verrous scientifiques.....	43
1.4 Objectifs de la thèse	44
2 Méthodologie globale	45
2.1 MOHID River Network – Modèle original.....	48
2.1.1 Modèle hydrodynamique	48
2.1.2 Modèle d'érosion – sédimentation	50
2.1.3 Construction d'un modèle de rivière MOHID.....	52
2.2 Modèle de transport OTIS	53
2.3 Modèle WHAM.....	53
2.3.1 Définitions et convention d'écriture des réactions chimiques	54
2.3.2 Force ionique et activité d'un ion.....	56
2.3.3 Équilibre chimique.....	57
2.3.4 Équilibre de sorption de la matière organique.	58
2.3.5 Les oxydes.....	63

2.3.6	Les argiles	64
2.3.7	Équilibre de la couche diffuse	64
2.3.8	Conclusion du modèle théorique	68
2.4	Couplage des modèles additionnels.....	69
2.4.1	Couplage d'OTIS	70
2.4.2	Couplage du modèle de Kd fixe	72
2.4.3	Couplage de WHAM	72
2.5	Modèle de transport des ETMs	80
2.6	Procédure de calibration – Validation.....	82
2.6.1	Critères d'évaluation des modèles.....	82
2.6.2	Algorithme d'optimisation	83
2.6.3	Optimisation séquentielle des différents modules hydrodynamiques	83
2.7	Analyse de sensibilité	84
2.7.1	Méthode d'échantillonnage	85
2.7.2	Calcul des intervalles de confiance de la moyenne et de l'écart-type.....	86
2.7.3	Logistique informatique	86
2.8	Application sur le cas d'étude : La Garonne.....	89
2.8.1	Données utilisées.....	91
2.8.2	Hypothèses spécifiques de modélisation appliquées à la Garonne.....	94
2.8.3	Paramètres testés dans le cadre de l'analyse de sensibilité	98
2.8.4	Scores extraits de l'analyse de sensibilité	100
3	Modélisation du transport des éléments traces métalliques dans une rivière sous différentes conditions hydrologiques.....	103
3.1	Résumé.....	105
3.2	Objectifs.....	105
3.3	Principaux résultats	105
3.4	Conclusions et perspectives	107
3.5	Article	108
4	Couplage du modèle hydrodynamique MOHID au modèle de spéciation chimique WHAM pour simuler le transport d'un élément trace métallique.....	119
4.1	Résumé.....	121
4.2	Objectifs.....	121
4.3	Principaux résultats	122
4.4	Conclusions et perspectives	125
4.5	Article	125

5	Analyse de sensibilité du modèle MOHID – WHAM.....	169
5.1	Contexte général du cas d'étude.....	171
5.1.1	Rappel des hypothèses fortes du modèle	171
5.1.2	Rappel des facteurs soumis à l'analyse de sensibilité	172
5.2	Rappel méthodologique	175
5.3	Représentation sigma – mu*	176
5.3.1	Analyse du score du Kd moyen	176
5.3.2	Analyse du score de la Dispersion du Kd	180
5.4	Rang des paramètres.....	184
5.4.1	Analyse du rang des facteurs en fonction du score du Kd moyen	184
5.4.2	Analyse du rang des facteurs en fonction du score de la dispersion du Kd	187
5.5	Discussion	187
5.5.1	Hypothèse de modélisation du pH	187
5.5.2	Analyse des deux scores utilisés.....	187
5.5.3	Kd moyen.....	188
5.5.4	Dispersion du Kd.....	189
5.5.5	Analyse hydromorphologique	189
5.6	Conclusion	190
	Résumé des principaux résultats.....	193
	Module hydraulique	195
	Module de transport et de stockage transitoire	196
	Module d'érosion – sédimentation	196
	Module d'adsorption – désorption	197
	Analyses de sensibilité.....	199
	Conclusions et perspectives	201
	Conclusion générale	203
	Limites de la modélisation.....	204
	Perspectives.....	207
	Bibliographie.....	211

Liste des figures

- Figure 1 : Illustration des processus de transport actifs en rivière. Le processus dominant est l'advection des éléments en suspension. Cependant, les échanges entre le courant principal et les différents compartiments (zone hyporhéique et zones mortes superficielles) peuvent altérer la dynamique du transport. Tiré de Marion et al. (2008)..... 26
- Figure 2 : Représentation schématique des différents processus modélisés. 33
- Figure 3 : Représentation schématique du modèle conceptuel OTIS. Un élément en suspension de concentration C a comme condition limite aval C_{in} et une condition limite amont C_{out} . Le stockage transitoire est modélisé par les échanges entre la rivière et la zone de stockage transitoire CS 37
- Figure 4 : Schéma conceptuel du modèle de transport des ETMs centré sur un segment de rivière. Le modèle hydrodynamique inclut l'hydraulique (transport des masses d'eau) et le transport des éléments en suspension (dissous et particulaire) par advection – dispersion. Il intègre la dimension spatiale du modèle puisque chaque segment dépend des segments amont et aval (modèle 1D). Les modèles de stockage transitoire, d'érosion – sédimentation et d'adsorption sont des modèles 0D : ils ne dépendent que de l'état du segment auquel ils sont appliqués. 47
- Figure 5: Représentation schématique des fractions de volume, adapté de Lofts (2012). La zone quadrillée correspond au volume diffus des phases particulaires, la zone pointillée correspond au volume diffus des phases colloïdales et dissoutes et la zone pâle correspond au volume de la solution vraie. Le volume aqueux correspond à la somme du volume de solution vraie et du volume diffus des phases colloïdales et dissoutes..... 67
- Figure 6: Schéma de résolution d'un modèle de rivière de MOHID et de ses modules associés. La section de gauche (bleue) correspond au modèle original tandis que la section de droite (rouge) inclut les ajouts réalisés dans le cadre des présents travaux..... 70
- Figure 7 : Carte des points de prélèvement lors des quatre campagnes de prélèvement de 2005. Les points notés GX sont prélevés dans la Garonne, tandis que les points notés TX sont prélevés sur les principaux tributaires de la Garonne. Tiré de Sanchez-Pérez et al. (in prep.)..... 90
- Figure 8 : Profil en long de la Garonne de Portet à la confluence avec le Tarn. La ligne bleue correspond à la hauteur d'eau et la ligne noire, le point le plus bas du fond de la rivière. Le point kilométrique (pkm) correspond à la distance entre le point et la source de la Garonne. La première section correspond à la traversée de Toulouse. Les hauteurs d'eau sont significativement plus hautes que dans le reste du tronçon et les vitesses d'écoulement plus lentes. La seconde section est la plaine alluviale, caractérisée par des successions de radier (zones d'écoulement rapides) et mouilles (zones d'écoulement lentes). La troisième section est la retenue de Malause et est caractérisée par un écoulement très lent. Adaptée de Simeoni-Sauvage (1999). 91

Figure 9 : Hydrogramme de l'année 2005 sur la Garonne à Verdun (station G6 de la Figure 7). Les quatre campagnes de prélèvement sont identifiées par les traits verticaux.....	93
Figure 10: Fraction dissoute (grisée) et particulaire (blanche) des différents éléments traces métalliques à l'étiage d'hiver ($218 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à gauche) et en crue ($804 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à droite) à la station de Verdun. Figure tirée de (Sánchez Pérez et al., in prep.).....	94
Figure 11 : Profil mesuré dans la traversée de Toulouse versus profil simplifié. La simplification permet de garder l'essentiel de la forme du profil tout en utilisant seulement quatre variables pour le définir, soit la hauteur de la berge, la profondeur du profil, la largeur de la base et la largeur entre les berges.	95
Figure 12 : Période hydrologique utilisée pour la réalisation des analyses de sensibilité : 1 ^{er} mai 2005 au 1 ^{er} octobre 2005. Elle inclut la crue la plus importante de l'année de même qu'un étiage estival. Débit moyen journalier observé à Verdun (point G6 de la Figure 7).....	101
Figure 13 : Résultats de simulation de l'arsenic (en haut) et du plomb (en bas) lors d'un épisode d'étiage ($80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à droite) et de crue ($800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à gauche).	107
Figure 14 : Évolution des concentrations simulées et observées en cuivre dissous (gauche) et particulaire (droite) en trois points du secteur. Le point G1 est situé à 17 km du début du secteur modélisé, le point G5 est à 54 km et le point G8 à 84 km. Le débit de la rivière est affiché en G1 pour donner le contexte hydrologique.	123
Figure 15 : Évolution des concentrations simulées et observées du plomb dissous (gauche) et particulaire (droite) en G1 (17km du début du secteur modélisé), G5 (54 km) et G8 (84 km).....	123
Figure 16 : Évolution du Kd simulé du cuivre et du plomb soumis à des conditions hydrologiques variables durant l'année 2005. Les Kd ont été calculés à 54 km du point d'entrée du modèle. Un zoom est réalisé sur la crue de mai 2005 et sur les variations diurnales qui ont été observées en juin.	124
Figure 17 : Comparaison de l'évolution des phases dissoutes (gauche) et particulaires (droite) du cuivre (haut) et du plomb (bas) en fonction de trois scénarios de calcul du Kd : Kd fixe minimal, Kd variable (à l'aide du modèle WHAM) et Kd fixe maximal. Les données ont été extraites à 54 km de l'entrée du modèle. La figure ne présente pas les concentrations particulaires observées lors des crues de janvier et de mai puisque la concentration particulaire de ces trois scénarios diffère d'au plus 5% durant ces événements.	125
Figure 18 : A) Carte du site d'étude (©GEOPORTAIL). Le secteur étudié commence à Portet (au sud) et se termine à la retenue de Malause au nord. Les points échantillonnés lors des campagnes de mesure des ETMs sont utilisés comme sorties de l'analyse de sensibilité ainsi que deux points additionnels dans la retenue de Malause utilisés pour l'analyse de sensibilité. Le modèle de rivière MOHID – WHAM n'inclut que la Garonne (section large) et néglige les affluents sur le secteur. B) L'hydrogramme indique les conditions hydrologiques à Verdun (au centre du secteur) utilisées pour l'analyse de sensibilité.....	172
Figure 19 : Graphiques $\sigma - \mu *$ de la sensibilité du Kd moyen pour le cuivre (gauche) et le plomb (droite).....	177

Figure 20 : Graphiques $\sigma - \mu^*$ de la sensibilité de la Dispersion du Kd pour le cuivre (gauche) et le plomb (droite). 181

Figure 21 : Évolution temporelle du log(Kd) du cuivre (gauche) et du plomb (droite) pour un jeu de paramètre calibré sur la Garonne. Ces simulations ont été réalisées à pH constant. 183

Liste des tableaux

Tableau 1 : Concentration en éléments traces métalliques maximales acceptées pour une eau brute servant à la production d'eau potable et concentration maximale recommandée par l'OMS pour une eau potable.	21
Tableau 2: Représentation schématique des réactions d'un modèle chimique simple. La première colonne indique le produit d'une réaction, les colonnes 2 à 4 contiennent la stœchiométrie de la réaction et la cinquième colonne contient la constante d'équilibre de la réaction.	57
Tableau 3 : Schéma du programme d'exécution de l'analyse de sensibilité. Chaque changement de ligne correspond à des communications entre tous les processus. Durant les deux premières lignes, le programme est identique pour tous les processus. À partir de la troisième, un schéma Maître – Esclave est mis en place pour l'exécution des simulations.	88
Tableau 4 : Relations entre la concentration en ETM à l'entrée du secteur modélisé, le débit et la concentration en MES	96
Tableau 5 : Synthèse des hypothèses de fractionnement des MES appliquées au cas d'étude de la Garonne	97
Tableau 6 : Synthèse des hypothèses de la composition de la phase dissoute appliquées au cas d'étude de la Garonne.....	98
Tableau 7 : Facteurs inclus dans l'analyse de sensibilité. L'équation ou le processus dans lequel apparaît le facteur est donné. Les colonnes Min et Max décrivent les limites données aux facteurs dans l'analyse de sensibilité. Le type d'échantillonnage indique si un échantillonnage uniforme (log == 0) ou l'exponentiel d'un échantillonnage uniforme (log == 1) a été utilisé. Un rappel de la définition de chaque facteur est indiqué dans les notes.	174
Tableau 8 : Rang des facteurs associés au score du Kd moyen. Le cuivre et le plomb sont représentés et le rang global inclut les rangs des deux métaux.	185
Tableau 9 : Rang des facteurs associés au score de la variation des Kds. Le cuivre et le plomb sont représentés et le rang global inclut les rangs des deux métaux.	186
Tableau 10 : Résumé des facteurs influents et très influents en fonction du score considéré et de la classe de processus sur laquelle le facteur a une influence.	190

Abréviations

Abréviation	Définition	Correspondance anglaise
AF	Acide Fulvique	FA
AH	Acide Humique	HA
CALMIP	Calcul en Midi-Pyrénées	
CEC	Capacité d'Échange Cationique	
COD	Carbone Organique Dissous	DOC
COP	Carbone Organique Particulaire	POC
DDE	Direction Départementale de l'Équipement	
DIREN	Direction Régionale de l'Environnement	
DMA	Drainage minier acide	AMD
ÉDO	Équation Différentielle Ordinaire	ODE
ÉDP	Équation aux Dérivées Partielle	PDE
EE	Effet Élémentaire	
EMA	Erreur Moyenne Absolue	MAE
ETM	Élément Trace Métallique	TM
FeOx	Oxyde de Fer	
GR4J	Génie Rural à 4 paramètres Journalier	
URH	Unité de réponse hydrologique	HRU
HSPF	Hydrological Simulation Program - Fortran	
IS	Force Ionique (Ionic Strength)	
Kd	Coefficient de partage Particulaire - Dissous	
KINSOL	Krylov Inexact Newton SOLver	
MES	Matière En Suspension	SPM
MES - F	Fraction fine des MES	
MES - TF	Fraction très fine des MES	
MnOx	Oxyde de Manganèse	
MOHID	Modelo Hydrodinámico	
MPI	Message Passing Interface (programmation parallèle)	
MRN	MOHID River Network	
NS	index de Nash-Suttliff	
OMS	Organisation Mondiale de la Santé	WHO
OTIS	One dimensional Transport and Inflow Storage	
PKM	Point kilométrique	
REMC	Racine de l'Erreur Moyenne au Carré	RMSE
SCE-UA	Shuffled Complex Evolution - University of Arizona	
SDP	Substances Dangereuses Prioritaires	
SS	Surface Spécifique	
SUNDIALS	SUite of Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers	
SWAT	Soil and Water Assessment Tool	
UTN	Unité de Turbidité Néphélométrique	NTU
WHAM	Windermere Humic Acid Model	

Variables et symboles courants**Définition**

τ_{ero}	Contrainte de cisaillement critique d'érosion
τ_{sed}	Contrainte de cisaillement critique de sédimentation
W_C	Vitesse de chute
E	Constante d'érosion
α	Taux d'échange entre la rivière et la zone de stockage transitoire
A_S	Aire de la section de la zone de stockage transitoire
f_{AH}	Fraction d'acides humiques dans le carbone organique
f_{FeOx}	Fraction d'oxydes de fer dans les MES
COP_{NUM}	Numérateur de la relation %COP – MES
MES_{Min}	Concentration minimale en MES de la relation %COP – MES
$f_{COP_{Min}}$	Pourcentage minimal de COP dans les MES
$f_{argiles}$	Fraction d'argiles dans les MES
f_{MnOx}	Fraction d'oxydes de manganèse dans les MES
[COD]	Concentration en carbone organique dissous
$f_{résiduelle}$	Fraction résiduelle d'ETM dans les MES
[Na]	Concentration en sodium
[Mg]	Concentration en magnésium
[Al]	concentration en aluminium
[K]	Concentration en potassium
[Ca]	Concentration en calcium
[Fe]	Concentration en fer
[Cl]	Concentration en chlore
[NO ₃]	Concentration en nitrates
[SO ₄]	Concentration en sulfates
pH	potentiel hydrogène
pCO ₂	Pression en CO ₂ dans l'eau

Introduction générale

La modélisation en environnement

Les rivières, en drainant de grands territoires, constituent le chemin privilégié des contaminants vers les océans. Ces dernières agissent donc en intégrateur de la pollution, ce qui peut exercer de fortes pressions sur les systèmes aquatiques. Cependant, les impacts d'une contamination donnée pourront être atténués ou amplifiés par de nombreux processus physiques, biologiques ou encore chimiques. Dans ce contexte, la modélisation constitue un outil de première importance pour appréhender la complexité des interactions entre ces processus et pour poser un diagnostic sur le bassin versant et sa rivière. Elle permet en effet de synthétiser les connaissances sur différents processus pour étudier leurs interactions lorsque ces dernières sont difficilement observables. Un modèle validé permet également de quantifier l'importance de ces processus dans l'espace et dans le temps. Enfin, un modèle peut prédire l'évolution d'une contamination ou d'un processus donné.

Historiquement, la modélisation a toujours été réalisée en parallèle avec la collecte de données. Ainsi, les premières données collectées sur les rivières ont été les débits et hauteurs d'eau. Ces données ont pu être utilisées par les premiers modèles hydrauliques de rivière pour prédire les crues et étiages et construire des ouvrages de protection adéquats (barrages, digues, etc.). Ensuite, la qualité de l'eau est devenue un enjeu majeur et des efforts considérables, tant en laboratoire qu'en modélisation, ont été déployés pour comprendre les contaminations en éléments biogènes (carbone, azote, phosphore) et pour prévenir leurs impacts tels que l'eutrophisation. Avec l'amélioration des méthodes analytiques, de nombreuses molécules peuvent désormais être mesurées en laboratoire telles que les produits phytosanitaires (pesticides), pharmaceutiques ou encore les métaux traces. L'accumulation de connaissances à leur sujet permet désormais de cerner les processus conditionnant leur comportement. En parallèle, l'augmentation de la capacité de calcul des ordinateurs permet l'écriture de modèles toujours plus complexes et capables de décrire des processus plus finement. La modélisation vient donc intégrer les connaissances sur ces polluants émergents et proposer un nouvel éclairage sur leur comportement.

Des modèles à différentes échelles spatiales et temporelles

Les modèles de climat globaux sont les modèles environnementaux les plus connus. Cependant, il est possible de trouver des modèles adaptés à des processus ayant lieu à d'autres échelles. Ainsi, une goutte d'eau prédite par un modèle de climat tombe 7 fois sur 10 dans un océan. Son comportement peut alors être modélisé par un modèle océanique (Miranda et al., 2000). Pour les 3 fois sur 10 restantes, cette eau tombe sur terre et peut être modélisée par un modèle hydrologique à l'échelle du bassin versant (Singh, 1995; Neitsch et al., 2009). À l'intérieur de ce bassin versant, de nouveaux modèles s'intéressent aux déplacements d'eaux souterraines (Crittenden et al., 1986; Harbaugh et al., 2000), tandis que d'autres se spécialisent dans la qualité de l'eau et sa charge en polluants (Ambrose et al., 1993; Cole and Wells, 2008; Neitsch et al., 2009). Il est possible d'affiner davantage le niveau de détail en ne travaillant que sur les lacs et rivières (Miranda et al., 2000; Farley et al., 2008; Trancoso et al., 2009; Brunner, 2010). Encore une fois, les modèles se concentrent sur la qualité de l'eau (présence ou non de polluants) ou la quantité (volumes d'eau). Il est ensuite possible d'atteindre le niveau biologique, où la croissance de plantes ou de bactéries dépend de la présence de certains nutriments et de l'absence, ou faible concentration, de polluants (Sharpley and Williams, 1990). Finalement, de nombreux modèles vont jusqu'à la description des équilibres chimiques pour estimer très finement la qualité de l'eau (Allison et al., 1991; Tipping, 1994; Santore and Driscoll, 1995; Parkhurst and Appelo, 1999).

Différentes approches de modélisation

Trois approches de modélisation mathématique sont couramment utilisées dans le développement de modèles environnementaux, soit une approche statistique, conceptuelle ou encore mécanistique.

Les modèles statistiques utilisent les bases de données et en extraient des relations empiriques entre les entrées et les sorties sans égard aux processus causant ces liens. Ainsi, plus les données sont abondantes, plus les relations pourront être fortes. Les modèles statistiques courants incluent les modèles linéaires généralisés ou encore les réseaux de neurone. Ces catégories de modèles sont souvent dits des boîtes noires puisque, bien qu'ils possèdent un pouvoir prédictif, leur paramètre n'ont habituellement aucun sens physique, bien qu'ils puissent parfois être reliés à des processus. De plus, un modèle statistique utilisé à l'extérieur de sa plage de calibration, donc en extrapolation, peut proposer des résultats très éloignés de la réalité (Kirchner, 2006).

L'approche conceptuelle propose un analogue simple à un système complexe. Par exemple, de nombreux modèles hydrologiques de type Pluie – Débit cherchent à estimer le débit d'une rivière en fonction des précipitations en représentant le bassin versant comme un ou quelques réservoirs alimentés par la pluie qui, à leur tour, alimentent la rivière (Perrin et al., 2003). Ces modèles nécessitent de longues séries de données pour estimer la valeur de leurs paramètres. Cependant, en fonction de l'analogie entre le modèle et ce qu'il décrit, il est parfois possible de donner un sens physique aux valeurs des paramètres.

Finalement, les modèles mécanistiques décrivent un phénomène en modélisant chaque processus ou mécanisme interne au phénomène (Thakur, 1991). Ces modèles permettent l'intégration d'un maximum d'information ou de données. Ils permettent d'extraire beaucoup de résultats. De plus, contrairement aux modèles conceptuels et aux modèles statistiques, de nombreux paramètres des modèles mécanistiques peuvent être mesurés in-situ ou en laboratoire, réduisant la taille des bases de données nécessaires à leur calibration tout en offrant des résultats pertinents à l'extérieur de leur domaine de validation. Ce type de modèle peut être utilisé en parallèle à la prise de mesures sur le terrain en suggérant des mesures mettant en évidence certains processus (Balseiro et al., 2003; Teissier et al., 2008).

Utilité du modèle pour la compréhension d'un système complexe.

Il est également possible d'utiliser les modèles pour tenter d'appréhender des systèmes complexes. Le transfert de contaminants dans une rivière, par exemple, est soumis à de nombreux processus différents. Ainsi, les forts débits générés par une crue permettent le transport de fortes charges de contaminants. À l'inverse, pour un flux de contaminant donné, si les débits diminuent, les concentrations augmentent puisque la rivière possède alors un pouvoir de dilution moindre et observe des temps de séjours plus longs. En parallèle, de nombreux processus physico-chimiques ou biochimiques peuvent atténuer ou amplifier les impacts d'une contamination.

Par exemple, la décomposition d'un contaminant peut être favorisée par une exposition au soleil, que ce soit par photo-dégradation ou par une activité biologique accrue due à la photosynthèse. En parallèle, une sédimentation peut stocker ce contaminant tandis que l'écoulement de l'eau l'entraîne hors du secteur d'intérêt. Comment déterminer quel processus est dominant dans un tel cas? La modélisation permet d'y répondre en intégrant les connaissances de chaque processus provenant d'expériences différentes et indépendantes. Ainsi, un modèle de photo-dégradation peut être couplé à un modèle de biodégradation et tous deux s'intégrer à un modèle de sédimentation et d'écoulement

en rivière. Cet agencement de modèles peut estimer l'importance relative de chaque processus sur une rivière donnée. Certains processus seront alors étiquetés comme dominants tandis que d'autres pourront être négligés.

La classification des processus est parfois complexe à réaliser. Lorsque c'est le cas, il est possible de faire appel à une famille de méthodes numériques appelée l'analyse de sensibilité. Une analyse de sensibilité permet de déterminer quels paramètres ou quelles variables d'entrées ont la plus grande influence sur les sorties d'un modèle et lesquels n'influencent peu ou pas ces sorties de modèle (Saltelli et al., 2006; van Griensven et al., 2006; Faivre et al., 2013). Les analyses de sensibilité consistent à perturber les paramètres ou variables d'entrées, nommés les facteurs, d'un modèle pour évaluer leur importance sur les variables de sorties.

Un dernier rôle de la modélisation consiste à améliorer la compréhension de certains processus lorsque les observations sont rares, coûteuses ou difficiles à obtenir. Dans ces cas, l'intégration de connaissances acquises en d'autres contextes peut permettre de simuler des comportements difficilement observables par ailleurs. De telles simulations peuvent, à leur tour, diriger de futures campagnes de mesures en suggérant des points de mesure intéressants et des fréquences d'échantillonnage appropriées aux phénomènes que l'on souhaite décrire.

Contamination des eaux de surface

De nombreux contaminants peuvent polluer les eaux de surface. En région agricole, les principales contaminations proviennent d'apports importants en éléments biogènes tels que le carbone organique, l'azote et le phosphore (King, 1970; Heathwaite et al., 1996) dus à une fertilisation des champs excessive ou inadéquate. Des concentrations importantes en éléments biogènes peuvent causer une eutrophisation du milieu récepteur (King, 1970; Ryther and Dunstan, 1971; Ameziane et al., 2002; Gilbert et al., 2005; Stringfellow et al., 2009). Le carbone organique constitue également un vecteur de transport de nombreux contaminants tels que les produits phytosanitaires ou les métaux et son transport à l'échelle du bassin versant est bien documenté (Kalbitz et al., 2000; Oeurng et al., 2010). Les produits phytosanitaires (herbicide, insecticide, fongicide, etc.) atteignent également les eaux de surface (Wauchope, 1978; Schwarzenbach and Westall, 1981; Louchart et al., 2001; Boithias et al., 2011; Taghavi et al., 2011).

Différents métaux provenant des pratiques agricoles sont également des contaminants potentiels des rivières. Les plus connus et les mieux documentés sont le cadmium provenant des engrais riches en phosphate et le zinc, utilisé dans l'élevage du bétail (Williams and David, 1976; Nicholson et al., 2003), auxquels il est possible d'ajouter le cuivre utilisé comme fongicide (Delas, 1963; Brun et al., 1998; Xue et al., 2000; El Azzi et al., 2013). Les sols agricoles peuvent accumuler de grands stocks de contaminants (Bur et al., 2009; Redon et al., 2013). Cependant, de mauvaises pratiques culturales peuvent favoriser l'érosion des champs et entraîner une charge importante en sédiment et en polluants associés dans les rivières (Renard et al., 1997).

Les régions urbaines et industrielles peuvent également être des sources importantes de contamination. Ainsi, les eaux usées rejetées, bien que traitées pour réduire leur charge en biogènes, contiennent souvent une charge polluante supérieure au milieu récepteur (Grady Jr et al., 2011). Les régions urbaines émettent également des polluants sous forme diffuse qui atteignent la rivière lors d'épisodes de tempête (Sartor et al., 1974; Sansalone and Buchberger, 1997). Parmi ces polluants, notons les éléments biogènes (azote et phosphore) et de nombreux métaux. Les anciens sites

industriels constituent également des sources parfois très importantes d'ETMs. Le cas du Riou-Mort et sa contribution à la pollution par le cadmium sur la Garonne via le Lot, par exemple, est très bien documenté (Boutier et al., 1989; Schäfer et al., 2002; Audry, Blanc, et al., 2004; Audry, Schäfer, et al., 2004). Les sites miniers constituent également des sources importantes de pollution, que ce soit durant leur exploitation (Liu et al., 2005; Kraus and Wiegand, 2006) ou après leur fermeture (Brunel et al., 2003). Ainsi, les cas de drainage minier acides constituent une source de pollution métallique très bien documentée à travers le monde (Galán et al., 2003; Caruso, 2004; Razo et al., 2004; Akcil and Koldas, 2006; Caruso et al., 2008; Salvarredy-Aranguren et al., 2008; Ning et al., 2011; Nordstrom, 2011). Enfin, les dépôts atmosphériques constituent également une source de contamination du bassin versant pouvant atteindre les eaux de surface par ruissellement (Galloway et al., 1982; Klaminder et al., 2006; Bur et al., 2009). De telles contaminations sont ensuite retrouvées dans les sédiments de rivière (N'guessan et al., 2009).

Le fond géochimique d'un bassin versant est par ailleurs la source de nombreux éléments potentiellement contaminants. Ainsi, selon la nature des roches, les processus d'altération permettent le relargage de nombreux métaux à des concentrations variables (Hans Wedepohl, 1995). Cependant, même s'il ne s'agit pas de pollution d'origine anthropique, les concentrations de certains éléments peuvent dépasser les seuils de toxicité pour l'être humain. Parmi les exemples les mieux documentés, notons la présence d'arsenic dans les eaux souterraines de certaines régions d'Inde et du Bangladesh qui dépasse régulièrement la recommandation de l'OMS de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans les régions les plus affectées (Chowdhury et al., 2000; Järup, 2003).

Les rivières peuvent montrer une résilience à ces pollutions tout comme une capacité auto-épuratrice dans certains cas. Ainsi, de nombreuses études ont démontré la capacité des rivières à consommer les nitrates (Sánchez Pérez et al., 1999; House et al., 2001; Peyrard et al., 2011) ou à stocker le phosphore (Meyer, 1979; Bonvallet Garay et al., 2001; Doyle et al., 2003; Vervier et al., 2009). De façon similaire, de nombreux polluants peuvent migrer de la phase aqueuse à la phase gazeuse. Bien qu'il s'agisse alors d'un transfert de pollution, la capacité de dilution de l'atmosphère est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des milieux aquatiques. D'autres éléments, tels que les éléments traces métalliques, peuvent se propager principalement sous forme particulaire, c'est-à-dire liés aux matières en suspension. Lorsque ces dernières sédimentent (dans une zone lenticule ou en amont d'une retenue ou d'un barrage), les polluants associés se retrouvent piégés dans le sédiment et voient leurs impacts considérablement réduits (Mamoudou, 2008). Cependant, des polluants tels que les métaux ne peuvent pas être dégradés. Ainsi, des événements extérieurs (crue, retrait de barrage, etc.) peuvent remobiliser ces stocks (Brick and Moore, 1996; Ji et al., 2002; Coynel et al., 2007).

Lorsque les processus auto-épurgateurs deviennent insuffisants, de nombreux impacts viennent perturber les écosystèmes aquatiques et les usages anthropiques possibles. L'eutrophisation, soit une augmentation de l'activité biologique due à un apport excessif de nutriments, est une conséquence bien connue des pollutions dues au carbone organique, à l'azote et au phosphore. La bioaccumulation guette également certains écosystèmes. Les polluants bioaccumulables couramment cités incluent le cadmium (Boutier et al., 2000), le mercure (Morel et al., 1998; Watras et al., 1998) et certains contaminants organiques persistants tels que le dichlorodiphényl-trichloroéthane (DDT) et les polychlorobiphényles (PCB) (van der Oost et al., 2003).

Les différentes familles de polluants (biogènes, produits phytosanitaires, ETMs, contaminants organiques, produits pharmaceutiques, etc.) possèdent des propriétés très différentes dans les rivières. Dans le cadre de ces travaux, seuls les éléments traces métalliques ont été abordés. Ces polluants ont des impacts en rivière à partir de très faibles concentrations. De plus, les ETMs, contrairement aux produits phytosanitaires ou aux contaminants organiques, ne se dégradent pas. Ils constituent donc de très bons traceurs des transferts s'effectuant à l'échelle d'une rivière.

Problématique liée aux Éléments Traces Métalliques

Les rivières constituent un chemin préférentiel et intégrateur des éléments dissous et particulaires depuis le bassin versant jusqu'à l'océan. Les flux d'ETMs peuvent donc y être très importants. De plus, les grandes rivières constituent des sources d'eau brute privilégiées pour de nombreuses villes installées sur leurs berges. Cependant, une eau contaminée aux ETMs peut avoir des impacts sanitaires majeurs (Järup, 2003). Ainsi, dans le but d'offrir une eau potable de qualité, la concentration maximale autorisée de nombreux ETMs dans les eaux brutes (avant traitement de potabilisation) est réglementée en France (Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001). De même, l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) recommande de garder les concentrations d'ETMs dans l'eau potable sous certains seuils (World Health Organization, 2011). Ces limites sont exprimées au Tableau 1.

Tableau 1 : Concentration en éléments traces métalliques maximales acceptées pour une eau brute servant à la production d'eau potable et concentration maximale recommandée par l'OMS pour une eau potable.

	Décret n° 2001-1220	Recommandations de l'OMS
Zinc	5 mg.l ⁻¹	Aucune recommandation
Baryum	1 mg.l ⁻¹	700 µg.l ⁻¹
Arsenic	100 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹
Cadmium	5 µg.l ⁻¹	3 µg.l ⁻¹
Chrome	50 µg.l ⁻¹	50 µg.l ⁻¹
Mercure	1 µg.l ⁻¹	6 µg.l ⁻¹
Plomb	50 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹
Sélénium	10 µg.l ⁻¹	40 µg.l ⁻¹
Cuivre	Aucune limite	2000 µg.l ⁻¹

En plus des problèmes sanitaires, l'écosystème peut subir une pression forte due aux ETMs. C'est pour y remédier qu'a été développée la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) à l'échelle européenne. Cette directive vise à prévenir et réduire la pollution de l'eau. Par exemple, la DCE propose d'éliminer les rejets de toutes les Substances Dangereuses Prioritaires (SDP) d'ici 2021. Parmi ces SDP, il faut noter la présence du cadmium, du mercure, du plomb et du nickel, de même que tous leurs composés (EC, 2000). De nombreux autres ETMs sont jugés problématiques, mais puisqu'ils présentent une toxicité moindre, ils ne sont pas inclus à la liste des SDP.

Les pressions anthropiques peuvent avoir des impacts importants tant sur les écosystèmes que sur les utilisations sociales des eaux de surface. Dans ce contexte, l'utilisation de modèles mathématiques adaptés peut permettre de poser un diagnostic sur l'état de ces pressions et évaluer les impacts de différents scénarios de remédiations.

Présentation de la thèse

Cette thèse présente différentes approches de modélisation permettant de simuler le transport des éléments traces métalliques en rivière.

Le chapitre 1 présente une revue de littérature sur les approches de modélisations actuellement employées pour simuler le transport des ETMs. Cette revue de littérature permet ensuite de mettre en évidence certains verrous scientifiques et de définir les objectifs de cette thèse.

Le chapitre 2 décrit les choix de modélisation employés pour chaque processus modélisé. Les modèles couplés sont détaillés, ainsi que les techniques de couplage mises en place. L'analyse de sensibilité utilisée dans ces travaux y est également présentée, ainsi que les outils numériques développés pour réaliser tous les calculs. Finalement, le cas d'étude utilisé tout au long de ces travaux, le fleuve Garonne dans son cours moyen, est décrit.

Le chapitre 3 détaille les premiers résultats de modélisation d'un modèle mécanistique distribué de transport d'ETMs utilisant un modèle simple de sorption – désorption. Ces résultats montrent l'influence de la variation spatiale des concentrations en ETMs en conditions hydrologiques stables (débits d'entrée et apports en ETMs et MES constants). Deux ETMs, l'arsenic et le plomb, sont simulés en deux conditions hydrologiques contrastées : une crue et un étiage.

Le chapitre 4 présente la mise en place du couplage de trois modèles pour représenter le transport des ETMs : le modèle hydrodynamique MOHID, le modèle de stockage transitoire OTIS de même que le modèle de spéciation chimique WHAM. Ce modèle couplé dynamique permet ensuite la simulation du transport de deux ETMs, soit le plomb et le cuivre, pendant une année entière.

Le chapitre 5 étudie la complexité du modèle développé au chapitre 4 et identifie les paramètres et variables d'entrées (les facteurs) les plus importants à l'aide d'une étude de sensibilité. Cette étude permet d'une part d'identifier les facteurs les plus sensibles, et d'autre part, les facteurs altérant marginalement les sorties de simulation.

Finalement, un résumé des principaux résultats et une conclusion générale de ces travaux sont proposées ainsi que des perspectives de recherche futures.

1 Contexte scientifique

Ce chapitre présente une revue de littérature sur les approches de modélisations actuellement employées pour simuler le transport des ETMs. Cette revue de littérature permet ensuite de mettre en évidence certains verrous scientifiques et de définir les objectifs de cette thèse.

1.1 Dynamique des contaminants en rivière

Une rivière transporte bien plus que de l'eau. Ainsi, si à l'échelle planétaire, les rivières transportent plus de 37000 km³ d'eau par année (Baumgartner et al., 1975), Meybeck (1982) a estimé les flux de nutriments totaux annuels (dissous et particulaires) du carbone à 946 teragrammes (10¹² g), d'azote à 36 teragrammes et de phosphore à 21 teragrammes. Les flux de métaux ont été estimés par Martin et Meybeck (1979), qui ont démontré que pour des éléments comme le plomb, le cuivre ou le zinc, la seule altération des continents ne pouvait expliquer au maximum que 40% des flux, le reste étant dû aux activités humaines.

Les deux principaux processus transportant les matières en suspension (dissoutes ou particulaires) en rivière sont l'advection et la dispersion. L'advection correspond au transport d'une quantité dans un champ de force. Dans le cadre d'une rivière, ce champ de force est la vitesse de l'eau. Ainsi tout élément transporté dans la direction et à la vitesse de l'eau est transporté par advection. La dispersion inclut les processus de mélange tels que la diffusion moléculaire exprimée par la loi de Fick et la dispersion par convection (Chow et al., 1988). Ces processus sont décrits mathématiquement par l'équation générale du transport [1].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla C) - \nabla \cdot (\vec{v}C) + R + S - P \quad [1]$$

Où :

- C Concentration de l'élément
- t temps
- D Coefficient de dispersion
- \vec{v} vitesse moyenne
- R Terme de réaction dans la colonne d'eau
- S Terme de source
- P Terme des puits

L'équation [1] peut être appliquée directement sur un modèle de rivière. La vitesse moyenne de l'écoulement doit dès lors être calculée par un modèle hydraulique. Les termes de réaction, source et puits permettent d'inclure les processus ayant lieu dans la colonne d'eau. Le terme de réaction inclut la transformation d'un élément en un autre (ex : les nitrates NO₃ se transformant en azote N₂, ou encore un métal dissous passant dans la phase particulaire). Les termes de source et puits intègrent les échanges entre la rivière et l'extérieur, par exemple l'atmosphère, la zone hyporhéique ou le sédiment.

En milieux naturels, les éléments en suspension ne sont pas soumis qu'aux processus d'advection et de dispersion. En effet, ces derniers permettent de décrire avec une bonne précision les écoulements dans des conduites régulières et peu turbulentes ou des rivières à fond imperméable (Bencala and Walters, 1983). Or, les rivières présentant des morphologies complexes peuvent être soumises à des processus hydrauliques modifiant le transport des éléments dissous et particulaires en suspension (voir Figure 1). Ainsi, de nombreuses recherches ont mis en évidence des zones de stockage d'eau lors de successions de radiers (secteurs de rivière à pente et vitesse d'écoulement importante) et de mouilles (secteurs à pente et vitesse d'écoulement faibles et à plus grande profondeur) (Bencala and Walters, 1983; Runkel et al., 1999; Haggerty et al., 2002; Gooseff et al., 2003; Deng and Jung, 2009).

Lorsqu'un traceur est injecté dans une rivière montrant cette configuration, le traceur ne s'écoule plus à la vitesse de la masse d'eau, mais à une vitesse inférieure. Un processus de stockage transitoire a donc été mis en évidence. Ce stockage peut avoir lieu dans les zones de mouilles ou encore dans la zone hyporhéique (Datry et al., 2008; Cardenas, 2009). La morphologie de la rivière a également été identifiée comme le processus clé dans la rétention du phosphore dans la rivière Garonne (Bonvallet Garay et al., 2001). Les éléments très solubles comme le carbone organique dissous et les nitrates peuvent également entrer dans les zones ripariennes et y être consommés (Sánchez Pérez et al., 1999; Peyrard et al., 2011). Une succession de méandres peut également voir apparaître des zones de mélange entre les eaux de rivière et de nappe alluviale. Ces zones peuvent être très dynamiques au niveau de l'épuration et du traitement des nitrates (Peyrard et al., 2008).

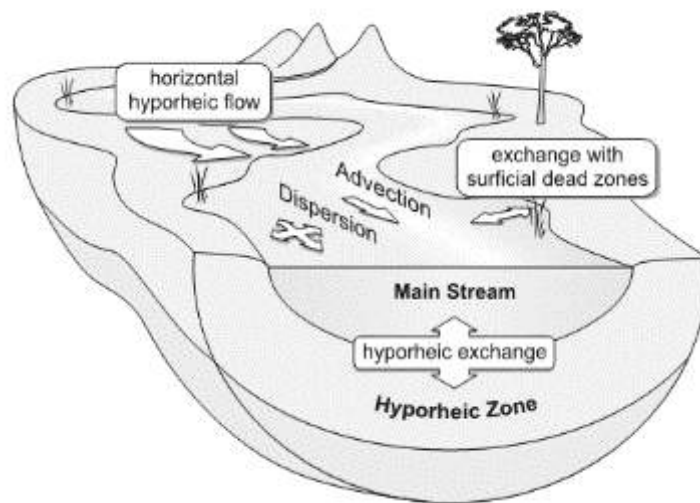


Figure 1 : Illustration des processus de transport actifs en rivière. Le processus dominant est l'advection des éléments en suspension. Cependant, les échanges entre le courant principal et les différents compartiments (zone hyporhéique et zones mortes superficielles) peuvent altérer la dynamique du transport. Tiré de Marion et al. (2008)

Le transport de matière particulaire, soumis aux processus d'érosion – sédimentation, est également conditionné par la morphologie d'une rivière. En effet, la sédimentation est généralement décrite par la vitesse verticale d'une particule nommée sa vitesse de chute. Cette vitesse est calculée par la loi de Stokes [2] (Chow et al., 1988).

$$v = \frac{2r^2 g \Delta\rho}{9\mu} \quad [2]$$

Où :

- v Vitesse de sédimentation (m.s^{-1})
- r Rayon de la particule (m)
- g Accélération gravitationnelle (m.s^{-2})
- $\Delta\rho$ Différence de masse volumique entre la particule et l'eau (kg.m^{-3})
- μ Viscosité dynamique de l'eau (Pa.s)

Lorsque la vitesse de chute est très faible, elle peut être compensée totalement par la turbulence de la rivière, ce qui empêche sa sédimentation.

L'érosion d'un matériau dépend de sa nature et de l'énergie appliquée pour en décrocher des éléments. Il est bien accepté dans la littérature que la meilleure mesure de l'énergie nécessaire est la contrainte de cisaillement appliquée à la surface du matériau. Ainsi, de nombreux protocoles existent pour estimer le seuil à partir duquel l'érosion se met en marche (Fernandez Luque and Van Beek, 1976; Hanson and Simon, 2001; Léonard and Richard, 2004). La contrainte de cisaillement en rivière est calculée par l'équation [3].

$$\tau = \rho \times g \times \frac{U^2}{K_S^2 R_h^3} \quad [3]$$

Où :

- τ Contrainte de cisaillement (Pa)
- ρ masse volumique de l'eau (kg.m⁻³)
- g Accélération gravitationnelle (m.s⁻²)
- U Vitesse de l'eau (m.s⁻¹)
- K_S Coefficient de Strickler (adimensionnel)
- R_h Rayon hydraulique (m)

La contrainte de cisaillement dépend du carré de la vitesse de l'eau et cette vitesse est directement liée à la morphologie de la rivière. Ainsi, le processus d'érosion – sédimentation est conditionné par la morphologie.

1.2 Éléments traces métalliques

Les ETMs en rivière sont soumis à différents processus pouvant altérer significativement leur transport. Plusieurs processus physiques et physico-chimiques ont été abondamment étudiés et les observations résultantes ont permis la mise en place de différents modèles.

1.2.1 Transport des ETMs en rivière

Si les nutriments et les MES sont mesurés de façon routinière et souvent en continu, les métaux et spécialement les éléments traces métalliques ne sont pas mesurés avec autant de précision ni à si haute résolution temporelle. Ces flux doivent être estimés sur la base des concentrations dissoutes (en µg.l⁻¹) et particulaires (en µg.g⁻¹) des ETMs et des flux de MES. Les flux d'ETMs sont donc habituellement calculés ponctuellement sur des rivières spécifiques et sur des séries de données relativement courtes telles qu'une crue (Abdel-Moati, 1990; Thévenot et al., 2007; Strady et al., 2009; Lancelot et al., 2011; John et al., 2012; El Azzi et al., 2013). De longues séries temporelles de concentration d'ETMs existent également. Cependant, la résolution temporelle est alors beaucoup plus faible, soit hebdomadaire (Aubert et al., soumis) ou encore mensuelle (Lancelot et al., 2011).

Compartiments

Les ETMs présents dans les eaux de surface ne le sont pas sous une forme unique. Ils peuvent se lier à de nombreuses molécules et/ou particules et voient leurs propriétés affectées en conséquence. Les flux d'ETMs sont habituellement calculés sur la base de leurs composantes dissoute et particulaire. La séparation de ces phases d'un ETM est normalement exprimée sur la base de son K_d, soit le ratio de la concentration de l'ETM dans la fraction particulaire sur la concentration d'ETM en solution [4].

$$Kd = \frac{C_{particulaire} \left[\frac{mg}{kg} \right]}{C_{dissous} \left[\frac{mg}{L} \right]} = \left[\frac{L}{kg} \right] \quad [4]$$

Les unités du Kd sont très importantes. En effet, exprimer la concentration en ETM dans la phase particulaire en mg d'ETM par kg de matériau permet d'exprimer un ratio de séparation indépendamment de la concentration en MES.

Allison et Allison (2005) ont compilé plusieurs centaines d'études recensant des valeurs de Kd mesurés dans l'eau, les sédiments et dans les sols pour de nombreux ETMs. Les valeurs recensées pour un même élément peuvent varier de un à quatre ordres de grandeur. Par exemple, le log(Kd) de l'arsenic dans l'eau peut varier entre 2 et 6 log(L/kg). L'utilisation d'une échelle logarithmique (en base 10) signifie que la phase particulaire d'une eau donnée peut adsorber 10 000 fois plus d'arsenic qu'une autre. Le coefficient de séparation est donc loin d'être constant.

Le Kd d'un élément n'est qu'une représentation numérique d'un ensemble de facteurs et processus menant à une fixation de cet élément dans la phase dissoute ou particulaire. Les facteurs les plus couramment identifiés incluent le pH de la solution (Dwane and Tipping, 1998; Christensen and Christensen, 2000), la nature de la phase particulaire (Tessier et al., 1979; Dzombak and Morel, 1990), la nature et la concentration en carbone organique dissous et particulaire (Eyrolle et al., 1996; Shafer et al., 1997; Christensen et al., 1999) ou encore la concentration en élément à adsorber. Chacun de ces facteurs peut faire varier le Kd mesuré d'un élément donné de quelques ordres de grandeur.

Cependant, certaines études ont estimé les flux sur la base de la seule composante particulaire (Coynel et al., 2007). Cette approximation est valide lorsque la charge en MES est très élevée (en période de crue, par exemple) et que la concentration en ETM dissous est négligeable par rapport à la concentration en ETM particulaire.

ETM dans la phase dissoute

La notion de phase dissoute varie selon les études. Ainsi, elle est généralement définie par un critère de filtration où le filtrat récupéré après filtration constitue la phase dissoute tandis que la matière récupérée par le filtre constitue la phase particulaire. Dans les études les plus anciennes, les filtres le plus couramment utilisés ont une taille des pores de 0,45 µm (Warren and Zimmerman, 1994; Zhang et al., 1994; Dai and Martin, 1995; Shafer et al., 1997; Kang et al., 2010), mais plus récemment en raison de la mise en évidence de l'importance des phases colloïdales, la coupure à 0,22 µm tend à se généraliser (Aubert et al., soumis; Olivie-Lauquet et al., 2001; Brunel et al., 2003; Salvarredy-Aranguren et al., 2008; Strady et al., 2009; Gandois et al., 2010). Une autre méthode de récupération de la phase particulaire consiste à centrifuger de grands volumes d'eau (Schäfer and Blanc, 2002; Audry, Schäfer, et al., 2004) tandis qu'une séparation en trois phases (particulaire, colloïdale et dissoute) peut également être réalisée (Dai et al., 1995; Eyrolle et al., 1996; Guéguen and Dominik, 2003; Pokrovsky et al., 2012). Cependant, les critères de filtrations sont alors beaucoup plus variables.

Le choix d'un critère de séparation des phases influence la forme des ETMs qui sont observés. Ainsi, l'effet toxicologique des ETMs dépend de leur spéciation (Allen and Hansen, 1996; Balistriero and Mebane, 2014) et spécifiquement de la concentration en ion libre. À l'inverse, la séparation de la phase dissoute en sous-phases « dissoute vraie » et colloïdale n'affecte pas le transport des ETMs puisqu'elles sont soumises aux mêmes phénomènes de transport physique.

ETMs dans la phase particulaire

Les MES composant la phase particulaire peuvent transporter des flux très importants d'ETMs. La concentration d'ETMs dans les MES dépend bien sûr de la contamination du milieu, mais également de la nature de la matière solide et de la nature du lien entre l'ETM et la particule.

Dans le cadre du transport des ETMs, les MES sont définies par leur capacité à adsorber (phénomène de surface) ou absorber (phénomène de volume, de complexation) les ETMs. Les liens entre ETMs et MES sont décrits par les méthodes dites d'extraction séquentielle où un échantillon de MES est soumis à des traitements chimiques successifs permettant d'extraire les ETMs associés à différentes fractions (Tessier et al., 1979; Gibson and Farmer, 1986; Li et al., 1995; Leleyter and Probst, 1999; Shiwatana et al., 2001). Ainsi, Tessier et al. (1979) proposent de diviser les ETMs des MES en cinq fractions triées en ordre croissant selon la difficulté d'extraction :

1. Fraction échangeable
2. Fraction liée aux carbonates
3. Fraction liée aux oxydes de fer et manganèse
4. Fraction liée à la matière organique
5. Fraction résiduelle

Leleyter et Probst (1999) suggèrent plutôt d'utiliser sept fractions pour mieux décrire la répartition des ETMs :

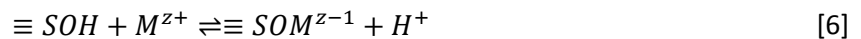
1. Fraction soluble dans l'eau
2. Fraction échangeable
3. Fraction liée aux carbonates
4. Fraction liée aux oxydes de manganèse
5. Fraction liée aux oxydes de fer amorphe
6. Fraction liée aux oxydes de fer cristallin
7. Fraction liée à la matière organique

Enfin, Salvarredy-Aranguren et al (2008) ont proposé d'ajouter une huitième étape pour estimer la fraction des ETMs liés aux sulfures dans un contexte de contamination d'origine minière.

Le choix du protocole dépend des MES analysées et de l'usage voulu des résultats. Ainsi, les travaux s'intéressant à la bioaccessibilité ou à la toxicité de certains métaux se focalisent davantage sur les premières fractions puisque les fractions fortement liées aux MES peuvent difficilement être mobilisées par les organismes et peuvent donc être considérées comme moins directement influentes. La mobilité d'un ETM peut donc être évaluée par sa fraction porteuse.

Drever (1997) divise les processus d'adsorption en trois catégories : l'adsorption physique due aux forces de van der Waals, l'adsorption électrostatique qui voit les ions attirés sur une surface de charge opposée et l'adsorption chimique où un lien chimique fort existe entre l'ETM et la particule. En pratique, l'adsorption physique est généralement négligée compte-tenu de sa faible importance vis-à-vis de l'adsorption électrostatique et chimique. L'adsorption électrostatique a lieu avec toute surface chargée. Elle est notamment utilisée pour décrire le comportement des argiles à l'aide du concept de Capacité d'Échange Cationique (CEC). La CEC mesure la quantité de cation nécessaire pour neutraliser la charge de surface d'un matériau et est exprimée en $\text{cmol}(+).\text{kg}^{-1}$ (centimole de charge positive par

kilogramme). La CEC des argiles peut varier de quelques $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les kaolinites à plus de 150 $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ pour les smectites et les vermiculites (Drever, 1997). La CEC des argiles en rivière dépend donc de la nature de ces argiles qui dépend du bassin versant les ayant générées (Probst, 1983). Finalement, l'adsorption chimique est un processus important relié aux oxydes métalliques et aux composés organiques. La présence de groupes hydroxyles à la surface des oxydes métalliques permet d'écrire les réactions d'équilibre chimique [5] et [6].



Où :

- $\equiv \text{SOH}$ Groupe hydroxyle
- $\equiv \text{SOM}^{z-1}$ Liaison chimique entre l'ion métallique et le groupe hydroxyle
- M^{z+} Ion métallique
- H^+ Proton (ion hydrogène)

Des réactions similaires se produisent sur la matière organique. Cependant, plutôt que des groupements hydroxyles, la matière organique propose des groupements carboxyles et phénoliques. De plus, à l'équilibre, la charge des oxydes métalliques et de la matière organique peut être positive, nulle ou négative en fonction de l'équilibre atteint. Ainsi, ces matériaux peuvent présenter une CEC permettant une adsorption additionnelle (Tipping, 1994).

Processus affectant le transport

L'équilibre entre les phases dissoute et particulaire d'un ETM est influencé par la physico-chimie de l'eau et par la nature des matières en suspension. Ainsi, une variation de la physico-chimie ou de la nature des MES entraîne un rééquilibrage des phases de l'ETM et donc une perturbation du transport global de cet ETM.

Influence de la physico-chimie de l'eau

La physico-chimie inclut les propriétés de l'eau telles que sa composition chimique, son pH ou encore sa température. Ces propriétés peuvent affecter la forme des éléments en suspension. Par exemple, les changements de salinité observés dans les estuaires entraînent une mise en solution de cadmium lorsque la salinité augmente (Boutier et al., 1993, 2000; Chiffolleau et al., 1994). Les changements de pH peuvent avoir diverses origines : pollution due à un drainage minier acide (DMA) (Akcil and Koldas, 2006; Nordstrom, 2011), à une activité photosynthétique importante (Wright and Mills, 1967) ou encore aux conditions hydrologiques (Semhi, 1996). Ces variations de pH permettent dans tous ces cas d'observer une variation des Kd des ETMs (Aubert et al., soumis; Brick and Moore, 1996; Cao et al., 2006). Aubert et al. (soumis) ont, par exemple, observé des variations de plus d'une unité de $\log(\text{Kd})$ sur plusieurs ETMs (Cu, As, Pb, Co, Ni) dans la Garonne amont. Une rivière soumise à la pollution d'un DMA peut observer une précipitation du fer dans son cours tandis que ses conditions chimiques se stabilisent. Les oxydes de fer précipités forment un excellent adsorbant pour certains ETMs et peuvent se déposer, réduisant d'autant leur concentration (Runkel et al., 1999; Nordstrom, 2011). La température peut être corrélée à une variation journalière de concentration en zinc dissous (Nimick et al., 2003). Cependant, si elle peut modifier les équilibres thermodynamiques dans l'eau (Tipping, 1994), ses principaux effets se font sentir sur la biologie qui, à son tour, modifie des facteurs tels que le pH.

Finalement, la physico-chimie des matières en suspension est également un paramètre clé dans le transport des ETMs et est abordée à la section suivante.

Influence des matières en suspension

Les ETMs peuvent se fixer aux MES par absorption, un processus de volume, ou par adsorption, un processus de surface. Dans le premier cas, la concentration en ETMs est influencée par la génération de la particule. S'il s'agit d'érosion, la concentration dans la particule est égale à la concentration dans le matériau érodé. La précipitation de carbonates ou d'oxydes de fer ou de manganèse est également un processus de formation de MES (Drever, 1997; Lofts and Tipping, 2000; Nimick et al., 2003). Si cette précipitation a lieu en présence d'ETMs, ces derniers peuvent être absorbés aux MES nouvellement créées. Lofts et Tipping (2000) estiment que les particules précipitées en rivière sont de très petite taille, ce qui les range davantage dans la catégorie des colloïdes que dans la catégorie des MES. Cependant, selon Drever (1997), les oxydes métalliques peuvent également précipiter sur les grains de silicates et d'autres oxydes minéraux, les rendant apte à sédimenter.

L'adsorption est un processus de surface. Ce processus est donc d'autant plus important que la surface totale des MES est importante. La notion de surface spécifique vient quantifier la surface totale de particules très fines et est exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. En posant l'hypothèse que les particules sont sphériques, la surface spécifique d'un gramme de particule est donnée par l'équation [7].

$$SS = \frac{3}{\rho r} \quad [7]$$

Où :

- SS Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}$)
- ρ masse volumique du matériau ($\text{g}.\text{m}^{-3}$)
- r rayon de la particule (m)

Selon l'équation [7], diminuer de moitié le rayon des particules revient donc à doubler la surface spécifique. La surface spécifique d'un sable de masse volumique moyenne de $2700 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$ et de rayon moyen de 1 mm est donc de $0,001 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La surface d'une argile de même masse volumique, mais de rayon de 1 μm est de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'adsorption des ETMs a donc lieu préférentiellement sur les particules les plus fines puisqu'un gramme d'argile peut avoir une surface totale mille fois supérieure à un gramme de sable. La surface spécifique des oxydes de fer et de manganèse peut atteindre les $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Drever, 1997).

Plusieurs sources de MES peuvent alimenter une rivière donnée. Les propriétés de ces MES dépendront ensuite de leur source. De plus, la caractérisation des MES est intimement liée au bassin versant puisque l'érosion du bassin versant constitue la première source de MES. Ainsi, Veyssy et al. (1998) ont pu conclure que le contenu en carbone organique particulaire (COP) des MES lorsque leur concentration est maximale est similaire à celui des sols du bassin versant, posant du coup l'hypothèse que les MES en rivière proviennent essentiellement de l'érosion des sols. De nombreux liens ont également été faits entre la composition des MES et la composition des sols du bassin versant sur la Garonne (Probst, 1983; Probst and Bazerbachi, 1986; Semhi, 1996).

À l'étiage, cependant, très peu de MES sont générées par érosion du bassin versant. Ces dernières doivent donc avoir une autre provenance. Les très fortes concentrations en COP observées sur de

nombreuses rivières à l'étiage (Meybeck, 1982; Veyssy et al., 1996; Boithias et al., 2014) ne s'expliquent pas par une contribution du bassin versant, mais par une production autochtone de biomasse. Le détachement de biofilm, la production de phytoplancton ou la croissance de macrophytes peuvent ainsi venir enrichir la charge en MES sur certains secteurs d'un cours d'eau, notamment au cours des périodes d'étiage (Garnier et al., 1995; Boulêtreau et al., 2006).

La matière organique est connue pour être un puissant adsorbant pour les métaux (Tessier et al., 1979; Christensen et al., 1999; Leleyter and Probst, 1999; Christensen and Christensen, 2000; Weng et al., 2002). Cependant, Drever (1997) souligne la très grande complexité des molécules organiques présentes dans les eaux naturelles. Cette complexité ne peut être observée directement à l'heure actuelle et doit donc être simplifiée, d'où l'idée de Tipping (1994) de conceptualiser tous les composés organiques sous la forme de sphères possédant un nombre fini de ligands chimiques sur lesquels peuvent se lier les métaux. Ce concept est à la base du modèle WHAM utilisé dans le cadre de ces travaux.

Cette grande variabilité dans la provenance des MES explique le développement des techniques d'extraction séquentielles. Et selon la force de la liaison entre un ETM et une particule en suspension donnée, les processus d'érosion et de sédimentation joueront un rôle plus ou moins grand dans leur transport.

Stratégies de mesure

Avant d'envisager la modélisation d'un processus, il est essentiel de posséder des données. De plus, mesurer les ETMs en rivière requiert une logistique importante et un accès à des laboratoires de pointe. De ce fait, le nombre de prélèvements est généralement limité. Pour obtenir un maximum d'information à l'aide d'un minimum de mesures, différentes stratégies sont employées. Par exemple, le sédiment des rivières peut être vu comme un intégrateur de la phase particulière à laquelle a été soumise la rivière. Son analyse permet donc d'estimer les contaminations du bassin versant et la possible remobilisation des métaux par l'érosion (Ip et al., 2007; N'guessan et al., 2009; Strady et al., 2011).

Les séries temporelles permettent de décrire l'évolution des concentrations. En pratique, deux approches sont utilisées, soit la description fine d'un événement hydrologique précis (Ji et al., 2002; Blake et al., 2003; Coynel et al., 2007), soit des prélèvements espacés (hebdomadaire ou mensuel) sur de longues durées (Aubert et al., soumis; Brick and Moore, 1996; Audry, Blanc, et al., 2004). Cette dernière méthode permet d'extraire des corrélations entre les différents paramètres physico-chimiques et concentrations en métal. Elle ne permet pas, cependant, une représentation fidèle du signal, selon le théorème d'échantillonnage de Nyquist-Shannon¹ (Shannon, 1949). Coynel et al. (2004) suggère d'ailleurs des fréquences d'échantillonnage adaptées à différents bassins versants.

Finalement, une troisième approche d'échantillonnage consiste à mesurer l'évolution spatiale des concentrations en ETMs en condition hydrologique stable (Lindenschmidt et al., 2005), en crue (Ji et al., 2002) ou encore en conditions hydrologiques contrastées (Davide et al., 2003; Sánchez-Pérez et al., 2006). Bien que moins fréquente que la construction de séries temporelles, cette approche permet de

¹ Le théorème de Nyquist-Shannon indique que la fréquence d'échantillonnage doit être au moins le double de la période du signal à échantillonner. Ainsi, un cycle crue – étiage de deux jours doit être échantillonné à chaque jour pour bien représenter le signal.

mettre en évidence les influences morphologiques, les sources de contaminants localisées et, lorsque plusieurs campagnes sont réalisées, l'influence de l'hydrologie.

1.2.2 Modélisation des ETMs en rivière

Cette section aborde la modélisation du transport des ETMs en fonction de l'indépendance des processus. Tout d'abord, les modèles hydrauliques existant sont présentés. Ensuite, les modèles de transport d'élément dissous et particulaire en suspension. Puis, les modèles d'érosion et sédimentation sont décrits avant de discuter des modèles de sorption et désorption spécifiques aux ETMs. Dans cet ordre, chaque nouveau processus dépend de tous les processus décrits précédemment et est indépendant des processus qui le suivent (voir Figure 2).

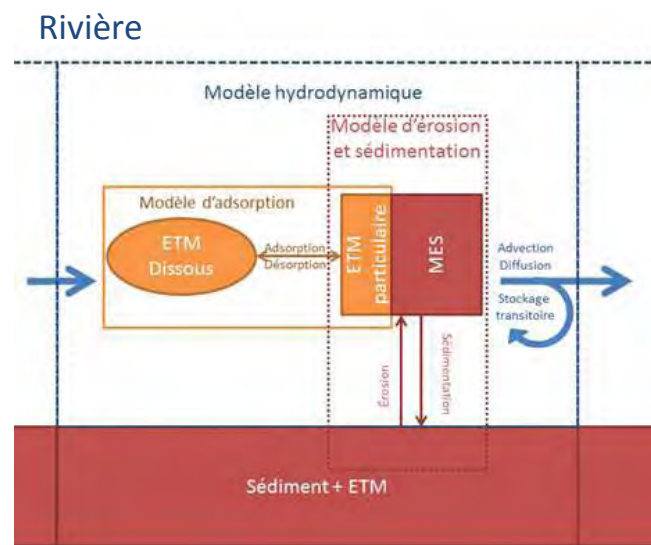


Figure 2 : Représentation schématique des différents processus modélisés.

Modélisation hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique permet de connaître le débit, la section mouillée et la vitesse d'écoulement en tout point de la rivière, ou deux d'entre elles puisque ces variables sont liées par la relation [8].

$$V = \frac{Q}{A} \quad [8]$$

Où :

- V Vitesse d'écoulement ($m \cdot s^{-1}$)
- Q Débit ($m^3 \cdot s^{-1}$)
- A Aire de la section de l'écoulement (m^2)

Deux équations couramment utilisées pour calculer la vitesse d'écoulement moyenne dans un cours d'eau sont les équations de Manning [9] et de Chézy [10].

$$V = \frac{R^{\frac{2}{3}} S^{\frac{1}{2}}}{n} \quad [9]$$

$$V = C\sqrt{Ri} \quad [10]$$

Où :

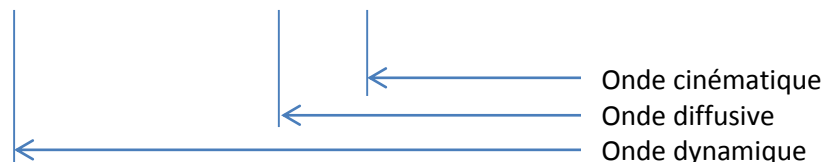
- V Vitesse d'écoulement ($m.s^{-1}$)
- R Rayon hydraulique (m)
- S_f Friction due à la pente ($m.m^{-1}$)
- n Coefficient de Manning ($s.m^{-1/3}$)
- C Coefficient de Chézy ($m^{1/2}.s^{-1}$)
- i Pente du lit de la rivière

Le rayon hydraulique est calculé en divisant l'aire de la section par le périmètre mouillé de la rivière. Pour une rivière peu profonde et large, le rayon hydraulique tend vers la profondeur moyenne de la rivière. Les coefficients de Manning ou de Chézy dépendent du frottement et de la géométrie du cours d'eau. Chow et al. (1988) suggèrent différentes valeurs de n en fonction de la morphologie du cours d'eau. Ces équations empiriques ne sont que deux relations non-linéaires entre la hauteur d'eau (estimée par le rayon hydraulique) et la vitesse. Cependant, la vitesse observée à une hauteur donnée sera différente si la rivière est en crue ou en décrue. Ces équations ne permettent donc pas de décrire avec précision les variations de débit d'une rivière dynamique (Chow et al., 1988). Les équations de St-Venant permettent de contourner cette difficulté.

Ces équations sont composées de l'équation de continuité [11] et l'équation de quantité de mouvement [12]. Ces équations sont des équations aux dérivées partielles (ÉDP). De ce fait, leur résolution requiert une discrétisation de la rivière et l'utilisation de méthodes numériques avancées telles que la méthode de Crank-Nicolson (Press, 2007). C'est pourquoi trois simplifications des équations de St-Venant sont couramment utilisées.

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \quad [11]$$

$$\frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) + g \frac{\partial y}{\partial x} - g(S_0 - S_f) = 0 \quad [12]$$



Ces simplifications successives ne permettent cependant pas de reproduire tous les mouvements d'eau. Ainsi, l'onde cinématique assume que le débit est uniforme (ses dérivées par rapport au temps et à l'espace sont nulles). L'onde diffusive estime que les forces d'inertie sont négligeables par rapport aux forces de gravité, de friction et de pression. Finalement, seule l'onde dynamique permet de simuler des débits très variables comme le passage d'une crue importante (Chow et al., 1988). Historiquement, des considérations pratiques de temps de calculs étaient invoquées pour simplifier les équations de St-Venant. Avec la puissance de calcul disponible actuellement, le calcul des variables hydrauliques est relégué à un calcul de routine et les processus ajoutés à la rivière tels que la chimie de l'eau accaparent

la majorité du temps de calcul. Les équations [11] et [12] sont exprimées en une dimension bien qu'il soit possible de les exprimer également en 2 dimensions.

Si les équations de St-Venant sont relativement simples, leur implémentation reste complexe puisqu'il est nécessaire de représenter mathématiquement la rivière, d'appliquer les équations de St-Venant à cette représentation puis d'y coupler une méthode de résolution d'équations différentielles partielles. De plus, la description de la rivière peut prendre plusieurs formes, selon l'information disponible (profils latéraux, méandres, obstacles hydrauliques tels que ponts, barrages, seuils, etc.). Développer un environnement de modélisation se révèle donc long et complexe. C'est pourquoi l'utilisation d'un environnement de modélisation ouvert permettant à minima la modélisation des écoulements, du transport d'éléments en suspension et, idéalement, la modélisation de processus biologiques et chimiques se révèle nécessaire.

Il existe différents environnements de modélisation répondant à ces critères tel que HEC-RAS (Brunner, 2010), WASP (Ambrose et al., 1993), MOHID River Network (Trancoso et al., 2009) ou encore CE-QUAL (Cole and Wells, 2008). Le choix d'un code plutôt qu'un autre dépendra de l'expérience de l'utilisateur ou des ressources internes disponibles. De plus, si ces environnements de modélisation sont libres, il arrive que les interfaces graphiques nécessaires à la construction du modèle soient payantes.

Modélisation du transport en suspension (dissous et particulaire)

Le transport des espèces en suspension peut être représenté par différentes équations.

Transport par bilan de masse

Le modèle SWAT (Neitsch et al., 2009) propose l'implémentation la plus simple d'un modèle de transport par bilan de masse dans un segment de rivière avec l'équation [13].

$$F_{\text{sortant}} = Q_{\text{sortant}} \times \frac{M_{\text{interne}}}{V_{\text{interne}}} \quad [13]$$

Où :

- F_{sortant} Flux de l'espèce exportée à l'aval (mg.s^{-1})
- Q_{sortant} Débit sortant de la section de rivière ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
- M_{interne} Masse de l'élément dans la section de rivière (mg)
- V_{interne} Volume d'eau dans la section de rivière (m^3)

L'équation [13] est appliquée à chaque section de rivière et un élément en suspension donné ne peut que descendre la rivière puisqu'aucune contribution n'est envoyée à l'amont. Cette équation permet une représentation très simplifiée des transports de matière en rivière et la dispersion. Il s'agit donc d'un modèle de réservoirs en série où chaque segment de rivière correspond à un réservoir. L'inconvénient d'une telle approche est que la dispersion est dès lors contrôlée par le nombre de segments de rivière du modèle (une rivière composée d'un seul réservoir aura une réponse très différente d'une rivière composée de dizaines de segments). Cet inconvénient signifie qu'il peut être très difficile de modéliser la dispersion observée lors d'un test au traceur, par exemple.

Transport par advection – dispersion

L'équation d'advection – dispersion offre une solution stable du transport des éléments en suspension et une dispersion modélisée explicitement. L'équation [14] représente la variation de la concentration d'un élément en solution dans le temps et en tout point de la rivière (en une dimension).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left\langle AD \frac{\partial C}{\partial x} \right\rangle \quad [14]$$

Où :

- C Concentration de l'espèce en suspension (mg.l^{-1})
- t Temps (s)
- x Abscisse curviligne (m)
- Q Débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
- A Aire de la section de la rivière (m^2)
- D Paramètre de dispersion ($\text{m}.\text{s}^{-2}$)

L'équation [14] permet de séparer les termes d'advection et de dispersion comme suit :

- $-\frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial x}$ Terme d'advection
- $\frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left\langle AD \frac{\partial C}{\partial x} \right\rangle$ Terme de dispersion

Le paramètre D est habituellement estimé à partir d'une injection de traceur dans la rivière. Le paramètre est ensuite calibré pour que la simulation représente au mieux les observations. Cependant, cette approche suppose que le traceur se déplace à la vitesse du courant (terme $\frac{Q}{A}$ de l'advection). Une telle hypothèse peut être valide dans une rivière idéale ou dans une canalisation de section constante sans sédiment de fond. Dans les autres cas, une certaine quantité de traceur pourra être stockée temporairement dans le sédiment ou la zone hyporhéique ou encore dans une zone soumise à des écoulements préférentiels. Le traceur se déplace donc habituellement à une vitesse inférieure à la vitesse de l'eau.

Transport et stockage transitoire

Plusieurs tentatives ont été faites pour décrire mathématiquement le retard du traceur sur le courant. Parmi celles-ci, le modèle One dimensional Transport and Inflow Storage (OTIS) (Bencala and Walters, 1983; Runkel and Broshears, 1991; Runkel et al., 1999) offre une solution conceptuelle. Chaque segment de rivière est en contact avec un volume de stockage transitoire avec lequel il peut échanger un flux de soluté. Le modèle OTIS propose donc de remplacer l'équation [14] par les équations [15] et [16]. Une représentation conceptuelle est donnée à la Figure 3.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left\langle AD \frac{\partial C}{\partial x} \right\rangle + \alpha(C_S - C) \quad [15]$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \alpha \frac{A}{A_S} (C - C_S) \quad [16]$$

Où les nouvelles variables sont :

- α Taux d'échange entre la rivière et la zone de stockage transitoire (s^{-1})

- C_S Concentration de l'espèce en suspension dans la zone de stockage transitoire (mg.l^{-1})
- A_S Aire de la section de la zone de stockage transitoire (m^2)

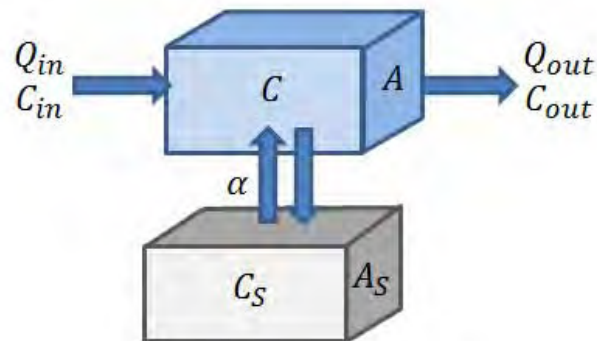


Figure 3 : Représentation schématique du modèle conceptuel OTIS. Un élément en suspension de concentration C a comme condition limite aval C_{in} et une condition limite amont C_{out} . Le stockage transitoire est modélisé par les échanges entre la rivière et la zone de stockage transitoire C_S .

D'autres modèles proposent de représenter la réponse à un traceur par une distribution de temps de résidence exprimée par une loi de puissance (Haggerty et al., 2002), ou encore proposent différentes formulations pour l'équation [16] (Gooseff et al., 2003). Finalement, Deng et Jung (2009) proposent le modèle Variable Residence Time (VART) qui considère la rivière sur deux couches, soit la couche supérieure dominée par les processus d'advection et la couche inférieure dominée par les processus de diffusion.

Ces modèles de stockage transitoire servent à décrire des variations dynamiques de concentration. En effet, en régime permanent, la concentration dans la zone de stockage tend vers la concentration dans la rivière. Les taux d'échange tendent alors vers zéro, désactivant de facto le processus de stockage transitoire.

Modélisation de l'érosion – sédimentation en rivière

Les MES sont transportées par les mêmes équations d'advection et dispersion que les espèces complètement dissoutes. Cependant, les flux verticaux peuvent être exprimés par différents modèles d'érosion et de sédimentation.

L'utilisation de modèles tridimensionnels permet théoriquement de décrire l'ensemble des forces s'appliquant à une particule : l'advection, la dispersion et la gravité (Cancino and Neves, 1999). Dans un modèle de rivière monodimensionnel, cependant, la dimension verticale est négligée. L'utilisation de modèle conceptuel est donc requise pour représenter les processus d'érosion et de sédimentation.

Équations de Bagnold

Bagnold (1977) propose de calculer la capacité de transport d'un segment de rivière par l'équation [17].

$$M_{Max} = c_1 \times V_{Max}^{c_2} \quad [17]$$

Où

- M_{Max} Capacité maximale de transport (ton.m^{-3})

- c_1, c_2 Paramètres de l'équation
- V_{Max} Vitesse maximale de la rivière (m.s⁻¹)

Lorsque la capacité maximale est connue, si la concentration en rivière est supérieure à la capacité, il y a sédimentation [18]. À l'inverse, si la capacité n'est pas entièrement occupée, il y a érosion [19].

$$C_{sed} = (C_{suspension} - M_{Max})V_{ch} \quad [18]$$

$$C_{ero} = (M_{Max} - C_{suspension}) \times V_{ch} \times K_{CH} \times C_{CH} \quad [19]$$

Où :

- C_{sed} Taux de sédimentation (ton.jour⁻¹)
- C_{ero} Taux d'érosion (ton.jour⁻¹)
- $C_{suspension}$ Concentration en MES (ton.m⁻³)
- V_{ch} Volume d'eau dans le segment de rivière (m³)
- K_{CH} Facteur d'érodabilité du chenal (adim)
- C_{CH} Facteur de couverture du chenal (adim)

Ces équations sont utilisées par le modèle SWAT qui a un pas de temps journalier (Neitsch et al., 2009). Leur avantage principal est leur simplicité. Cependant, elles ne donnent pas d'information sur le type de MES érodées et restent dominées par des paramètres empiriques.

Équations de Partheniades

Partheniades (1965) propose des équations d'érosion et sédimentation basées sur les propriétés physiques des MES modélisées. Ces équations sont à la base de nombreuses implémentations (Cancino and Neves, 1999; Rossi, 2004; Neitsch et al., 2009; Trancoso et al., 2009). Les équations décrites par Trancoso et al. (2009) expriment les flux de MES érodées et sédimentées par les équations [20] et [21]. Contrairement aux équations de Bagnold, les équations de Partheniades sont basées sur la contrainte de cisaillement appliquée au fond de la rivière. Cette contrainte de cisaillement constitue une estimation de la force (en newton) appliquée sur la surface du lit d'un segment de rivière (en mètres carré) par le déplacement de l'eau. Ses unités sont des N.m⁻², ou des Pascals (Pa). Ainsi, si la contrainte de cisaillement est faible, les MES sont en mesure de sédimenter. À l'inverse, une contrainte de cisaillement élevée est synonyme d'érosion élevée.

$$\frac{\partial M_S}{\partial t} = C w_s \left(1 - \frac{\tau}{\tau_s}\right) \quad [20]$$

$$\frac{\partial M_E}{\partial t} = EC \left(\frac{\tau}{\tau_E} - 1\right) \quad [21]$$

Où :

- $\frac{\partial M_S}{\partial t}$ Taux de sédimentation (kg.m⁻².s⁻¹)
- C Concentration en MES (kg.m⁻³)
- w_s Vitesse de chute (m.s⁻¹)
- τ Contrainte de cisaillement calculée dans la rivière (Pa)

- τ_S Contrainte de cisaillement critique de sédimentation (Pa). La sédimentation survient si $\tau < \tau_S$.
- $\frac{\partial M_E}{\partial t}$ Taux d'érosion ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- E Constante d'érosion ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- τ_E Contrainte de cisaillement critique d'érosion (Pa). L'érosion survient si $\tau > \tau_E$.

À noter que si la contrainte de cisaillement est supérieure à la contrainte critique de sédimentation, mais inférieure à la contrainte critique d'érosion ($\tau_{sed} < \tau < \tau_{ero}$), il n'y a ni sédimentation ni érosion dans le secteur. De plus, les équations de Partheniades sont également exprimées sous forme différentielle, ce qui les affranchit du pas de temps utilisé par le modèle.

Le passage d'une crue peut déposer des sédiments plus facilement mobilisables au passage de la crue suivante. De même, le fond de rivière peut avoir des propriétés physiques différentes des berges. Certains modèles d'érosion permettent donc la coexistence de différents réservoirs de sédiments aux propriétés différentes. Dans le même esprit, la composition des MES observées en crue peut être très différente de celles observées en période d'étiage. L'utilisation de différentes classes de MES permet ainsi une meilleure représentativité temporelle des MES. Le modèle SWAT permet par exemple l'existence simultanée des classes de graviers, de sables, de limons et d'argiles. Ainsi, les crues de montagne peuvent dégager une énergie suffisante pour le transport de graviers, tandis que la rivière de plaine ne transporte plus que quelques limons et des argiles.

Modélisation de la séparation des phases dissoutes et particulaires des ETMs

Puisque le transport d'un ETM est conditionné par la forme, dissoute ou particulaire, sous laquelle se trouve cet ETM, de nombreux modèles permettent d'exprimer le coefficient de séparation K_d en fonction de divers paramètres empiriques ou physico-chimiques. Les approches empiriques incluent les modèles de K_d constant, les isothermes de Freundlich et de Langmuir. À l'inverse, les modèles d'échanges d'ion et de couche diffuse utilisent une approche mécanistique pour expliquer les ratios dissous – particulaires observés.

Ratio dissous – particulaire fixe

Le modèle le plus simple de séparation des phases dissoutes et particulaires utilise un seul paramètre : un ratio fixe de séparation. Ce modèle consiste à calculer les concentrations des phases dissoutes et particulaires telles que l'égalité de l'équation [22] est respectée.

$$R = \frac{C_{part}}{C_{diss}} \quad [22]$$

Où :

- R Ratio de séparation
- C_{part} Concentration en ETM particulaire
- C_{diss} Concentration en ETM dissous

Les unités des termes de l'équation [22] sont volontairement omises. En effet, le K_d (en l.kg^{-1}) peut être utilisé comme ratio auquel cas C_{part} a des unités de mg.kg^{-1} et C_{diss} a des unités de mg.l^{-1} . Cette approche est utilisée dans quelques études (Ji et al., 2002; Lindenschmidt et al., 2006). Le ratio peut

également être défini sans dimension si les deux fractions sont exprimées en mg.l^{-1} . Cette approche est suggérée par Johansson et al. (2001).

Dans des eaux aux paramètres physico-chimiques relativement constants dans le temps, les deux approches peuvent rendre des services similaires. Cependant, les conditions physico-chimiques des rivières sont très variables dans le temps. La concentration en MES dans la Garonne, par exemple, varie entre quelques mg.l^{-1} et plus de 800 mg.l^{-1} en fonction des conditions hydrologiques (Veyssy et al., 1998). La Save, un petit affluent de la Garonne, peut voir les concentrations en MES dépasser les 2000 mg.l^{-1} (Oeurng et al., 2010). Le choix des unités du ratio influencera donc significativement le comportement du modèle en conditions dynamiques.

Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1906) est l'un des premiers modèles empiriques de sorption – désorption à avoir été proposés. Il repose sur l'équation [23].

$$K_F = \frac{C_{part}}{C_{diss}^{\frac{1}{n}}} \quad [23]$$

Où K_F et n sont des paramètres empiriques permettant de décrire l'adsorption. Contrairement au modèle de K_d constant, le modèle de Freundlich permet de simuler une saturation du milieu adsorbant à l'aide du paramètre n . Cependant, en milieu peu concentré, il est très peu flexible.

Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation [24].

$$\frac{C_{part}}{C_{part_{max}}} = \frac{K_L \times C_{diss}}{1 + K_L \times C_{diss}} \quad [24]$$

Où $C_{part_{max}}$ est la concentration en élément adsorbé à saturation et K_L est la constante de Langmuir, qui dépend de l'élément adsorbé, de l'adsorbant et de la température.

La principale nouveauté du modèle de Langmuir par rapport aux modèles à K_d constant et de Freundlich est la présence d'un niveau de saturation.

Un élément trace métallique étant par définition présent à de très faibles concentrations dans le milieu naturel, sa saturation sera très rarement approchée, sauf en cas de contamination majeure. Loin de la saturation, les modèles de Freundlich et de Langmuir offrent peu d'avantage par rapport au modèle linéaire de K_d fixe.

Foo et Hameed (2010) proposent un large éventail d'application des modèles de Freundlich et de Langmuir.

Échange d'ions

Le modèle d'adsorption par échange d'ion permet une compétition entre différents éléments présents en concentrations plus ou moins fortes. Tout comme le modèle de Langmuir, le modèle d'échange d'ions considère le nombre de sites d'adsorption comme étant fini. Cependant, dans le modèle d'échange d'ions, tous les sites sont occupés par un ion. Le modèle peut donc s'exprimer à l'aide des équations d'équilibre chimique [25] et [26].



$$K_{ex} = \frac{[M^{z+}][SOH]}{[H^+][SOM^{z-1}]} \quad [26]$$

Où

- H^+ Ion hydrogène (proton)
- M^{z+} Ion métallique de charge z
- SOH Site d'adsorption occupé par un proton
- SOM^{z-1} Site d'adsorption occupé par un ion métallique
- K_{ex} Constante d'équilibre d'échange entre l'ion métallique et l'ion H^+

Le modèle d'échange d'ion permet donc de voir varier le K_d d'un ETM en fonction de la qualité de l'eau puisque l'équation [25] doit être répétée pour chaque cation capable de se lier à un site d'adsorption. Ce modèle tient compte de l'influence du pH sur l'adsorption puisqu'une concentration accrue d'ions H^+ permet la désorption des ions métalliques. De même, un changement de salinité correspond à une augmentation marquée des ions majeurs tels que le sodium ou le calcium. Si ces derniers occupent une concentration accrue des sites d'adsorption, l'ion métallique se retrouve déplacé vers la solution.

Le modèle d'adsorption par échange d'ion n'est pas conçu pour être utilisé seul. Sa base mécanistique en fait plutôt un processus intégré aux modèles de spéciation chimique globaux. Les nombreux paramètres requis pour le mettre en fonction, de même que la difficulté à résoudre les équations mathématiquement contribuent également à le confiner aux modèles chimiques complexes tels que WHAM (Tipping, 1994) ou MINTEQA (Allison et al., 1991).

Modèle à couche diffuse

Plusieurs modèles d'adsorption à couche diffuse ont été développés pour exprimer la capacité d'une surface chargée négativement de retenir des cations dans un faible volume à proximité de la surface, ladite couche. L'un des modèles les plus utilisés a été décrit par Dzombak et Morel (1990) et a inspiré de nombreux modèles tels que PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999), MINTEQA (Allison et al., 1991) ou WHAM (Tipping, 1994). Parmi ses caractéristiques, le modèle à couche diffuse permet l'adsorption d'un ion principalement sur la base de sa charge. Ainsi, en solution peu concentrée en cation, les cations à charge élevée sont favorisés dans la couche diffuse, tandis qu'en solution concentrée en cation (solution saline, par exemple), les cations à faible charge sont priorisés. Par contre, le modèle à couche diffuse ne tient parfois compte que de la charge d'un ion et ne tient pas compte de la nature de l'ion.

La notion de Capacité d'Échange Cationique utilise le concept de modèle à couche diffuse (Drever, 1997). Le modèle MINTEQA (Allison et al., 1991) propose trois implémentations différentes de modèles à couche diffuse : modèle à capacitance constante, à couche diffuse et à triple couche. Le modèle PHREEQC implémente une version de modèle à couche diffuse adaptée des travaux de Dzombak et Morel. Le modèle WHAM utilise un modèle d'échange d'ions couplé à un modèle de couche diffuse de Dzombak et Morel simplifié.

Modèles mécanistiques de spéciation chimique

Les modèles d'échange d'ion et de couche diffuse présentent un haut niveau de complexité puisqu'ils requièrent une bonne connaissance de la composition chimique de l'eau (pH, température, ions

majeurs, ETMs). Le modèle mathématique correspondant requiert l'écriture d'une équation d'équilibre par ion et ces équations sont exprimées sous forme implicite². De plus, des bases de données bien fournies sont nécessaires puisque chaque ion peut se voir attribuer de nombreux paramètres chimiques.

Pour appréhender cette complexité, divers environnements de modélisations ont été développés en y intégrant les outils capables de générer automatiquement les équations, de même que les bases de données des paramètres et les outils mathématiques pour résoudre le modèle. Ces environnements de modélisation permettent également de calculer la spéciation chimique de toutes les espèces en présence. Parmi les environnements développés, WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 2001) peut être vu comme l'ancêtre des modèles de spéciation chimique dans les eaux naturelles avec une première apparition en 1973 (Truesdell and Jones, 1973) sous le nom de WATEQ. PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) calcule la spéciation chimique des espèces en présence et se spécialise dans la géochimie et les transports hydrogéologiques. MINTEQA (Allison et al., 1991) est plus généraliste et permet de calculer la spéciation ainsi que l'adsorption de métaux avec l'un ou l'autre des modèles cités précédemment. WHAM (Tipping, 1994; Lofts and Tipping, 1998; Tipping et al., 2011), de son côté, se spécialise dans les eaux de surfaces riches en matière organique avec son modèle d'adsorption sur les matières humiques et fulviques en plus de l'adsorption sur les oxydes métalliques et sur les argiles.

Tous ces modèles ont en commun de calculer l'équilibre chimique entre les différentes espèces chimiques en présence et n'offrent pas de solution dynamique. Les réactions chimiques doivent donc être considérées comme très rapides par rapport au système considéré puisque l'évolution temporelle des concentrations des différents ions n'est pas calculée. Seul PHREEQC permet de calculer un écoulement hydrogéologique laminaire pour estimer des gradients de concentration.

Modèles globaux de transport des ETMs

Différentes tentatives ont été réalisées de coupler quelques-uns des modèles présentés précédemment pour réaliser un modèle de transport d'ETMs à l'échelle d'une rivière ou d'un bassin versant. La section qui suit décrit quelques options disponibles.

Soil and Water Assessment Tool

Le modèle Soil and Water Assessment Tool (SWAT) (Neitsch et al., 2009) propose un modèle de bassin versant semi-distribué et des écoulements en rivière simulés à un pas de temps journalier par l'équation de Manning. Son module de transport de métaux, par contre, se limite au modèle de bilan de masse des ETMs totaux, sans égard à la forme sous laquelle ils existent, sur chaque section de rivière.

One-dimensional transport with equilibrium chemistry

Le modèle OTEQ (One-dimensional transport with equilibrium chemistry) (Runkel, 2009), quant à lui, permet de simuler le transport d'éléments dissous en rivière à l'aide du modèle de transport et de stockage transitoire OTIS. Ce modèle permet une description des échanges entre la rivière et la zone

² Un système d'équation sous forme implicite implique l'écriture des équations sous la forme $0 = f(x, y, z, \dots)$. Le même système sous forme explicite est donné par $x = f(y, z, \dots)$. Résoudre un système d'équations implicites revient donc à rechercher les valeurs de x, y, z, \dots telles que la fonction est nulle et nécessite des techniques numériques avancées comme la méthode de Newton-Raphson.

hyporhéique et utilise le modèle de spéciation chimique MINTEQA (Allison et al., 1991) pour séparer les ETMs entre leur phase dissoute et particulaire.

WASP

Le modèle WASP (Water Quality Simulation Program) (Ambrose et al., 1993) a été développé pour modéliser les écoulements et la qualité de l'eau en rivière. Les équations de St-Venant en 1D ou 2D modélisent les écoulements tandis que le module TOXI permet de modéliser le transport de métaux par advection et dispersion ainsi que la toxicité associée pour l'écosystème. Les processus de sorption – désorption sont décrits par un modèle de Kd fixe.

MOHID River Network

Le modèle MOHID River Network (MRN) (Trancoso et al., 2009) permet la simulation des écoulements en rivière par les équations de St-Venant 1D ainsi que le transport d'un nombre arbitraire de composés tels que les ETMs par advection et dispersion. Le modèle d'adsorption – désorption utilise un ratio dissous – particulaire fixe, où les deux phases sont exprimées en mg.l^{-1} . Il ne s'agit donc pas d'un modèle à Kd fixe conventionnel.

Soil and Cesium Transport Model

Le Soil and Cesium Transport Model (SACT) (Yamaguchi et al., 2014) a été développé pour faire un suivi des retombées de l'accident nucléaire de Fukushima-Daiichi à l'échelle du bassin versant. Il intègre des équations empiriques simples mais éprouvées pour calculer les flux annuels de césium-137 sur le bassin versant et en rivière.

Conclusions sur les choix de modélisation

Les modèles des quatre processus décrits (hydraulique, transport des éléments en suspension, érosion – sédimentation et adsorption – désorption) proposent des niveaux de complexité différents, allant de relations empiriques très simples à mettre en œuvre à des modèles mécanistiques requérant une architecture logicielle complexe. L'exemple le plus frappant concerne les équations de St-Venant complètes en une dimension. Ces deux équations ([11] et [12]) sont mathématiquement simples, mais numériquement complexes à résoudre. Ainsi, le développement d'un modèle de rivière spécialisé dans le transport des ETMs devrait s'appuyer sur un modèle hydraulique préexistant. Le choix final pourra ensuite être influencé par la présence ou l'absence d'implémentation des processus suivants (transport, érosion – sédimentation, adsorption – désorption) pour minimiser le code informatique à écrire.

1.3 Verrous scientifiques

La modélisation des ETMs en rivière est une problématique peu explorée à ce jour. De plus, les quelques études à s'y être intéressées ont porté sur des conditions hydrologiques stables. Une première question est donc de savoir comment se comporte un modèle de transport des ETMs soumis à des conditions hydrologiques et morphologiques contrastées.

De plus, il est reconnu que les conditions hydrologiques ont une influence sur les processus de sorption – désorption. Est-il possible de représenter l'évolution de la concentration en ETMs dans une rivière à l'aide d'un modèle de sorption – désorption simple? Ou est-il nécessaire d'inclure un modèle de sorption – désorption complexe?

Enfin, quatre processus ont été impliqués dans le modèle de transport des ETMs : Hydraulique, transport des éléments dissous et particulaires en suspension, érosion et sédimentation, équilibre de sorption – désorption. Quels sont les processus ayant le plus d'importance sur le transport des ETMs? Et plus finement, quels sont les paramètres et variables d'entrée démontrant l'influence maximale en conditions hydrologiques et hydromorphologiques contrastées?

Comment, finalement, formaliser la dynamique de transport des ETMs en rivière à large échelle avec un minimum de paramètres et de variables d'entrée?

1.4 Objectifs de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est le développement d'approches de modélisation permettant de décrire et prédire le transport des ETMs en rivière sous différentes conditions hydrologiques, hydromorphologiques et physico-chimiques.

Les grandes familles de processus étudiées sont l'hydrologie, l'hydromorphologie et les variations physico-chimiques auxquelles est soumise la rivière. L'approche de modélisation employée a également pour objectif d'identifier les processus dominants et leurs paramètres clés permettant de décrire le transport des ETMs et de permettre un changement d'échelle.

Les approches de modélisation sont appliquées au cas d'étude du fleuve Garonne sur un tronçon de 87 kilomètres commençant à l'amont de la ville de Toulouse et se terminant au barrage de Malause pour évaluer sa capacité à représenter et à expliquer les observations. Ce site présente une hydrologie et hydromorphologie contrastée et est globalement sujet à une contamination polymétallique moyenne.

Finalement, les connaissances tirées des simulations réalisées pourront permettre le développement de modèles de sorption – désorption simplifiés adaptés aux processus ayant cours en rivière à grande échelle. Ces résultats pourront d'autre part orienter la prise de mesure sur le terrain.

2 Méthodologie globale

Ce chapitre décrit les choix de modélisation employés pour chaque processus modélisé. Les modèles couplés sont détaillés, ainsi que les techniques de couplage mises en place. L'analyse de sensibilité utilisée dans ces travaux y est également présentée, ainsi que les outils numériques développés pour réaliser tous les calculs. Finalement, le cas d'étude utilisé tout au long de ces travaux, le fleuve Garonne dans son cours moyen, est décrit.

Ce chapitre détaille les modèles mathématiques utilisés pour décrire le comportement des éléments traces métalliques (ETMs) en rivière ainsi que les outils numériques utilisés et développés. Quatre processus physiques et chimiques identifiés comme étant dominant dans le transport des ETMs ont été représentés à l'aide de modèles mathématiques existants. Ces quatre processus sont :

- Le transport de l'eau
- Le transport des éléments dissous et particulaires
- L'érosion et la sédimentation des matières en suspension
- L'équilibre chimique des ETMs entre les phases dissoutes et particulaires.

Chaque processus a ensuite été modélisé à l'aide de modèles mathématiques distincts (voir le schéma conceptuel de la Figure 4). L'environnement de modélisation MOHID a été choisi pour modéliser les processus de base (hydraulique, advection – dispersion et érosion – sédimentation, voir section 2.1). À cet environnement, nous avons ajouté le modèle de stockage transitoire OTIS (section 2.2). Enfin, le modèle de spéciation chimique WHAM (section 2.3) a été couplé à MOHID pour calculer le processus d'adsorption – désorption (section 2.4).

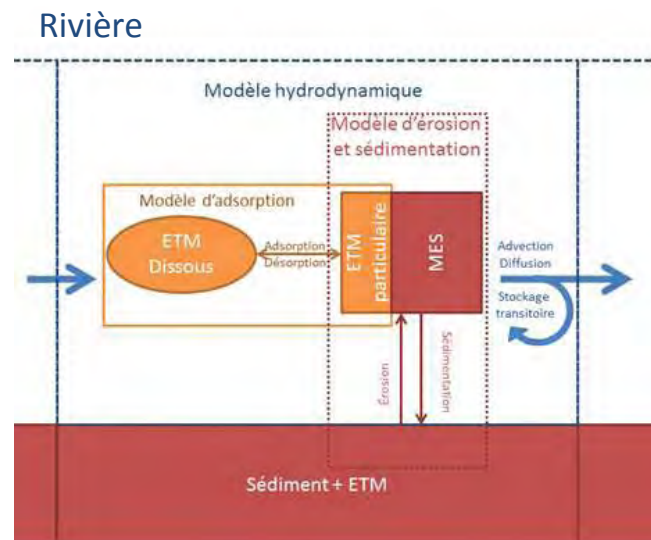


Figure 4 : Schéma conceptuel du modèle de transport des ETMs centré sur un segment de rivière. Le modèle hydrodynamique inclut l'hydraulique (transport des masses d'eau) et le transport des éléments en suspension (dissous et particulaire) par advection – dispersion. Il intègre la dimension spatiale du modèle puisque chaque segment dépend des segments amont et aval (modèle 1D). Les modèles de stockage transitoire, d'érosion – sédimentation et d'adsorption sont des modèles 0D : ils ne dépendent que de l'état du segment auquel ils sont appliqués.

Le modèle de rivière appliqué au cas d'étude est ensuite détaillé à la section 2.5.

Compte-tenu de la rareté des mesures de concentrations en ETMs en rivière, des procédures particulières de calibration et validation du modèle ont dû être mises en place. Les méthodes numériques utilisées sont décrites à la section 2.6.

Le potentiel du modèle développé a été exploré à l'aide d'une analyse de sensibilité capable d'identifier non seulement les processus dominants du transport des ETMs, mais également les facteurs (paramètres de modèle ou variables d'entrées) auxquels le transport des ETMs est le plus sensible. La section 2.7 décrit la méthode d'analyse de sensibilité utilisée, les techniques statistiques employées ainsi que la logistique informatique déployée.

Finalement, le modèle développé a été appliqué à la Garonne sur un secteur de 87 km en aval de la ville de Toulouse. Ce cas d'étude a permis de mettre en évidence les processus dominants dans le transport et le devenir des ETMs. La section 2.8 décrit le secteur étudié. Certaines données indispensables au modèle ne sont pas mesurées en continu sur le secteur. Des hypothèses de modélisation ont donc été posées pour estimer leur valeur et sont décrites en détail. Ces hypothèses devront être justifiées par les résultats de simulation.

2.1 MOHID River Network – Modèle original

Le modèle MOHID River Network (MRN) fait partie de l'environnement « MOHID Water Modelling System », développé par MARETEC (Marine and Environmental Technology Research Center) à l'Instituto Superior Técnico de l'Université Technique de Lisbonne, Portugal³. Le modèle MRN est décrit en détail dans l'article de Trancoso et al. (2009) et a été utilisé avec succès sur de nombreux cas d'étude (Braunschweig et al., 2005; Chambel-Leitão et al., 2006; Trancoso et al., 2006; Jauch et al., 2013). Il permet la modélisation des écoulements en rivière selon un modèle 1-D, du transport des éléments dissous et particulaires par advection et dispersion, de l'érosion et la sédimentation en rivière des éléments particulaires. De plus, sa structure modulaire permet l'ajout de modules représentant des puits et sources de matière.

2.1.1 Modèle hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique se compose des équations hydrauliques de St-Venant de même que des équations d'advection – dispersion permettant le transport des éléments en suspension.

Modèle hydraulique

Le modèle hydraulique utilisé par MRN est intégré au module « Drainage Network » et se base sur les équations de St-Venant en une dimension. Les équations de St-Venant sont des équations d'écoulement spatial et temporel basées sur les équations de Navier-Stokes, mais simplifiées pour être appliquées au cas des écoulements à surface libre et peu profonds. Il s'agit donc d'équations adaptées spécifiquement aux écoulements en rivière. Leur forme complète en une dimension est donnée par les équations [27] à [29].

$$\frac{1}{A} \frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) + g \frac{\partial y}{\partial x} - g(S_o - S_f) = 0 \quad [27]$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \quad [28]$$

$$S_f = \frac{n^2 Q |Q|}{R_h^{\frac{4}{3}} A^2} \quad [29]$$

Où :

- Q Débit ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- t Temps (s)
- x Position sur la rivière (m)
- A Aire transversale de la rivière (m^2)

³ www.mohid.com

- h Hauteur d'eau (m)
- S_0 Pente du lit de la rivière telle que $S_0 = -\frac{dz}{dx}$ (m.m⁻¹)
- S_f Terme de frottement (adimensionnel)
- R_h Rayon hydraulique de la rivière, tel que $R_h = \frac{A}{P_w}$ (m)
- P_w Périmètre mouillé de la rivière (m)
- n Paramètre de Manning (s.m^{-1/3})
- g Gravité (m2.s⁻¹)

Ainsi, les équations de St-Venant sont contrôlées par les variables d'entrée S_0 et g de même que par le paramètre de Manning n . Les conditions aux limites du modèle sont le débit ou la hauteur d'eau à l'amont et la hauteur d'eau à l'aval.

Le modèle MRN permet l'utilisation des trois équations de St-Venant (onde cinématique, diffusive et onde dynamique, décrites à la section 1.2.2) en fonction des besoins. Cependant, puisque d'importantes variations de débit doivent être représentées de manière adéquate, seule la forme complète des équations de St-Venant, l'onde dynamique, a été utilisée.

Les équations de St-Venant sont résolues par une méthode de volumes finis, permettant de garantir la conservation de la masse dans la rivière. Une méthode de calcul semi-implicite est ensuite utilisée pour résoudre l'équation de quantité de mouvement [27]. Cette méthode résout explicitement les termes d'advection, de pression et de gravité et résout semi-implicite le terme de friction. Selon Trancoso et al. (2009), cette méthode offre un compromis optimal entre la précision de la résolution et les temps de calcul nécessaires à la résolution d'un système d'équations implicites. Le pas de temps du modèle peut être fixé par l'utilisateur, au risque d'observer une instabilité numérique, ou être déterminé en fonction du nombre de Courant.

Modèle de transport (Advection – dispersion)

Le transport des éléments dissous et particulaires est calculé par le MRN selon l'équation d'advection et dispersion [30].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left[AD \frac{\partial D}{\partial x} \right] \quad [30]$$

Où :

- Q Débit (m³.s⁻¹)
- A Aire transversale de la rivière (m²)
- C Concentration de l'élément en suspension (mg.l⁻¹)
- t Temps (s)
- x Distance (m)
- D Coefficient de dispersion (m².s⁻¹)

Le premier terme de l'équation de droite $\left(-\frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial x}\right)$ correspond à l'advection, soit la capacité du soluté à se déplacer avec le courant, le ratio $\frac{Q}{A}$ étant la vitesse moyenne de l'eau en m.s⁻¹. Le deuxième terme $\left(\frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left[AD \frac{\partial D}{\partial x} \right]\right)$ est la dispersion, ou encore la capacité du soluté à se disperser dans la rivière. L'équation d'advection – dispersion comporte un seul paramètre, le coefficient de dispersion D . Ce

dernier est normalement calibré en comparant le modèle à des tests de traceur sur la rivière considérée.

2.1.2 Modèle d'érosion – sédimentation

Le modèle d'érosion utilisé est basé sur les équations de Partheniades (1965). Ces dernières se veulent des équations mécanistiques basées sur des processus physiques. La variable dominante des équations de Partheniades est la contrainte de cisaillement au lit de la rivière. Si cette contrainte est sous un taux de cisaillement critique de sédimentation, la sédimentation peut survenir à l'aide de l'équation [31].

$$\frac{\partial M_S}{\partial t} = C w_s \left(1 - \frac{\tau}{\tau_S} \right) \quad [31]$$

Où :

- $\frac{\partial M_S}{\partial t}$ Taux de sédimentation ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- C Concentration en MES (kg.m^{-3})
- w_s Vitesse de chute (m.s^{-1})
- τ Contrainte de cisaillement calculée dans la rivière (voir équation [34]) (Pa)
- τ_S Contrainte de cisaillement critique de sédimentation (Pa). La sédimentation ne peut survenir que si $\tau < \tau_S$.

Lorsque les contraintes sont trop fortes, le sédiment de fond peut être érodé. Comme pour la sédimentation, une contrainte de cisaillement critique détermine le seuil à partir duquel l'érosion commence. L'équation [32] permet de décrire l'érosion.

$$\frac{\partial M_E}{\partial t} = EC \left(\frac{\tau}{\tau_E} - 1 \right) \quad [32]$$

Où :

- $\frac{\partial M_E}{\partial t}$ Taux d'érosion ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- E Constante d'érosion ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- τ_E Contrainte de cisaillement critique d'érosion (Pa). L'érosion ne peut survenir que si $\tau > \tau_E$.

Les équations [31] et [32] sont implémentées dans MOHID (Trancoso et al., 2009). Elles comportent quatre paramètres qui doivent être calibrés à partir de données de MES sur la rivière considérée : τ_E , τ_S , E , w_s .

La vitesse de chute peut être estimée à l'aide de la loi de Stokes. Cette dernière permet en effet de prédire le comportement d'une sphère de rayon donné soumise à une accélération dans un fluide visqueux par l'équation [33] :

$$v = \frac{2r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{9\eta} \quad [33]$$

Où

- r Rayon de la sphère ou particule (m)

- g Accélération (m.s^{-1})
- ρ_p Densité de la particule (kg.m^{-3})
- ρ_f Densité du fluide (kg.m^{-3})
- η Viscosité dynamique du fluide ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

La loi de Stokes permet donc d'estimer la vitesse de sédimentation de MES, si leur taille moyenne et leur densité est connue. À l'inverse, si seule leur vitesse de chute est connue (par exemple, à l'aide d'une calibration numérique), il est possible d'estimer les propriétés physiques des MES en présence.

Le modèle de Partheniades permet, outre la modélisation des MES, de décrire l'importance de la morphologie de la rivière. En effet, la contrainte de cisaillement est calculée par l'équation [34].

$$\tau = \rho g \frac{n^2 v^2}{R_h^{\frac{1}{3}}} \quad [34]$$

Où

- τ Contrainte de cisaillement
- ρ Densité de l'eau ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
- g Constante de gravité ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- v Vitesse moyenne de l'écoulement (m.s^{-1})
- n Paramètre de Manning (sans dimension)
- R_h Rayon hydraulique (m)

La vitesse d'écoulement et le rayon hydraulique sont calculés par l'équation de St-Venant. Les variables d'entrée ρ et g sont connues avec une grande précision et le paramètre n est le même que celui utilisé par les équations de St-Venant.

La contrainte de cisaillement augmente proportionnellement au carré de la vitesse d'écoulement et inversement à la racine cubique du rayon hydraulique. Dans une rivière à débit constant, si l'aire de la section de la rivière augmente, la vitesse d'écoulement diminue puisque $Q = v \times A$. Ainsi, les sections de rivière larges et profondes à vitesse d'écoulement lentes présentent de très faibles contraintes de cisaillement favorables à la sédimentation. À l'inverse, les sections de rivière étroites, peu profondes et dont la vitesse d'écoulement est rapide présentent des contraintes de cisaillement importantes très favorables à l'érosion.

Les paramètres du modèle de Partheniades décrivent un type de MES spécifique. Or, en pratique, la composition des MES, leur taille moyenne et leur densité variera en fonction de leur provenance. Ainsi, un biofilm détaché du lit de la rivière ayant une taille importante mais une densité très proche de celle de l'eau peut présenter une vitesse de chute presque nulle. À l'inverse, des particules issues de sols érodés du bassin versant suite à un orage se déplacent dans la rivière tant que l'énergie (représentée par la contrainte de cisaillement) de celle-ci sera suffisamment élevée. Dès qu'elles rencontrent une zone plus tranquille, leur densité et leur taille les entraînent par le fond. Des modèles comme SWAT (Neitsch et al., 2009) suggèrent l'utilisation de quatre classes de particules pour décrire l'érosion et la sédimentation en rivière : les graviers, les sables, les limons et les argiles. Cependant, puisque l'adsorption est un processus de surface, l'essentiel des échanges d'ETMs entre la phase dissoute et particulaire a lieu sur les MES fines, présentant de grande surfaces spécifiques (Drever, 1997). Ainsi,

les graviers et les sables, qui nécessitent des rivières très turbulentes pour être mis en mouvement, sont négligés. L'hétérogénéité des MES est représentée dans ces travaux à l'aide de deux classes de particules fines. La première classe représente les MES montrant des taux de sédimentation importants à l'échelle de la rivière et sera appelée dans le reste de ces travaux la classe des **MES fines**. La seconde représente les MES qui sédimenteront peu ou pas, garantissant une concentration minimale en MES en toute condition et sera appelée la classe des **MES très fines**. La calibration automatique des paramètres permettra d'estimer les caractéristiques physiques des MES décrites à l'aide de la loi de Stokes.

2.1.3 Construction d'un modèle de rivière MOHID

Un modèle de rivière construit sous MOHID requiert d'abord un réseau de drainage. Ce réseau décrit la discrétisation de la rivière (sa découpe en section). Chaque tronçon est défini par ses coordonnées géographiques, la géométrie de sa section transversale et son élévation.

Le modèle invoque ensuite différents modules, en fonction des demandes de l'utilisateur. Ces modules sont décrits dans des fichiers textes contenant les paramètres du modèle. Dans le cadre d'un modèle simulant le transport des ETMs, trois modules sont invoqués :

- `Drainage Network` : Module qui lit le réseau de drainage et qui résout les équations d'écoulement de St-Venant et d'advection – dispersion. Ce module calcule également le transport des éléments en suspension par les équations d'advection – dispersion.
- `Discharge` : Permet de décharger ou retirer de l'eau ponctuellement dans la rivière. C'est ce module qui alimente l'amont de la rivière et qui peut injecter les apports des différents affluents.
- `ECOSORB` : Ajoute le modèle de stockage transitoire à MOHID et permet de simuler l'équilibre entre les phases dissoutes et particulaires des ETMs à l'aide de l'un ou l'autre des modèles d'équilibre Kd fixe ou WHAM.

MOHID permet le transport de différentes quantités. Celles-ci sont appelées « propriétés » dans l'environnement de MOHID. Pour simuler le transport des ETMs, les propriétés activées sont :

- `cohesive sediment` : La première classe de MES
- `cohesive sediment fine` : La seconde classe de MES
- `particulate metal` : La fraction particulaire d'un métal générique associée à la première classe de MES
- `particulate metal fine` : La fraction particulaire d'un métal générique associée à la seconde classe de MES
- `dissolved metal` : La fraction dissoute d'un métal générique
- `temperature` : La température de l'eau
- `pH` : le pH de l'eau

Ces propriétés sont utilisées par les trois modules et sont déplacées dans la rivière par les équations de transport. L'utilisation de deux classes de MES permet de représenter l'hétérogénéité des MES rencontrées en conditions hydrologiques contrastées. Leur signification physique dépend du site modélisé (voir section 2.1.2)

2.2 Modèle de transport OTIS

En pratique, l'équation d'advection – dispersion est souvent insuffisante pour représenter correctement le transport d'un élément (dissous ou particulaire) donné puisque ce dernier ne se déplace pas à la même vitesse que le courant. Cette vitesse relative de l'élément en suspension inférieure à celle du courant peut s'expliquer par des zones mortes ou des échanges avec la zone hyporhéique retenant une certaine masse de l'élément et le relâchant plus tard. Ces zones de stockage sont reliées à la morphologie du cours d'eau étudié.

Le modèle One-dimensional Transient Storage and Inflow (OTIS) (Bencala and Walters, 1983) a été développé pour tenir compte de cette hétérogénéité. Les équations complètes d'OTIS sont reproduites aux équations [35] et [36].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{Q}{A} \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left[AD \frac{\partial D}{\partial x} \right] + \frac{q_{LIN}}{A} (C_L - C) + \alpha (C_S - C) \quad [35]$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \alpha \frac{A}{A_S} (C - C_S) \quad [36]$$

Où les variables sont :

- C Concentration de l'élément en suspension dans la rivière (mg.l^{-1})
- t Temps (s)
- Q Débit de la rivière ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
- A Aire de la section transversale de la rivière (m^2)
- x Position dans la rivière (m)
- D Coefficient de dispersion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
- q_{LIN} Taux de débit latéral ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
- C_L Concentration de l'élément en suspensions dans le débit latéral (mg.l^{-1})
- α Coefficient d'échange avec la zone de stockage transitoire (s^{-1})
- C_S Concentration de l'élément en suspension dans la zone de stockage transitoire (mg.l^{-1})
- A_S Aire de la section transversale de la zone de stockage transitoire (m^2)

Les paramètres nécessaires par le modèle OTIS sont D , α et A_S . Le modèle OTIS a initialement été développé pour être utilisé sur de petits affluents de montagne à débit constant. Il requiert donc un débit constant à l'amont du secteur et peut voir son débit augmenter par des affluents ponctuels ou par un apport latéral provenant de la nappe.

Le modèle OTIS est intéressant dans le développement d'un modèle de transport des ETMs pour sa capacité à tenir compte de l'hétérogénéité du lit de la rivière. Cependant, son incapacité à simuler des débits variables ne nous ont pas permis de l'utiliser seul. Sa fonctionnalité la plus intéressante, soit sa capacité à stocker temporairement un élément en suspension, est donc intégrée au modèle final à la section 2.4.1.

2.3 Modèle WHAM

Le modèle WHAM a été décrit dans de nombreuses publications (Tipping, 1994; Lofts and Tipping, 1998; Tipping et al., 2011) et a été appliqué sur de nombreux cas d'études (Dwane and Tipping, 1998; Christensen et al., 1999; Cao et al., 2006; Almås et al., 2007; Shi et al., 2007; Gandois et al., 2010).

Cependant, le format restreint exigé par la publication dans des journaux ne permet pas une description détaillée des équations et de leur résolution. Cette section souhaite palier à cette lacune par une description théorique du modèle. Cette description permet également de poser les bases mathématiques qui serviront à coupler le modèle WHAM à MOHID à la section 2.4.3.

Le modèle WHAM permet de calculer l'équilibre chimique entre toutes les espèces chimiques en présence, de même que les liaisons entre certains ions et des sites de liaison présents sur les MES. Le modèle WHAM n'est pas spatialisé. Il ne dépend donc que de l'état physico-chimique du segment de rivière dans lequel il est appliqué. Il n'est pas non-plus dynamique puisqu'il ne calcule aucune cinétique. Toutes les réactions chimiques sont donc considérées comme étant très rapides par rapport au modèle hydrodynamique. Elles sont donc considérées comme toujours à l'équilibre.

La principale caractéristique de WHAM est de modéliser explicitement la matière organique colloïdale ou particulaire présente dans l'eau. Les MES doivent donc être décomposées en leur principales fractions physico-géochimiques pour être considérées par WHAM. Ainsi, cinq fractions sont utilisées actuellement pour décrire les MES : les acides humiques et fulviques, les oxydes de fer et de manganèse de même que les argiles.

Le modèle WHAM est construit en trois étapes successives :

- 1- Calcul de l'équilibre chimique des ions en solution (section 2.3.3)
- 2- Calcul des adsorptions des différents complexes aux sites d'échange des acides humiques et fulviques (section 2.3.4) et aux sites d'échange des oxydes métalliques (section 2.3.5)
- 3- Calcul des ions présents dans la couche diffuse (sections 2.3.6 et 2.3.7).

2.3.1 Définitions et convention d'écriture des réactions chimiques

Définitions

Quelques concepts sont fondamentaux à la description du modèle WHAM. Les définitions ci-dessous sont utilisées pour décrire ces concepts.

Complexe : Combinaison chimique de deux espèces élémentaires ou complexes, ou plus.

Constante d'équilibre : Constante K décrivant l'équilibre d'une réaction chimique. Puisque les valeurs numériques des constantes d'équilibre peuvent prendre des valeurs très grandes et très petites, elles sont exprimées sous l'une des trois formes suivantes :

- K Valeur exacte de la constante
- $\log_{10} K$ Valeur du logarithme en base 10 de la constante
- $pK = -\log_{10} K$ Valeur de l'inverse du logarithme en base 10 de la constante.

Constante d'équilibre intrinsèque : La constante d'équilibre intrinsèque $K_{intrinsèque}$ entre un ion et un site d'adsorption est la constante d'équilibre lorsque la charge de surface résiduelle de la phase d'adsorption est nulle. Lorsque la charge de surface n'est pas nulle, la constante d'équilibre doit être corrigée. Voir les sections 2.3.4 et 2.3.5 pour la forme exacte de la correction.

Contre-ion : Ion introduit dans une phase pour contrebalancer une charge électrique de signe opposé.

Espèce élémentaire : Les ions constitués d'un atome (ex : H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc.), les ETMs (ex : Pb^{2+} , Cu^{2+} , U^{2+} , etc.) de même que certains ions courants tels que l'ion carbonate CO_3^{2-} ou le nitrate NO_3^{2-} . Ces derniers ne sont ni formés ni dissociés par le modèle WHAM.

Notation p : Une variable précédée de « p » est lue comme suit : $pVar = -\log_{10}(Var)$. Cette notation permet d'améliorer la lisibilité des très grands ou très petits nombres. Elle est utilisée pour exprimer l'activité de l'ion hydrogène (pH) ou encore les constantes d'équilibre de différentes réactions chimiques (pK).

Site d'adsorption : Groupement fonctionnel sur lequel viennent se fixer les cations. La nomenclature utilisée est la même que dans les différentes publications. Un groupement R_i^- fait référence au modèle d'adsorption sur les acides humiques et fulviques et un groupement SOH fait référence au modèle d'adsorption sur les oxydes métalliques.

Variable d'entrée : Variable forçant le modèle.

Variable d'état : L'ensemble des variables permettant de définir complètement l'état du modèle en un instant donné.

Variable de sortie : Variable retournée par le modèle après exécution. Dans le cadre du couplage MOHID – WHAM, la seule variable de sortie de WHAM est le K_d .

Convention d'écriture

L'implémentation des équations en Fortran pour permettre le couplage de WHAM à MOHID requiert une convention de l'écriture des réactions chimiques. Tout d'abord, toutes les réactions sont exprimées en fonction des espèces élémentaires. La concentration en ion de chaque espèce élémentaire constitue une variable d'état du système puisque le système chimique est entièrement déterminé lorsque leur concentration est connue.

La convention utilisée est donc de noter tous les équilibres chimiques sous la forme suivante :

$$\frac{a_{produit}}{\prod(a_{réactif_i}^{stœchiométrie_i})} = K \quad [37]$$

Où :

- $a_{produit}$ Activité du produit
- $a_{réactif_i}$ Activité du réactif i de la réaction
- $stœchiométrie_i$ Stœchiométrie du réactif i
- K Constante d'équilibre de la réaction

Ainsi, une équation chimique implique un seul produit et la constante d'équilibre est égale à l'activité du produit divisée par le produit des activités des espèces élémentaires à la puissance de leur stœchiométrie. L'équation [38] permet de calculer l'activité du produit.

$$a_{produit} = K \times \prod(a_{réactif_i}^{stœchiométrie_i}) \quad [38]$$

2.3.2 Force ionique et activité d'un ion

La force ionique et l'activité d'un ion sont deux concepts fondamentaux au modèle WHAM. Ils sont décrits brièvement à titre de rappel. On se référera à un ouvrage de géochimie des eaux de surface pour une explication plus complète tel que Drever (1997).

Calcul de la force ionique

La force ionique d'une solution est une mesure de la concentration des ions en présence dans la solution. Elle est calculée par l'équation [39].

$$IS = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad [39]$$

Où :

- IS Force ionique (mol.l^{-1})
- c_i Concentration de l'ion i (mol.l^{-1})
- z_i Charge de l'ion i

La force ionique peut être calculée lorsque la concentration de toutes les espèces en solution est connue. Cependant, la concentration des espèces en solution dépend de leur activité (voir section 0), qui dépend à son tour de la force ionique. Le calcul du modèle chimique ne peut donc pas être résolu par des équations explicites, mais requiert la solution de l'équation implicite [40].

$$0 = IS - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad [40]$$

La solution initialement utilisée par le modèle WHAM était :

1. Estimer la force ionique,
2. Calculer les concentrations des ions sur la base de cette estimation
3. Calculer une nouvelle estimation de la force ionique par l'équation [40]
4. Retourner à l'étape 2 jusqu'à ce que la nouvelle estimation soit égale à l'estimation en cours.

Cette méthode est robuste, mais lente, puisqu'à chaque itération, l'approximation de la force ionique est légèrement meilleure. Puisque l'état du modèle dépend de la force ionique, cette dernière est une variable d'état du modèle. Ce faisant, la résolution de l'équation [40] pourra être réalisée par des algorithmes externes performants.

Calcul de l'activité d'un ion

L'activité d'un ion est une mesure de sa « concentration effective », c'est-à-dire la concentration de l'ion capable d'interagir pour atteindre l'équilibre chimique. Différents modèles permettent d'estimer l'activité d'un ion et le modèle WHAM utilise le modèle de Debye-Hückel étendu (voir Drever (1997) pour une explication approfondie de la notion d'activité et du modèle de Debye-Hückel étendu). Ce modèle calcule un coefficient d'activité γ dont la valeur dépend de la charge de l'ion. Le coefficient d'activité est égal à 1 si la force ionique est nulle et diminue vers 0 avec la croissance de la force ionique. L'activité d'un ion est le produit de la concentration de l'ion par le coefficient d'activité associé à la charge de l'ion.

Plusieurs implémentations du modèle de Debye-Hückel étendu existent. WHAM utilise les équations [41] à [43] (Tipping, 1994).

$$A = 0,27 + (0,0008 * T) \quad [41]$$

$$B = 0,33$$

$$\log_{10} \gamma_{|z|} = \frac{|z|^2 \times (-A \times \sqrt{IS})}{1 + 3|z| \times (B \times \sqrt{IS})} \quad [42]$$

$$a_X^z = \gamma_{|z|} [X^z] \quad [43]$$

Les différents paramètres et constantes sont:

- $[X^z]$ Concentration de l'ion X (mol.l⁻¹)
- $|z|$ Valeur absolue de la charge de l'ion X
- $\gamma_{|z|}$ Coefficient d'activité de l'ion de charge z
- IS Force ionique
- T Température en degré kelvin
- a_X^z Activité de l'ion X .

Les termes A et B sont estimés à partir des constantes physiques telles que la permittivité diélectrique, la constante des gaz parfaits et le nombre d'Avogadro.

2.3.3 Équilibre chimique

Le calcul des équilibres chimiques se fait en considérant toutes les réactions possibles (donc présentes dans les bases de données) entre les ions et molécules présents. L'équilibre entre les carbonates et le calcium ionique fournit un bon exemple, ne serait-ce que par la très grande importance des carbonates dans les eaux de surface. Ainsi, dans une solution en présence des espèces élémentaires Ca^{2+} , H^+ et CO_3^{2-} , les espèces présentes à l'équilibre sont : Ca^{2+} , H^+ , CO_3^{2-} , CaCO_3 , CaHCO_3^- , CaOH^+ , HCO_3^- , H_2CO_3 et OH^- . Chacune de ces espèces peut s'exprimer en fonction des espèces élémentaires, de leur stœchiométrie et d'une constante d'équilibre K sous la forme compacte proposée au Tableau 2.

Tableau 2: Représentation schématique des réactions d'un modèle chimique simple. La première colonne indique le produit d'une réaction, les colonnes 2 à 4 contiennent la stœchiométrie de la réaction et la cinquième colonne contient la constante d'équilibre de la réaction.

produit	Espèces élémentaires			$\log_{10} K$
	Ca^{2+}	H^+	CO_3^{2-}	
Ca^{2+}	1	0	0	0
H^+	0	1	0	0
OH^-	0	-1	0	-14,0
CO_3^{2-}	0	0	1	0
CaCO_3	1	0	1	3,0
CaHCO_3^-	1	1	1	11,6
CaOH^+	1	-1	0	-12,2
HCO_3^-	0	1	1	10,2
H_2CO_3	0	2	1	16,5

Dans le Tableau 2, la première colonne indique le produit d'une réaction. Les deuxième, troisième et quatrième colonnes indiquent la stœchiométrie de la réaction en fonction des espèces élémentaires.

La dernière colonne contient la constante d'équilibre intrinsèque de la réaction (exprimée sous forme de logarithme en base 10 pour une meilleure lisibilité). Chaque ligne fait référence à une réaction d'équilibre avec toute l'information nécessaire pour reconstruire l'équation d'équilibre. Par exemple, l'équation 44 représente la cinquième ligne du tableau.



Et l'équation d'équilibre associée (voir équation [37]) est l'équation [45] :

$$\frac{a_{CaCO_3}}{a_{Ca}a_{CO_3}} = K_{CaCO_3} = 10^3 \quad [45]$$

Où a_{CaCO_3} , a_{Ca} et a_{CO_3} sont les activités des différentes espèces et K_{CaCO_3} est la constante d'équilibre de la réaction dont la valeur est 1000.

Le système représenté par le Tableau 2 est résolu lorsque les bilans de masse sont bouclés. Puisque l'équilibre est calculé sur la base des activités, ces dernières doivent être converties en concentration par l'équation [46].

$$[X^z] = \frac{a_X^z}{\gamma_{|z|}} \quad [46]$$

Où la concentration $[X^z]$ est donnée par la division de l'activité a_X^z par le coefficient d'activité γ associé à la charge z .

Par exemple, pour le calcium, le bilan de masse est donné par l'équation [47].

$$0 = Ca_{tot} - ([Ca^{2+}] + [CaCO_3] + [CaHCO_3] + [CaOH^+]) \quad [47]$$

Donc si les concentrations totales des deux espèces élémentaires Ca et CO_3 sont connues, un système à deux équations et deux inconnues doit être résolu (bilan de masse du calcium et des carbonates). Dans le cas du proton H^+ , l'activité est calculée sur la base de la définition du pH.

$$a_H = 10^{-pH} \quad [48]$$

Puisque seule l'activité de l'ion libre est connue, le bilan de masse n'a pas à être calculé.⁴

2.3.4 Équilibre de sorption de la matière organique.

Le modèle WHAM permet l'adsorption et la complexation des ETMs avec deux composants majeurs de la matière organique : Les acides humiques et les acides fulviques. Les équations régissant les réactions avec ces molécules sont exactement les mêmes, seules les constantes d'équilibre sont différentes. Ainsi, le développement qui suit utilise le terme acide humique de manière générale et sous-entend un développement identique pour les acides fulviques.

Les acides humiques sont conceptualisés comme des sphères idéales possédant un nombre de sites de liaisons R^- connu. Ces sites peuvent être occupés par des cations en solution en fonction de leur

⁴ Il est techniquement possible de calculer un bilan de masse sur l'hydrogène pour calculer le pH à partir de la concentration des espèces chimiques en présence. Cependant, en pratique, des problèmes numériques d'arrondi rendent le bilan de masse sur les protons peu fiable. Le pH est donc une variable d'entrée plutôt qu'une variable d'état du modèle.

affinité. À l'équilibre, une charge résiduelle à la surface de la sphère est calculée et est compensée par l'accumulation de contre-ions provenant de la solution.

Le proton H^+ joue un rôle fondamental dans le calcul de l'équilibre et ses équations sont spécifiques. Les équations présentées dans cette section sont tirées de Tipping et al. (2011).



Où :

- R^- Site d'adsorption libre
- a_{H^+} Activité des protons
- RH Site d'adsorption couplé à un proton.

Cet équilibre dépend d'une constante d'équilibre calculé par les équations [50] et [51].

$$\frac{[R^-]a_{H^+}}{[RH]} = K_{RH} \exp(-2wzZ) \quad [50]$$

$$w = P \times \log_{10} IS \quad [51]$$

Où :

- K_{RH} Constante d'équilibre intrinsèque de la liaison du proton au site d'adsorption R
- $\exp(-2wzZ)$ Correction électrostatique de la constante d'équilibre intrinsèque
- w Facteur d'interaction électrostatique calculé par l'équation [51]
- z Charge du proton (+1)
- Z Charge résiduelle de surface de l'acide humique (eq.g⁻¹)
- P Paramètre empirique servant à calculer w
- IS Force ionique de la solution

L'équation [50] est réorganisée pour correspondre à la convention d'écriture des réactions chimiques (équation [52]).

$$\frac{[RH]}{[R^-]a_{H^+}} = \frac{1}{K_{RH} \exp(-2wzZ)} \quad [52]$$

La particularité du modèle d'adsorption sur les acides humiques est d'offrir un large éventail de forces d'adsorptions différentes pour la rétention des protons. Ainsi, deux familles de sites d'adsorption sont définis par le modèle : les sites de type *A* et de type *B*. La première famille est composée principalement d'acides carboxyliques tandis que la seconde est composée de sites à liaisons moins fortes, tel que des acides phénoliques (Lofts and Tipping, 1998). Pour bien en représenter l'hétérogénéité, chaque type de site possède quatre sous-types de sites décrits par des constantes d'équilibre situées de part et d'autre d'une valeur moyenne. Les équations [53] et [54] permettent de calculer les constantes d'équilibre des huit sous-types sur la base de quatre paramètres : deux valeurs de pK moyennes et deux facteurs de dispersion.

$$pK_i = pK_A + \frac{2i - 5}{6} \Delta pK_A \quad [53]$$

$$pK_{i+4} = pK_B + \frac{2i - 5}{6} \Delta pK_B \quad [54]$$

Où

- pK_1 à pK_4 sont les pK des sites de type A
- pK_5 à pK_8 sont les pK des sites de type B
- pK_A et pK_B sont les valeurs centrales de pK
- ΔpK_A et ΔpK_B sont les facteurs de dispersion
- i prend des valeurs de 1 à 4

Les ETMs peuvent réagir avec les deux types de sites selon l'équation [55].



Où M^{z+} est l'ion métallique de charge $z +$.

Les ions métalliques possèdent deux constantes d'équilibre, pK_{MA} et pK_{MB} . Ainsi, l'équation d'équilibre entre l'ion métallique et un site de type A est décrite par l'équation [56]. L'équation d'équilibre avec les sites de type B est similaire.

$$\frac{[R_A M^{z-1}]}{[R_A^{-1}] a_{M^{z+}}} = K_{MA} \exp(-2wzZ) \quad [56]$$

Où :

- $[R_A^{-1}]$ Concentration en site de type A libre
- $a_{M^{z+}}$ Activité de l'ion métallique
- K_{MA} Constante d'équilibre intrinsèque entre l'ion métallique et le site de type A

Le modèle conceptuel des acides humiques considère l'acide humique comme étant une sphère sur laquelle sont répartis les sites d'adsorption de façon aléatoire. Il arrive donc que certains sites soient jugés si proches les uns des autres qu'ils puissent générer des liaisons doubles ou triples avec les ions métalliques en solution. De telles liaisons sont appelées liaisons bidentées et tridentées. La constante d'équilibre intrinsèque entre un ion métallique et une liaison bi- ou tridentée est égale au produit des constantes d'équilibre intrinsèques entre l'ion métallique et chaque site d'adsorption. Les protons n'étant pas sujets à des liaisons bi- ou tridentées, leurs équilibres chimiques ne sont pas affectés. Finalement, toutes les combinaisons de site ne sont pas possibles. Tipping et al. (2011) dressent la liste de toutes les combinaisons possibles pour les sites bidentés (six combinaisons) et tridentés (huit combinaisons). Le produit des constantes d'équilibre intrinsèques signifie qu'un site d'adsorption double ou triple possédera une attraction très forte sur l'élément considéré.

Les abondances de chaque site sont calculées sur la base des paramètres suivants :

- n_A Concentration en site de type A par gramme d'acide humique (mol.g^{-1})
- n_B Concentration en site de type B par gramme d'acide humique fixé à $\frac{n_A}{2}$, (mol.g^{-1})
- f_{bi} Fraction des sites suffisamment proches pour générer des liens bidentés

- f_{tr} Fraction des sites suffisamment proches pour générer des liens tridentés

Les sites de sous-type 1 à 4 sont présents dans la proportion $\frac{n_A}{4}$ et les sites de sous-type 5 à 8, dans la proportion $\frac{n_B}{4}$. Les liens bidentés ont chacun une concentration de $f_{bi} \times \frac{n_A}{8}$, tandis que les liens tridentés ont une concentration de $f_{tr} \times \frac{n_A}{16}$.

Un exemple simple des réactions chimiques associées au lien bidenté de sous-type 1 et 2 est représenté aux équations [57] à [60].



Ces équations sont régies par les équilibres [61] à [64] (en accord avec la convention d'écriture).

$$\frac{[R_1HR_2^-]}{[R_1R_2^{2-}]a_{H^+}} = \frac{1}{K_1} \exp(-2w(1)Z) \quad [61]$$

$$\frac{[R_1R_2H^-]}{[R_1R_2^{2-}]a_{H^+}} = \frac{1}{K_2} \exp(-2w(1)Z) \quad [62]$$

$$\frac{[R_1R_2H_2]}{[R_1R_2^{2-}]a_{H^+}^2} = \frac{1}{K_1K_2} \exp(-2w(2)Z) \quad [63]$$

$$\frac{[R_1R_2M^{z-2}]}{[R_1R_2^{2-}]a_{M^{z+}}} = K_{MA}K_{MA} \exp(-2wzZ) \quad [64]$$

Où

- R_1 Site d'adsorption de sous-type 1
- R_2 Site d'adsorption de sous-type 2
- R_1R_2 Site d'adsorption double de sous-type 1-2
- K_1, K_2 Constante d'équilibre intrinsèque entre le proton et le site de sous-type 1 ou 2
- K_{MA} Constante d'équilibre intrinsèque entre l'ion métallique et les sites de type A
- z Charge de l'ion métallique
- Z Charge de surface résiduelle de l'acide humique

La constante d'équilibre des protons est définie par le sous-type de la liaison tandis que la constante d'équilibre des ions métalliques est définie par le type de liaison auquel appartient le sous-type.

Finalement, pour simuler la possibilité de groupement d'adsorption sur des ligands possédant une liaison moins forte, composé d'azote ou de soufre par exemple, un dernier paramètre dépendant de l'acide humique vient modifier la constante intrinsèque, le facteur de dispersion ΔpLK . Ainsi, trois forces d'adsorption sont générées pour chaque combinaison de sites doubles et triples.

Pour $i = 0:2$

$$pK_{Double} = pK_{M1} + pK_{M2} + i\Delta pLK$$

$$pK_{Triple} = pK_{M1} + pK_{M2} + pK_{M3} + i\Delta pLK$$

Fin

Le ratio entre les trois types de sites est fixé à 90,1% lorsque $i = 0$, à 9,0% lorsque $i = 1$, et à 0,9% lorsque $i = 2$. Autrement dit, la très grande majorité des sites d'adsorption n'est pas affectée par le facteur de dispersion, mais les sites les plus rares sont également ceux présentant les plus fortes constantes d'adsorption intrinsèques.

L'hétérogénéité des acides humiques est donc décrite par huit sites d'adsorption différents pouvant se combiner entre eux pour offrir six sites bidentés et huit sites tridentés. Ces 14 sites multidentés possèdent chacun trois forces de liaisons différentes et doivent être modélisés indépendamment. Ainsi, le modèle d'adsorption sur les acides humiques requière la modélisation de 50 sites distincts donc 50 variables d'état additionnelles. Si on se rapporte à la structure du modèle chimique présentée au Tableau 2, l'ajout des acides humiques au modèle de spéciation chimique ajoute 50 colonnes (variables d'état) au tableau. Les réactions de protonation (équilibre entre le site et les protons) ajoutent huit équations pour les sites monodentés, trois équations par site bidenté (voir équations [57] à [59]) et sept équations par site tridenté (non représentées ici) pour un total de 230 équations. Chaque ion réagissant avec les acides humiques ajoutera 50 équations d'équilibre au modèle (une par site d'adsorption). Si des acides fulviques sont également présents dans le modèle, le nombre de variables d'état et d'équation est doublé.

Tout comme pour le modèle d'équilibre chimique, le modèle de sorption sur les acides humiques est résolu lorsque le bilan de masse de chaque site est respecté. Ainsi, pour un site monodenté, le bilan de masse est donné par :

$$0 = R_{i_{total}} - \left(R_i^- + R_iH + \sum R_iX^{Z-1} \right) \quad [65]$$

Où :

- $R_{i_{total}}$ Concentration totale en site de sous-type i
- R_i^- Concentration en sites R_i libre
- R_iH Concentration en sites R_i liés à un proton
- R_iX^{Z-1} Concentration en sites R_i liés à l'ion X^{Z+}

Pour un site bidenté, le bilan de masse équivalent est donné par :

$$0 = R_iR_j_{total} - \left(R_iR_j^{Z-} + R_iHR_j^- + R_iR_jH^- + R_iR_jH_2 + \sum R_iR_jX^{Z-2} \right) \quad [66]$$

Charge résiduelle de la phase

La variable Z est la charge résiduelle des acides humiques et est calculée en eq/g_{AH} (équivalent par gramme d'acide humique). Elle est calculée en faisant la somme de la charge de tous les complexes générés par le modèle chimique. Cependant, le calcul de l'équilibre chimique dépend de la charge résiduelle (voir équations [50] à [64]). Cette interdépendance signifie que la charge résiduelle doit être calculée par l'équation implicite [67].

$$0 = Z - \sum [RX]_i z_{RX_i} \quad [67]$$

Où $[RX]$ est la concentration du complexe RX et z_{RX_i} est la charge associée au complexe RX_i .

La charge résiduelle constitue donc une variable d'état de WHAM puisque sa valeur est nécessaire pour définir l'état du modèle. Une charge résiduelle doit être calculée pour les acides humiques, les acides fulviques et les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium (section 2.3.5). Les argiles possèdent également une charge résiduelle. Mais dans leur cas, il s'agit d'une variable algébrique calculée sur la base des paramètres du modèle (section 2.3.6)

2.3.5 Les oxydes

Les oxydes de fer, manganèse ou aluminium sont modélisés par des équations similaires aux acides humiques et sont décrits en détail par Lofts et Tipping (1998). Les deux principales différences étant que les équations chimiques sont écrites sous forme d'échange d'ions et que les liaisons à des sites doubles ou triples sont impossibles.

La relation des oxydes avec les protons est exprimée par les deux expressions suivantes :



Où SO^- est un site d'adsorption.

Comme dit précédemment, WHAM considère l'adsorption d'un métal M^{z+} par échange d'ion avec un proton. Ainsi, la réaction chimique de liaison d'un métal est donnée par :



Les réactions 68, 69 et 70 sont décrites par les équilibres des équations [71], [72] et [73] :

$$\frac{[SOH_2^+]}{[SOH]a_H} = \frac{1}{K_{H_1}} \exp(-2wZ) \quad [71]$$

$$\frac{[SO^-]a_H}{[SOH]} = K_{H_2} \exp(2wZ) \quad [72]$$

$$\frac{[SOM^{(z-1)+}]a_H}{[SOH]a_M} = K_{MH} \exp(-2w(z-1)Z) \quad [73]$$

Où :

- K_{H_1} et K_{H_2} Constantes d'équilibre intrinsèques des équations de protonation
- K_{MH} Constante d'équilibre intrinsèque des équations d'échange d'ion
- a_H et a_m Activités des protons et des métaux
- Z Charge de surface de l'oxyde (eq/m²)
- w Facteur d'interaction électrostatique calculé par l'équation [74]

$$w = P \times \log_{10}(IS) \quad [74]$$

- P Paramètre empirique de WHAM
- IS Force ionique de la solution

Puisque l'espèce chimique commune aux équations [68], [69] et [70] est SOH , c'est la concentration de cette dernière qui est considérée comme un réactif, donc comme une variable d'état et qui figure en colonne dans le Tableau 2. Pour être consistant avec la convention d'écriture des réactions chimiques (voir section 2.3.1), les équations [72] et [73] sont reformulées comme suit :

$$\frac{[SO^-]}{[SOH]a_H^{-1}} = K_{H_2} \exp(-2w(-1)Z) \quad [75]$$

$$\frac{[SOM^{(z-1)+}]}{[SOH]a_M a_H^{-1}} = K_{MH} \exp(-2w(z-1)Z) \quad [76]$$

Comme dans le cas du modèle des acides humiques, les sites d'adsorption des oxydes présentent une certaine hétérogénéité. Celle-ci est modélisée par trois constantes d'équilibre intrinsèques pK_{MH_0} (90,1% des sites d'adsorption), pK_{MH_1} (9% des sites) et pK_{MH_2} (0,9% des sites) dont les valeurs sont données par l'équation [77]:

$$pK_{MH_i} = pK_{MH_0} + i \times \Delta pK_{MH} \quad [77]$$

Le modèle d'adsorption sur les oxydes requiert donc quatre variables d'état additionnelles, soit les concentrations en sites SOH_0 , SOH_1 et SOH_2 de même que la charge de surface Z pour chaque phase d'oxydes ajoutée au modèle.

2.3.6 Les argiles

Le modèle d'adsorption aux argiles est le plus simple de WHAM puisqu'il n'inclut aucun site d'adsorption discret. Les argiles ne possèdent qu'une charge résiduelle de surface qui est calculée sur la base de deux paramètres : La capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique (SS) de l'argile (équation [78]).

$$Z = CEC \times SS \quad [78]$$

Où :

- Z Charge résiduelle (eq/g)
- CEC Capacité d'échange cationique (eq/m²)
- SS Surface spécifique (m²/g)

L'équilibre électrochimique est calculé à l'aide du modèle de la couche diffuse (voir section 2.3.7).

2.3.7 Équilibre de la couche diffuse

La charge résiduelle des acides humiques et fulviques, des oxydes et des argiles signifie qu'à l'équilibre ces phases sont des colloïdes ou particules chargées. Il se forme donc autour de ces colloïdes et particules une couche mince, appelée « couche diffuse », dans laquelle s'accumulent des ions de charge opposée pour contrebalancer la charge résiduelle. Un ion dans la couche diffuse est considéré immobilisé, donc adsorbé. Le volume de cette couche diffuse est donné par l'équation [79] pour les acides humiques et fulviques, par l'équation [80] pour les oxydes métalliques et par l'équation [81]

pour les argiles. Tous les volumes sont en litre par gramme de particule considérée (acide humique/fulvique, oxyde ou argile).

$$V_{DAH} = \frac{10^3 N_{Av}}{M} \times \frac{4\pi}{3} \times \left[\left(r + \frac{1}{\kappa} \right)^3 - r^3 \right] \quad [79]$$

Où :

- V_{DAH} Volume de la couche diffuse des acides humiques ou fulviques (m³)
- N_{Av} Nombre d'Avogadro
- M Masse molaire de l'acide humique (g.mol⁻¹)
- r Rayon de l'acide humique (m)
- κ Longueur de Debye-Hückel (m).

$$V_{D_{oxyde}} = \frac{10^{-3}}{\rho} \left[\frac{\left(r + \frac{1}{\kappa} \right)^3}{r^3} - 1 \right] \quad [80]$$

Où :

- $V_{D_{oxyde}}$ Volume de la couche diffuse de l'oxyde (m³)
- ρ Masse volumique de la particule (g/cm³)
- r rayon moyen de la particule (m)
- κ Longueur de Debye-Hückel (m).

$$V_{D_{argiles}} = \frac{10^3 \times SS}{\kappa} \quad [81]$$

Où :

- $V_{D_{argile}}$ Volume de la couche diffuse de l'argile (m³)
- SS Surface spécifique de l'argile (m²/g)
- κ Longueur de Debye-Hückel (m).

La longueur de Debye-Hückel se calcule par l'équation [82] :

$$\kappa = \frac{\sqrt{IS}}{3,04E - 10} \quad [82]$$

Où IS est la force ionique de la solution (eq.l⁻¹).

Le volume de la couche diffuse en litre par litre de solution totale est donc :

$$V_D = V_{D_X} \times C_X \quad [83]$$

Où :

- V_D Volume de la couche diffuse en litre par litre de solution totale (l.l⁻¹)
- V_{D_X} Volume de la couche diffuse en litre par gramme de particule X (l.g⁻¹)
- C_X Concentration de particule X dans la solution totale (g.l⁻¹).

Le volume maximal de la couche diffuse doit encore être corrigé pour les phases présentant une faible charge de surface. En effet, une phase ayant une charge de surface quasi-nulle verrait sa couche diffuse présenter une concentration en contre-ions inférieure à la solution, ce qui est impossible. Le volume maximal de la couche diffuse est donc corrigé par l'équation [84].

$$V_{D_{max}} = \frac{V_D \times K_Z |Z|}{1 + K_Z |Z|} \quad [84]$$

Où :

- K_Z Paramètre de contrôle
- $|Z|$ Valeur absolue de la charge résiduelle de la phase

Finalement, pour éviter les problèmes numériques dus à une force ionique très faible (qui mènerait à un volume de couche diffuse très grand à cause de la division par un petit nombre), le modèle WHAM limite le volume des couches diffuses dues aux phases particulières à 25% du volume total de la solution. L'équation de contrôle est :

$$V_{D_X} = \frac{f_{DL} \times V_{D_{X_{max}}}}{f_{DL} + \sum V_{D_{max}}} \quad [85]$$

Où :

- V_{D_X} Volume de la couche diffuse de la phase X
- $V_{D_{X_{max}}}$ Volume maximal de la couche diffuse calculé par les équations [79] à [81]
- $\sum V_{D_{max}}$ Somme des volumes maximaux des couches diffuses des différentes phases présentes dans le modèle
- f_{DL} Fraction maximale des volumes des couches diffuses, fixée à 25%.

Dans le modèle de couche diffuse utilisé par WHAM, la concentration en contre-ion dans la couche diffuse est liée à la concentration du même ion dans la solution par l'équation [86].

$$\frac{C_{CD_X}}{C_{sol}} = K_{sel} \times R^{|z|} \quad [86]$$

Où :

- C_{CD_X} Concentration de l'ion dans la couche diffuse de la phase X
- C_{sol} Concentration de l'ion dans la solution
- K_{sel} Constante de sélectivité spécifiant la propension d'un ion à s'adsorber.
- R Variable d'état contrôlant l'équilibre
- $|z|$ Valeur absolue de la charge de l'ion.

Dans la version actuelle de WHAM, tous les ions ont une constante de sélectivité de 1.

La variable R ne peut être calculée directement puisqu'elle dépend des concentrations des différents ions en solution et que l'équilibre de ces derniers dépend de leur concentration dans la couche diffuse. Elle doit donc être calculée par l'équation implicite [87].

$$0 = Z_X - \sum C_{CD_{X_i}} \times Z_i$$

$$0 = Z_X - \sum [K_{sel} \times R^{|z_i|} \times C_{sol}] \times Z_i$$
[87]

Où la seconde équation est une réécriture de la première intégrant l'équation [86].

Ainsi, en connaissant la charge résiduelle à neutraliser, le volume dans lequel peuvent s'accumuler les contre-ions et le ratio entre la concentration des contre-ions dans la solution et la concentration dans la couche diffuse, il est possible de calculer la concentration des contre-ions piégés dans la couche diffuse.

Solution vraie versus Solution aqueuse

Le modèle WHAM sépare la solution en trois sous-volumes : le volume de solution vraie, le volume de couche diffuse des phases colloïdales et le volume de couche diffuse des phases particulières. Ainsi, à la Figure 5, la zone pâle correspond à la solution vraie, la zone pointillée au volume de couche diffuse des phases colloïdales et la zone quadrillée au volume de couche diffuse de la fraction particulière. La somme des trois volumes correspond au volume total de la solution et chaque fraction est exprimée en litre par litre de solution. Ainsi, le volume total de la solution est de 1 litre par litre de solution (une évidence, mais qui a son importance dans les calculs qui suivront).

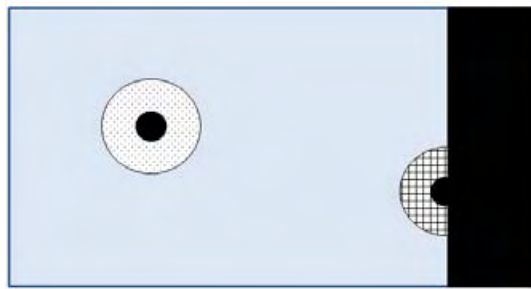


Figure 5: Représentation schématique des fractions de volume, adapté de Lofts (2012). La zone quadrillée correspond au volume diffus des phases particulières, la zone pointillée correspond au volume diffus des phases colloïdales et dissoutes et la zone pâle correspond au volume de la solution vraie. Le volume aqueux correspond à la somme du volume de solution vraie et du volume diffus des phases colloïdales et dissoutes.

Le volume de solution mobile est le volume dit aqueux et est la somme du volume de solution vraie et du volume de couche diffuse associé aux phases colloïdales (équation [88]).

$$V_{aq} = V_{vraie} + V_{CD_{colloïdale}}$$
[88]

Le volume aqueux contient donc la totalité de la phase dissoute tandis que le volume restant contient la totalité de la phase particulière et correspond au volume de solution filtré. Ainsi, les concentrations mesurées dans la phase dissoute sont exprimées en gramme par litre de solution aqueuse (et non en gramme par litre de solution totale). Puisque les calculs de WHAM sont réalisés à partir des concentrations en gramme par litre de solution totale, il faut convertir les unités à l'aide de l'équation [89]. Cette équation est utilisée pour exprimer les concentrations des différentes phases colloïdales en gramme par litre de solution totale.

$$C_{totale} \times V_{totale} = C_{aq} \times V_{aq}$$
[89]

Où :

- C_{total} Concentration en gramme par litre de solution totale (g.l⁻¹)
- $C_{aqueuse}$ Concentration en gramme par litre de solution aqueuse (g.l⁻¹)

L'équation [89] met également en lumière une équation implicite :

$$V_{aq} = V_{vraie} + \sum V_{CD_{colloïdale}} \quad [90]$$

$$V_{CD_{colloïdale}} = f(C_{totale}) \quad [91]$$

$$C_{totale} = C_{aq} \times \frac{V_{aq}}{V_{totale}} \quad [92]$$

Où $f(C_{totale})$ correspond aux différentes équations permettant de calculer le volume de la couche diffuse des différentes phases (acides humiques / fulviques, oxydes métalliques ou argiles, équations [79] à [85]).

En résumé, le calcul du volume aqueux dépend de la somme des volumes des couches diffuses des phases colloïdales. Ces derniers sont fonction de la concentration en gramme par litre de solution totale de leur phase respective. Et cette concentration en gramme par litre de solution totale dépend du volume de la solution aqueuse.

Le volume de la solution aqueuse est donc calculé par l'équation implicite [93].

$$0 = V_{totale} - V_{aq} - \sum V_{CD_{particulaire}} \quad [93]$$

En pratique, le volume de la couche diffuse des phases particulières est négligeable dans les eaux de surface. Il est par contre important dans les sols et les sédiments.

Le modèle d'adsorption à couche diffuse permet d'adsorber des ions sur une sélection de leur charge uniquement puisque leur constante de sélectivité K_{sel} est unitaire. Le modèle d'adsorption dans la couche diffuse requiert donc une variable d'état globale, le volume aqueux de la solution, et une variable d'état par phase, soit le ratio entre les concentrations dans la solution et dans la couche diffuse.

2.3.8 Conclusion du modèle théorique

Le modèle de spéciation chimique WHAM possède une grande complexité intrinsèque. Il a fait l'objet de nombreuses révisions depuis sa création il y a 20 ans et de nombreuses publications permettent d'en cerner les caractéristiques (Tipping, 1994; Lofts and Tipping, 1998; Tipping et al., 2011). Ces travaux utilisent pour la première fois la notion de variable d'état. Cette notion permet de conceptualiser les processus comme étant simultanés (et non plus séquentiels) et permet d'exprimer mathématiquement les différents processus sous forme d'équations implicites.

Les variables d'état choisies pour cette implémentation du modèle sont donc :

- La concentration des réactifs élémentaires
 - o Ions dissociés et complexes simples (ex : H⁺, Ca²⁺, OH⁻, SO₄²⁻)
 - o Sites d'adsorption libres des acides humiques (ex : R⁻, R₁R₂²⁻)
 - o Sites d'adsorption liés à un proton des oxydes métalliques (ex : SOH)

- La charge résiduelle des acides humiques / fulviques et des oxydes métalliques Z
- Le rapport entre les concentrations des ions dans la solution vraie et dans les couches diffuses pour chaque phase (acides humiques / fulviques, oxydes métalliques et argiles) R
- La force ionique de la solution IS
- Le volume aqueux de la solution V_{aq}

De plus, une fonction d'état permet de décrire chaque variable en fonction des autres variables d'état (bilans de masse, de charge et de volume). Cette nouvelle écriture a permis de découpler le calcul du modèle de la méthode numérique utilisée pour le résoudre. Un solveur a donc été couplé à WHAM, qui ne dépend plus exclusivement d'un solveur interne (voir section 2.4.3).

Les paramètres sont très nombreux et le modèle est sur-paramétré (com. pers. de Stephen Lofts), surtout dans le cadre d'un modèle ne calculant que l'adsorption – désorption. Ces paramètres se justifient cependant dans le cadre d'un modèle de spéciation chimique, permettant une connaissance beaucoup plus fine de l'état chimique de l'eau. De plus, le modèle WHAM a été éprouvé dans de nombreuses applications environnementales (Lofts and Tipping, 2000; Di Toro et al., 2001; Cao et al., 2006; Almås et al., 2007; Shi et al., 2007; Gandois et al., 2010). Enfin, des valeurs par défaut sont proposées pour chaque paramètre dans les bases de données et le modèle final est plausible chimiquement.

2.4 Couplage des modèles additionnels

Le code source de MOHID est libre⁵. Il est écrit en Fortran 90 et est en constant développement. Pour des raisons de stabilité du code, la version de MOHID no. 83793 datée du 7 décembre 2012 a été utilisée pour développer les ajouts de ces travaux. Tous les nouveaux calculs ont été circonscrits dans un nouveau module, nommé ECOSORB en référence à ECOLAB et au processus d'adsorption. L'usage d'un module en Fortran 90 permet d'encapsuler toutes les routines, fonctions et variables en un seul endroit et d'en ouvrir l'accès ou non au reste du programme. Toutes les modifications au code source de MOHID faites à l'extérieur du module ECOSORB ont eu pour objet de lier ce module au reste du code MOHID. Les fonctions d'accès aux valeurs de MES, d'ETM et de débit sont un exemple de fonctions externes ajoutées à MOHID pour alimenter le module ECOSORB. La Figure 6 résume les modifications faites au code original telles que rencontrées lors de l'exécution de MOHID.

⁵ <http://mohid.codeplex.com/>

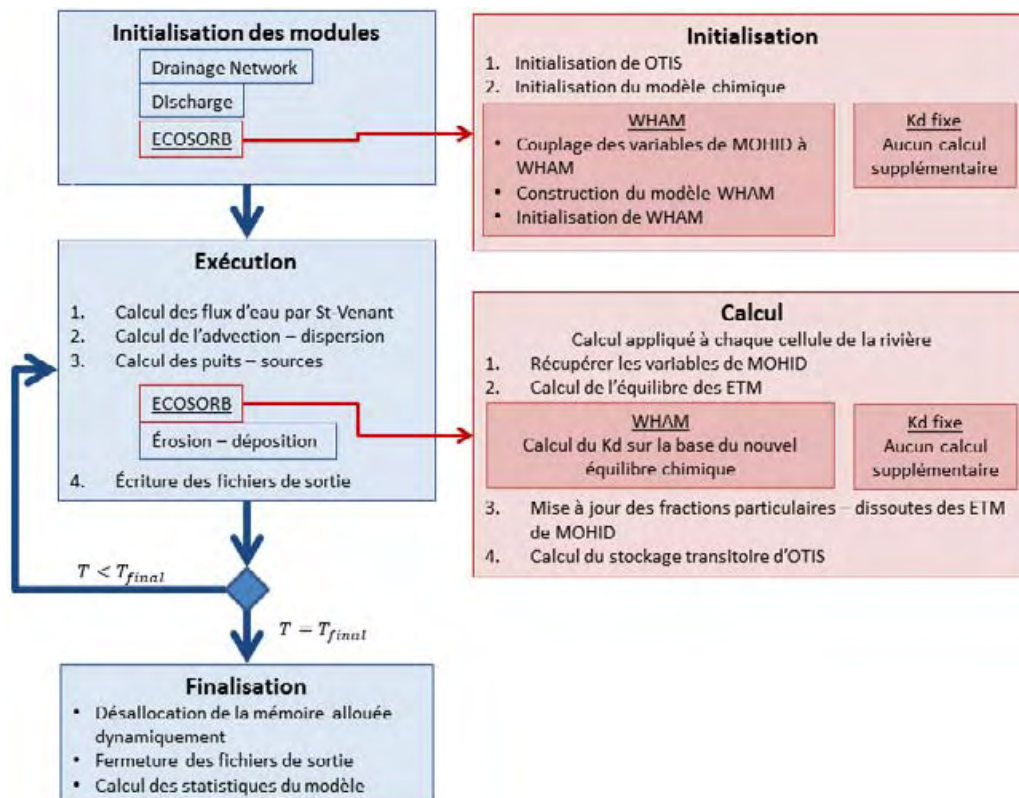


Figure 6: Schéma de résolution d'un modèle de rivière de MOHID et de ses modules associés. La section de gauche (bleue) correspond au modèle original tandis que la section de droite (rouge) inclut les ajouts réalisés dans le cadre des présents travaux.

Les différentes stratégies adoptées pour le couplage des modèles sont décrites en détail dans les trois sous-sections suivantes.

2.4.1 Couplage d'OTIS

Le modèle OTIS permet de simuler trois processus de transport sur une rivière : l'advection, la dispersion et le stockage transitoire. De plus, il permet d'utiliser comme données d'entrées des débits ponctuels d'affluents ayant une concentration donnée en élément en suspension de même que des débits latéraux diffus (provenant par exemple de la nappe) possédant également une concentration en élément en suspension. Le modèle de base MOHID calcule également l'advection et la dispersion tout en permettant l'ajout de débits ponctuels et une connectivité bidirectionnelle entre la nappe et la rivière. Ainsi, le seul apport original du modèle OTIS est le terme de stockage transitoire. Cependant, l'ajout ou la modification d'une équation aux dérivées partielles à un modèle déjà établi n'est pas une tâche triviale puisque des modifications profondes doivent être apportées au code. Dans le cadre du MRN, il a été possible d'utiliser la structure de résolution numérique de MOHID pour inclure OTIS avec un traitement mathématique simple. Puisque MOHID résout le modèle de rivière de manière séquentielle (voir Figure 6 : calcul de l'hydraulique, puis de l'advection – dispersion et enfin des puits – sources), il a été possible de conceptualiser le stockage transitoire comme étant un puits – source et donc d'en calculer les effets indépendamment de l'advection – dispersion. Ainsi, le stockage transitoire est calculé indépendamment à l'aide des équations simplifiées [94] et [95].

$$\frac{dC}{dt} = \alpha(C_s - C) \quad [94]$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \alpha \frac{A}{A_S} (C - C_S) \quad [95]$$

Cette procédure entraîne une imprécision numérique puisque l'advection, la dispersion et le stockage transitoire devraient s'effectuer simultanément. Cependant, en découplant ces processus, les équations [94] et [95] peuvent être exprimées sous la forme d'une unique équation différentielle ordinaire (ÉDO) d'ordre 1. Cette dernière peut être résolue symboliquement pour ainsi s'affranchir de toute instabilité numérique⁶, quel que soit le pas de temps utilisé.

La première étape consiste à calculer la concentration totale (rivière + zone de stockage transitoire) (équations [96] et [97]), puis à exprimer la concentration dans la rivière en fonction de la concentration dans la zone de stockage transitoire et de la concentration totale (équation [98]).

$$(A + A_S) * C_{tot} = A * C + A_S * C_S \quad [96]$$

$$C_{tot} = \frac{A}{A + A_S} C + \frac{A_S}{A + A_S} C_S \quad [97]$$

$$C = \frac{A + A_S}{A} C_{tot} - \frac{A_S}{A} C_S \quad [98]$$

Le modèle de stockage transitoire ne contient plus qu'une seule ÉDO :

$$\frac{dC_S}{dt} = -\alpha \left(1 + \frac{A}{A_S}\right) C_S + \alpha \frac{(A + A_S)}{A_S} C_{tot} \quad [99]$$

Cette dernière équation est de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = ax + b \quad [100]$$

La solution analytique de l'équation [100] est :

$$x = \left(x_0 + \frac{b}{a}\right) \exp(a(t - t_0)) - \frac{b}{a} \quad [101]$$

En posant :

$$a = -\alpha \left(1 + \frac{A}{A_S}\right) \quad [102]$$

$$b = \alpha \frac{(A + A_S)}{A_S} C_{tot} \quad [103]$$

Il est possible d'exprimer la concentration en soluté dans la rivière et dans la zone de stockage transitoire (équations [104] et [105]):

⁶ L'instabilité numérique n'est pas abordée dans cet ouvrage puisqu'elle concerne essentiellement les équations de St-Venant et de dispersion. Puisque ces équations n'ont pas été modifiées, aucun problème d'instabilité n'a été relevé, à l'exception de l'ajout des équations d'OTIS. La résolution symbolique des équations a levé cet obstacle. Cependant, pour en savoir plus, le livre *Numerical Recipes in C* (Press, 2007) s'avère être un excellent point de départ.

$$C_s = (C_{S_0} - C_{tot}) \exp\left(-\alpha \left(\frac{A_s + A}{A_s}\right) \Delta t\right) + C_{tot} \quad [104]$$

$$C = \frac{A + A_s}{A} C_{tot} - \frac{A_s}{A} C_s \quad [105]$$

Les équations [104] et [105] permettent de résoudre le modèle OTIS de manière symbolique. Ainsi, la solution calculée est inconditionnellement stable et offre la précision numérique optimale aux équations [94] et [95]. Les équations [104] et [105] ont été ajoutées à MOHID dans le module ECOSORB.

2.4.2 Couplage du modèle de Kd fixe

Le modèle de Kd fixe ne comporte qu'un seul paramètre, le Kd. Il maintient ensuite le rapport de l'équation [106] constant en ajustant les concentrations d'ETM dissoutes et particulaires.

$$Kd = \frac{C_{part}^*}{C_{diss}} \quad [106]$$

Où :

- Kd Coefficient de partition (l.kg⁻¹)
- C_{part}^* Concentration en ETM particulaire (mg.kg⁻¹)
- C_{diss} Concentration en ETM dissous (mg.l⁻¹)

Le modèle de Kd fixe requiert donc un seul paramètre, le Kd. En connaissant la concentration totale d'ETM dans un segment de rivière de même que la masse de MES, il est possible de calculer le nouvel équilibre des deux fractions directement. Il faut également noter que le Kd requiert la concentration des ETMs particulaires en mg d'ETM par kg de MES tandis que le modèle MOHID transporte les ETMs particulaires en mg d'ETM par litre d'eau. Les équations [107] et [108] permettent de réaliser les conversions nécessaires.

$$C_{diss} = \frac{C_{tot}}{Kd * MES * 10^{-6} + 1} \quad [107]$$

$$C_{part} = C_{tot} - C_{diss} \quad [108]$$

Où :

- C_{part} Concentration en ETM particulaire (mg.l⁻¹)
- C_{tot} Concentration totale en (mg.l⁻¹) de l'ETM telle que $C_{tot} = C_{diss} + C_{part}$
- MES Concentration en MES (mg.l⁻¹)
- 10^{-6} Facteur de conversion (kg.mg⁻¹)

Le modèle de Kd fixe est 0D (voir Figure 4). Il doit donc être appliqué à chaque segment de rivière du modèle, mais compte tenu de son faible temps de calcul, il constitue un modèle très simple à mettre en œuvre et à utiliser.

2.4.3 Couplage de WHAM

Le couplage entre MOHID et WHAM est plus complexe que celui entre MOHID et le modèle de Kd fixe. Premièrement, le modèle WHAM ne considère pas la concentration totale en ETM, mais uniquement

la fraction dite labile. La fraction résiduelle, qui correspond aux ETMs trop fortement liés aux MES, doit donc être estimée et extraite des calculs de WHAM. La concentration en ETM considérée par WHAM est donc donnée à l'équation [109].

$$C_{tot}^* = C_{diss} + (1 - f_{res}) \times C_{part} \quad [109]$$

$$C_{res} = f_{res} \times C_{part} \quad [110]$$

Où :

- C_{tot}^* Concentration labile totale (mg.l⁻¹)
- f_{res} Fraction résiduelle en ETM
- C_{res} Concentration en ETM dans la fraction résiduelle (mg.l⁻¹)

Le modèle WHAM est ensuite en mesure de calculer le Kd en fonction des paramètres physico-chimiques de l'eau, schématisé par l'équation [111].

$$Kd = f(C_{tot}^*, MES, pH, T, C_{majeurs}) \quad [111]$$

Où

- pH pH de l'eau
- T Température en degré Celsius
- $C_{majeurs}$ Concentration des ions majeurs en solution (mg.l⁻¹)

Les concentrations respectives des fractions dissoutes et particulaires des ETMs sont reconstruites à l'aide des équations [112] et [113].

$$C_{diss} = \frac{C_{tot}^*}{Kd * MES * 10^{-6} + 1} \quad [112]$$

$$C_{part} = C_{tot}^* - C_{diss} + C_{res} \quad [113]$$

La résolution de l'équation [111] présente de nombreux défis algorithmiques. En effet, le modèle WHAM peut demander la résolution implicite simultanée de centaines d'équations. Cette complexité a demandé la réécriture du modèle WHAM puisque la version originale du modèle WHAM était écrite en Visual Basic. Sans se lancer dans la comparaison des performances des différents langages de programmation, il est utile de rappeler la différence entre un langage de programmation interprété et un langage nécessitant une compilation. Le langage interprété (ex : Visual Basic, Matlab, Python, R) nécessite un logiciel pour l'exécution du code. Ainsi, à chaque exécution, le logiciel lit le code, l'interprète et l'exécute. À l'inverse, un langage compilé (ex : C/C++, Fortran) doit être compilé avant d'être exécuté. Durant l'étape de compilation, le compilateur « traduit » le code source en un code pouvant être lu directement par le processeur de l'ordinateur.

Les deux approches ont leurs avantages et leurs inconvénients. Ainsi, le développement d'un modèle est beaucoup plus rapide dans le cas des langages interprétés par une syntaxe généralement beaucoup plus flexible. À l'inverse, les temps de calculs d'un code compilé sont généralement plus rapides que ceux d'un code interprété réalisant la même tâche. L'accélération peut facilement être d'un ou deux

ordres de grandeur (de 10 à 100 fois plus rapides) pour une implémentation identique (expérience personnelle), justifiant alors le passage d'un code interprété à un code compilé.

Dans le cadre du couplage de WHAM et MOHID, la réécriture du code de WHAM en Fortran 90 a été requise pour des raisons de temps de calcul et pour des raisons de compatibilité entre les deux modèles et a été réalisée lors d'un séjour au Centre for Ecology and Hydrology de Lancaster (Royaume-Uni). De plus, le passage au Fortran 90 a permis de s'affranchir du système d'exploitation Windows et d'utiliser le modèle autant dans l'environnement Windows que Linux.

L'implémentation de WHAM en Fortran 90 et son intégration à l'environnement de MOHID a requis l'écriture de plus de 6000 lignes de code séparées en trois sections :

1. Initialisation de WHAM
2. Calcul des fonctions d'état
3. Sorties du modèle

L'initialisation gère toutes les opérations qui doivent être réalisées une seule fois en début de calcul. Deux initialisations peuvent être distinguées : l'initialisation globale, consistant à lire les bases de données et à construire le modèle et l'initialisation locale qui consiste à accepter des variables d'entrée et à préparer une exécution du modèle.

Initialisation globale

L'initialisation globale est réalisée par la fonction `INITIALIZE_WHAM`. Cette fonction lit les différents fichiers de WHAM :

- Le premier est `WHAM.ini` et contient la description des paramètres globaux (ex : facteurs de conversion entre degrés Celsius et Kelvin) et le lien vers les bases de données des huit phases sur lesquelles peuvent s'adsorber les ions (acides humiques, acides fulviques, oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, quartz, silice et argile).
- Le second fichier, `default.db7`, est la base de données chimique par défaut. Ce fichier liste toutes les espèces chimiques qu'il sera possible de modéliser, de même que les réactions d'équilibres pouvant avoir lieu.
- Le troisième fichier, `MonModele.wi`, est le problème d'équilibre chimique que l'utilisateur souhaite résoudre. Cette définition de problème contiendra les ions en présence et les conditions physico-chimiques de l'eau (pH, température, $p\text{CO}_2$). Ce fichier contient également la liste des bases de données des phases qui devront être chargées.
- Finalement, les bases de données requises sont lues (`humic acid.ph7`, `fulvic acid.ph7`, `iron oxide.ph7`, `aluminium oxide.ph7`, `manganese oxide.ph7`, `clay.ph7`).

Lorsque toute l'information nécessaire à WHAM est rassemblée, la construction des différents modèles peut commencer. Les grandes étapes sont :

- Calcul du nombre de réactions chimiques
- Génération des équations du modèle chimique
- Génération des équations du modèle d'adsorption aux acides humiques et fulviques
- Génération des équations du modèle d'adsorption aux oxydes
- Génération des équations du modèle d'adsorption aux argiles
- Construction du vecteur des variables d'état

À la fin de l'initialisation, il ne manque plus que les variables d'entrée au modèle pour pouvoir calculer l'équilibre chimique des ETMs.

Initialisation locale

L'initialisation locale est appelée à chaque calcul du Kd. Il s'agit de l'étape qui gère toutes les hypothèses de modélisation demandées par l'utilisateur. Par exemple, dans le cas d'étude de la Garonne (voir section 2.8), la fonction d'initialisation locale détermine, en fonction de la concentration en MES, la concentration des MES en acides humiques, acides fulviques, oxydes de fer et de manganèse et en argiles. Cette fonction, spécifique au cas d'étude, est nommée `SetPhaseConcentrations`.

Une fois les variables d'entrée fournies au modèle, l'initialisation locale doit choisir la valeur initiale des variables d'état. De ce choix dépend l'efficacité numérique de la résolution du modèle.

Calcul des fonctions d'état

Le calcul des fonctions d'état représente l'exécution du modèle et est calculé par la fonction `ComputeResidues`. La forme mathématique choisie pour représenter est :

$$0 = f(x) \quad [114]$$

Où x représente le vecteur des variables d'état et $f(x)$ représente le système d'équation des fonctions d'état. La fonction `ComputeResidues` prend en entrée le vecteur des variables d'état et retourne la valeur des fonctions d'état, nommé le résidu. Le modèle est résolu lorsque le résidu est nul.

Calcul des sorties du modèle

Lorsque le modèle est à l'équilibre, la fonction `GetKD` est appelée. Celle-ci récupère les concentrations en ETMs dans les phases dissoutes et particulières et renvoie le Kd calculé. Il aurait été possible de renvoyer directement les concentrations des différentes phases, mais pour garantir que le bilan de masse soit respecté, seul le Kd est renvoyé. Le modèle MOHID recalcule les concentrations des différentes phases sur la base du Kd, garantissant que le bilan de masse est respecté.

Résolution du modèle

La fonction `ComputeResidues` ne peut être exécutée seule. Elle doit être contrôlée par un algorithme de résolution de système d'équations qui modifie les variables d'état de sorte que le résidu diminue à chaque exécution. De nombreux algorithmes existent pour résoudre un système d'équations. Ils fonctionnent tous sur le même principe : en partant d'une estimation de la solution (estimé initial), l'algorithme calcule les résidus de toutes les équations. Ensuite, l'estimé initial est corrigé dans l'espoir que le résidu soit inférieur. Le processus est répété jusqu'à ce qu'une solution soit acceptable (ayant un résidu total suffisamment près de zéro) ou jusqu'à ce que l'algorithme déclare forfait. Ainsi, deux critères permettent de classer les algorithmes.

Le premier est le nombre d'itérations nécessaire pour atteindre la solution. On parle alors de la vitesse de convergence de l'algorithme, définie par l'équation [115] (tirée de Press et al. (2007)).

$$\epsilon_{n+1} = cte \times \epsilon_n^m \quad [115]$$

Où :

- ϵ_n Erreur (ou le résidu) de l'itération n

- cte Constante empirique
- m Paramètre qui définit la vitesse de convergence

Lorsque l'exposant m est de 1, l'algorithme est dit linéaire, ainsi l'erreur est réduite d'un facteur constant à chaque itération. Lorsque l'exposant est supérieur à 1, l'algorithme est dit super-linéaire. Dans ces cas, la convergence peut être atteinte en quelques itérations seulement.

Le second critère de classification des algorithmes est la robustesse de la méthode. Dans ce cas, c'est la capacité de l'algorithme à converger même si le système d'équation est complexe, possède de très fortes non-linéarités ou si l'estimé initial est très éloigné de la solution.

Deux techniques sont utilisées pour résoudre le système d'équations de WHAM. La première est construite sur les techniques utilisées par l'implémentation originelle de WHAM. Chaque variable est mise à jour selon ses caractéristiques propres. La méthode est donc dite manuelle puisqu'une décision manuelle quant à la mise à jour a été prise. La seconde technique fait appel à la librairie SUNDIALS et est basée sur les méthodes de Newton-Raphson.

Méthode manuelle

La méthode manuelle consiste à proposer une mise à jour manuelle des variables d'état en fonction de leur signification physique. Les variables d'état sont mises à jour individuellement, sans tenir compte des variations des autres variables d'état. La convergence de la méthode n'a pas été calculée, mais est inférieure à une convergence linéaire. Cependant, sa robustesse compense sa lenteur.

Dans le cas des bilans de concentration, elle consiste à multiplier une variable d'état par un ratio supérieur à 1 si le bilan de concentration calculé sous-estime la concentration totale observée et inférieur à 1 si le bilan de concentration surestime la concentration total observée. La mise à jour est exprimée à l'équation [116].

$$x_{i+1} = x_i \times \frac{X_{obs}}{X_{calc}} \quad [116]$$

Où :

- x_i Estimé i de la valeur de la variable d'état x
- x_{i+1} Estimé mis à jour de la variable d'état x
- X_{obs} Concentration donnée en entrée au modèle (mg.l^{-1})
- X_{calc} Concentration calculée sur la base des variables d'état (mg.l^{-1})

Ainsi, la variable x est mise à jour jusqu'à ce que le ratio $\frac{X_{obs}}{X_{calc}}$ soit de 1.

La méthode des fractions continues est appliquée aux concentrations d'ion en solution, aux concentrations de sites d'adsorption des acides humiques et fulviques et aux concentrations des sites d'adsorption des oxydes métalliques.

La charge de surface Z est beaucoup plus sensible à la méthode de mise à jour. La technique de l'implémentation originale de WHAM consistait à proposer une charge de surface pour une phase

donnée, de calculer tous les équilibres chimiques puis de recalculer la charge de surface de ladite phase à l'aide de l'équation [67] réécrite à l'équation [117].

$$Z_{calc} = \sum [RX]_i z_{RX_i} \quad [117]$$

Où :

- Z_{calc} Charge calculée à la surface de la phase considérée
- $[RX]$ Concentration du complexe RX
- z_{RX_i} Charge associée au complexe RX_i .

Malheureusement, tandis que l'implémentation originale de WHAM résout séquentiellement les modèles chimiques, puis d'adsorption, puis d'équilibre de charge, l'implémentation proposée dans ce travail ne considère aucune séquence de calcul : le calcul des fonctions d'état est indépendant de l'ordre dans lequel il est exécuté. Dans ces conditions, la mise à jour de Z par l'équation [116] s'est révélée beaucoup trop instable (accroissement de l'erreur au fil des itérations successives supposées la réduire) pour être utilisable. La méthode des fractions continues n'est pas utilisable non-plus puisque la charge de surface peut être positive ou négative. Ainsi, si la charge calculée est nulle (ou très proche de zéro), l'équation [116] tend vers $\pm\infty$. Une mise à jour alternative est donc proposée à l'équation [118].

$$Z_{i+1} = Z_i - (Z_i - Z_{calc}) \left[0,01 + \exp\left(-\left(\frac{(Z_i - Z_{calc})^2}{NoSite}\right)\right) \right] \quad [118]$$

Où :

- Z_i Estimation de la charge à l'itération i (eq.g⁻¹)
- Z_{calc} Charge calculée par l'équation [117] (eq.g⁻¹)
- $NoSite$ Nombre de sites d'adsorption par gramme de phase (mol.g⁻¹)

Si seuls les quatre premiers termes de l'équation [118] sont conservés ($Z_{i+1} = Z_i - (Z_i - Z_{calc})$), la mise à jour correspond à utiliser la charge calculée comme prochaine charge estimée. Cependant, cette correction doit être stabilisée. Ainsi, le coefficient 0,01 garantit qu'au moins 1% de l'écart entre la charge estimée et la charge calculée est comblé. Ensuite, l'exponentielle est de forme $\exp(-(x^2))$. Lorsque l'écart entre les charges estimées et calculées est grand, la fonction exponentielle est très faible, limitant d'autant la correction apportée. Et lorsque la charge estimée est proche de la charge calculée, l'exponentiel tend vers la valeur 1 et la correction est presque entièrement appliquée. Finalement, la variable $NoSite$ sert à pondérer la différence de charge. Ce poids a été choisi puisque dans le cas limite où tous les sites d'adsorption sont libres, Z_{calc} est égal à $NoSite$.

Le ratio de concentration des ions entre la couche diffuse et la solution vraie est mis à jour par une version modifiée de la méthode des fractions continues :

$$R_{i+1} = R_i \times \frac{Z_{calc}}{Z_{CD}} \quad [119]$$

Où :

- R_i Ratio de la couche diffuse à l'itération i
- Z_{calc} Charge calculée de la couche diffuse (eq.g⁻¹)
- Z_{CD} Charge balancée par les contre-ions dans la couche diffuse (eq.g⁻¹)

La force ionique est une variable d'état très stable puisque qu'elle inhibe les réactions chimiques (une force ionique forte résulte en des réactions chimiques moins fortes). Ainsi, il est possible de mettre à jour la force ionique estimée par la force ionique calculée.

$$IS_{i+1} = IS_{calc} \quad [120]$$

Finalement, le volume de la solution aqueuse est mis à jour par l'équation [121].

$$V_{aq_{i+1}} = \frac{V_{aq_i}}{V_{aq} + \sum V_{CD_{particulaire}}} \quad [121]$$

Où :

- V_{aq_i} Estimation du volume aqueux à l'itération i
- $V_{CD_{particulaire}}$ Volume de la couche diffuse des phases particulières

Le dénominateur de l'équation [121] correspond au volume total calculé de la solution. Puisque le volume de la solution est défini comme étant 1 litre, si le volume calculé est supérieur à 1, le volume aqueux est trop important et doit être réduit.

Méthode de Newton-Raphson

La méthode de Newton-Raphson est un algorithme bien connu permettant de résoudre un système d'équation. L'algorithme permet, à partir d'une estimation initiale, de calculer une correction s'approchant de la solution par l'équation [122].

$$x_{i+1} = x_i - J(x_i)^{-1}f(x_i) \quad [122]$$

Où

- x_i Vecteur des variables d'état estimées de l'itération i ,
- $J(x_i)$ Matrice jacobienne des dérivées partielles des fonctions d'état évaluée en x_i
- $f(x_i)$ Vecteur des fonctions d'état évaluées en x_i

La méthode de Newton a une vitesse de convergence théorique quadratique, c'est-à-dire que l'erreur à chaque itération est proportionnelle au carré de l'erreur précédente. En pratique, la matrice jacobienne est généralement inconnue et son approximation réduit la vitesse de convergence. Cette dernière demeure cependant largement supérieure à 1, offrant une très grande vitesse de convergence. L'une des implémentations de la méthode de Newton les mieux documentées est la méthode de BFGS et a été décrite en détail par Press et al. (2007).

Dans le cadre de ces travaux, il a été décidé d'utiliser la librairie SUNDIALS (SUite of Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers, (Hindmarsh et al., 2005)) qui propose une implémentation efficace et performante des méthode de Newton-Krylov (non décrites ici). Ces méthodes sont développées pour résoudre un système d'équation générique possédant un grand nombre d'équations et sont regroupées à l'intérieur du solveur KINSOL. L'implémentation du solveur KINSOL requiert

uniquement l'écriture d'une fonction Fortran acceptant un vecteur de variables d'état et retournant un vecteur des résidus des fonctions d'état. Son prototype est :

SUBROUTINE FKFUN (U, FVAL, IER)

Où FKFUN est le nom de la fonction, U est le vecteur des variables d'état (variable d'entrée de la fonction) et FVAL est le vecteur des résidus des fonctions d'état (variable de sortie de la fonction). IER est un code d'erreur permettant au modèle d'interrompre le solveur KINSOL. Dans le cadre de l'implémentation de WHAM, la fonction FKFUN appelle la fonction `ComputeResidues` avec différents jeux de variables d'état jusqu'à ce que les résidus soient nuls.

Contrairement à la méthode manuelle, le solveur KINSOL ne considère aucune hypothèse quant à la validité de la solution. Par exemple, une concentration négative en ETMs sera acceptée si tous les résidus sont nuls. Une fonction de vérification des variables d'état a donc été écrite pour garantir la réalité physique des variables d'état calculées par le solveur KINSOL. Cette fonction s'assure simplement que chaque variable d'état est à l'intérieur des bornes physiquement possibles (ex : une concentration en ion libre supérieure à zéro, mais inférieure ou égale à la concentration totale en cet ion). En cas de violation d'une seule variable d'état, l'ensemble de la solution est rejetée.

Couplage de la méthode de Newton-Raphson et de la méthode manuelle

La méthode manuelle est complexe à mettre en place puisque chaque variable d'état a un comportement qui lui est propre. De plus, cette méthode ne fait appel qu'à des opérations monovariées : la mise à jour d'une variable d'état ne dépend que d'elle-même et de sa fonction d'état. Cela signifie que les interactions entre les variables d'état ne sont pas prises en compte. Cette approche entraîne deux comportements problématiques :

1. La convergence est très lente
2. Les résidus peuvent se mettre à osciller entre deux états de part et d'autre de la solution.

Le premier problème est résolu en utilisant la méthode manuelle uniquement pour approcher la solution. Lorsque les résidus sont suffisamment faibles, la méthode manuelle est arrêtée et le solveur KINSOL est appelé pour raffiner la solution.

Le second problème est résolu en diminuant la correction aux variables d'état en fonction du nombre d'itérations réalisées (voir équation [123]).

En pratique, la technique de résolution du modèle WHAM est réalisée comme suit :

1. Lancer KINSOL avec les estimés initiaux disponibles
2. Si le solveur KINSOL atteint la solution, arrêt.
3. Sinon, lancer n itérations de la méthode manuelle. Mettre les variables d'état à jour à l'aide de la relation [123] :

$$x_{i+1} = \left(\frac{i}{n}\right)x_i + \left(\frac{n-i}{n}\right)x_{manuel} \quad [123]$$

Où :

- i Itération courante
- n Nombre maximal d'itérations

- x_i Variables d'état à l'itération i
 - x_{manuel} Variables d'état mises à jour par la méthode manuelle
4. Si le maximum d'appel à KINSOL n'est pas atteint, retourner à l'étape 2.
 5. Sinon, conserver la solution calculée par la méthode manuelle et considérer le modèle WHAM résolu.

En pratique, l'équation [123] a démontré sa grande robustesse et sa lente convergence. Le nombre maximal d'itérations a été fixé à 50, permettant à un estimé initial éloigné de la solution de converger vers la solution et à un estimé initial proche de la solution de ne pas osciller autour de la solution à l'aide de corrections amorties par le ratio $\frac{n-i}{n}$ lorsque i devient grand. Le maximum d'appel à la fonction KINSOL est nécessaire pour garantir que le modèle MOHID n'entrera pas dans une boucle infinie. S'il est nécessaire de sortir de la boucle, seule la méthode manuelle donne des résultats proches de la solution. C'est pourquoi le Kd est calculé sur la base des résultats de cette méthode.

Choix des hypothèses de travail dans l'implémentation

Le couplage du modèle WHAM au modèle MOHID a nécessité certains choix méthodologiques.

Au niveau chimique, il a été décidé de ne pas inclure les réactions de précipitation des carbonates et des oxydes métalliques. Cette décision a été prise parce que la complexité des équations de précipitation du modèle WHAM original nécessitait un nombre variable de variables d'état et de fonctions d'état. En effet, selon le cas où la précipitation peut ou ne peut pas se produire, la variable de précipitation existe ou non dans le système. Or une variable dormante est à même d'empêcher le solveur KINSOL de fonctionner puisqu'aucune fonction d'état ne dépend de sa valeur. Les dérivées partielles des fonctions d'état par rapport à cette variable dormante sont donc nulles et la matrice jacobienne devient singulière.

Au niveau mathématique, la conceptualisation des équations sous forme de variables d'état et de fonctions d'état est également un apport à l'implémentation originale de WHAM. En effet, la construction d'un système d'équation unique décrivant l'ensemble du système a permis l'utilisation de méthodes numériques avancées (KINSOL) pour calculer la solution de WHAM avec une plus grande précision et plus rapidement.

Au niveau de la programmation, la conversion du modèle depuis Visual Basic vers le Fortran 90 permet un couplage direct entre MOHID et WHAM. Au-delà de la simplicité de couplage, le passage au Fortran a également permis d'ouvrir la porte à d'importantes optimisations de temps de calcul. Ainsi, le solveur KINSOL utilise actuellement la méthode de Newton-Raphson. Si cette dernière est performante, elle est lente sur de gros systèmes d'équation. Cependant, le solveur KINSOL donne également accès aux méthodes dites de Newton-Krylov. Ces dernières s'affranchissent du calcul de la matrice jacobienne et du calcul de son inverse. Les algorithmes numériques impliqués dépassant le cadre de cette thèse (préconditionneur des entrées et des solutions, méthode des espaces de Krylov, système d'équation mal conditionné), ils n'ont pas été inclus à ces travaux. Cependant, tous les outils sont en place pour l'application future de ces méthodes.

2.5 Modèle de transport des ETMs

Le modèle de transport des ETMs nécessite quelques équations pour lier les ETMs aux autres variables. Cette section présente les relations utilisées.

Dans l'environnement de modélisation MOHID, un ETM se propage sous trois formes :

- Phase dissoute (*dissolved metal*)
- Phase particulaire liée aux MES fines (*particulate metal*), notées ETM – F
- Phase particulaire liée aux MES très fines (*particulate metal fine*), notées ETM – TF.

Le comportement des ETM – F et ETM – TF est liée au comportement des MES – F et MES – TF. Cependant, MOHID calcule le transport de ces espèces indépendamment. Les ETMs sont donc soumis aux mêmes paramètres d'érosion – sédimentation que les MES – F et MES – TF correspondants, soit les contraintes critiques d'érosion et de sédimentation τ_{ero}, τ_{sed} et la vitesse de chute W_C . Le quatrième paramètre, la constante d'érosion E , correspond au taux d'érosion des ETMs dans le sédiment. Il est égal à la constante d'érosion des MES correspondantes multipliées par la concentration en ETMs dans le sédiment (équations [124] et [125])

$$E_{ETM-F} = C_{ETM} \times E_{MES-F} \quad [124]$$

$$E_{ETM-TF} = C_{ETM} \times E_{MES-TF} \quad [125]$$

Où :

- E_{ETM-F} Constante d'érosion des ETMs – F ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- E_{MES-F} Constante d'érosion des MES – F ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- E_{ETM-TF} Constante d'érosion des ETMs – TF ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- E_{MES-TF} Constante d'érosion des MES – TF ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- C_{ETM} Concentration en ETM dans le sédiment (kg.kg^{-1})

Le paramètre C_{ETM} permet donc de lier le modèle d'érosion – sédimentation des MES au modèle de transport global des ETMs tout en permettant aux quatre variables (MES et ETM fins et très fins) d'être mis à jour indépendamment par MOHID.

Enfin, les ETMs sont séparés en trois classes (ETM dissous, ETM – F et ETM – TF) à chaque pas de temps et dans chaque élément fini du modèle en fonction du Kd. Le calcul de la séparation dissous – particulaire a été décrit aux sections précédentes (2.4.2 et 2.4.3). La séparation entre les deux fractions particulaires des ETMs est, quant à elle, réalisée en fonction du poids relatif des fractions de MES correspondantes (voir équations [126] et [127]).

$$ETM_F = \frac{MES_F}{MES_F + MES_{TF}} \times ETM_{particulaire} \quad [126]$$

$$ETM_{TF} = \frac{MES_{TF}}{MES_F + MES_{TF}} \times ETM_{particulaire} \quad [127]$$

Où :

- ETM_F Concentration en ETM particulaire dans la fraction fine (mg.l^{-1})
- ETM_{TF} Concentration en ETM particulaire dans la fraction très fine (mg.l^{-1})
- MES_F Concentration en MES – F (mg.l^{-1})
- MES_{TF} Concentration en MES – TF (mg.l^{-1})
- $ETM_{particulaire}$ Concentration totale en ETM particulaire (mg.l^{-1})

2.6 Procédure de calibration – Validation

La calibration d'un modèle consiste à trouver le jeu de paramètres représentant le mieux les données observées. Une fois calibré, un modèle doit être validé sur un jeu de données indépendant. Cette validation viendra confirmer que les paramètres trouvés correspondent au cas d'étude et ne sont pas un coup de chance mathématique.

2.6.1 Critères d'évaluation des modèles

Différents critères numériques permettent de quantifier la représentation des données par un modèle (Hauduc et al., 2011). Ainsi, le critère de la racine de l'erreur moyenne au carré (REMC, « Root mean square error » en anglais) est calculé par la somme suivante :

$$REMC = \sqrt{\sum \frac{(x_{obs} - x_{sim})^2}{n}} \quad [128]$$

Où :

- x_{obs} Observations de la variable x
- x_{sim} Simulation de la variable x
- n Nombre d'observation

Le REMC calcule donc une erreur dont les unités sont les mêmes que celles des observations. De plus, les grandes erreurs sont très pénalisées par la puissance 2 de la formule.

Pour réduire l'influence des plus grands écarts entre la simulation et l'observation, il est possible de calculer l'erreur moyenne absolue (EMA, « Mean absolute error » en anglais).

$$EMA = \sum \frac{|x_{obs} - x_{sim}|}{n} \quad [129]$$

Dans le cas de l'EMA, les grandes erreurs ont moins de poids et les biais ressortent plus dans le critère.

Le coefficient de corrélation de Pearson r est également un critère couramment utilisé pour décrire la capacité d'une simulation à reproduire les tendances des observations.

$$r = \frac{\sigma_{obs,sim}}{\sigma_{obs}\sigma_{sim}} \quad [130]$$

Un coefficient r de 1 ou de -1 signifie une corrélation parfaite entre les observations et les simulations. Le signe négatif signifie une corrélation inverse entre observations et simulations.

Finalement, un critère largement utilisé en hydrologie est le critère de Nash-Sutcliffe. Ce dernier compare la performance du modèle à la performance d'un modèle statistique simple : la moyenne des observations. L'équation [131] résume le calcul du critère de Nash-Sutcliffe.

$$NS = 1 - \frac{\sum (x_{obs} - x_{sim})^2}{\sum (x_{obs} - \bar{x}_{obs})^2} \quad [131]$$

Si la simulation représente exactement les observations, le numérateur de l'équation [131] est nul et le NS est de 1. Il s'agit de la valeur optimale. À l'inverse, si la simulation représente moins bien la simulation que la moyenne des observations, le NS est négatif. Dans ce cas, la moyenne des

observations est une meilleure estimation des observations que le modèle. Le point de bascule du NS est à 0, c'est-à-dire lorsque le modèle est un prédicteur aussi performant que la moyenne des observations.

Le choix du critère dépend donc de l'optimisation qui est souhaitée. Par exemple, en hydrologie, si le débit des crues est l'information requise, le critère le plus adapté est le NS ou le REMC. À l'inverse, si les débits de base doivent être modélisés avec précision, l'EMA offrira de meilleurs résultats.

2.6.2 Algorithme d'optimisation

Il est possible de manipuler les paramètres d'un modèle manuellement jusqu'à ce que les résultats semblent optimaux à l'utilisateur. Cependant, en pratique, cette technique se révèle la plus lente et la moins précise. Dans le cadre de ces travaux, un seul algorithme d'optimisation a été utilisé : le Shuffled Complex Evolution (SCE-UA) développé par Duan et al. (1993). Cet algorithme utilise la méthode du Simplex de Nelder et Meade (1965) pour résoudre un problème d'optimisation globale en présence de nombreuses zones d'attraction et ayant une réponse fortement non-linéaire.

Le SCE-UA utilise la notion de complexe, c'est-à-dire un ensemble de $n + 1$ jeux de paramètres du modèle capables d'évoluer à l'aide de la méthode du Simplex où n est le nombre de paramètres du modèle.

1. Générer $m \times (n + 1)$ jeux de paramètres et évaluer le score de chaque jeu de paramètre
2. Trier les jeux de paramètres en fonction de leur score
3. Construire m complexes. Le premier complexe contient les jeux de paramètres 1, $m + 1$, $2m + 1$, ..., le second contient les jeux 2, $m + 2$, $2m + 2$, ..., et ainsi de suite.
4. Faire évoluer les complexes à l'aide de la méthode du Simplex durant un nombre prédéterminé d'itérations.
5. Rassembler tous les complexes, les trier et vérifier si un optimum a été atteint. Si ce n'est pas le cas, l'algorithme retourne à l'étape 3.

La méthode du SCE-UA est une méthode dite globale. Ainsi, l'ensemble de l'espace des paramètres peut être exploré et le véritable optimum peut être retrouvé. La méthode est donc lente, nécessitant l'évaluation de plusieurs centaines de jeux de paramètres pour des modèles simples, mais elle converge habituellement vers une solution globale.

Dans le cadre de ces travaux, les temps de calculs nécessaires pour la simulation ont été suffisamment courts pour permettre l'utilisation de la méthode SCE-UA dans tous les problèmes d'optimisation.

2.6.3 Optimisation séquentielle des différents modules hydrodynamiques

L'optimisation des paramètres du modèle hydrodynamique est réalisée séquentiellement. Quatre processus sont donc calibrés sur quatre jeux de données différents :

1. L'hydrodynamique
2. Le transport des espèces en suspension
3. L'érosion – sédimentation
4. Le transport des ETMs

Chacun de ces quatre processus dépend de tous les processus précédents et est indépendant des processus suivants.

1. Le module hydraulique (voir section 2.1.1) requiert la calibration du paramètre de Manning. Les données nécessaires à la calibration sont les débits entrant la rivière et les débits sortant. La comparaison entre les débits simulés sortants et les observations permet l'ajustement du paramètre de Manning.
2. Le module de transport des espèces en suspension (voir section 2.1.1) requiert la calibration de 3 paramètres : La dispersion D , l'aire de stockage transitoire A_s et le taux d'échange entre la rivière et la zone de stockage transitoire α . Ce module peut être calibré à l'aide d'expériences de traçage sur le tronçon considéré.
3. Le module d'érosion – déposition (voir section 2.1.2) nécessite quatre paramètres par classe de particule : la vitesse de chute W_c , la constante d'érosion e , la contrainte de cisaillement critique de sédimentation τ_{sed} et la contrainte de cisaillement critique d'érosion τ_{ero} . Le développement d'un modèle de rivière soumise à une hydrologie variable requiert au moins deux classes de particules pour pouvoir décrire les MES apportées par le bassin versant présentant un fort taux de sédimentation et celles, beaucoup plus fines ou légères, qui sédimentent très peu. L'utilisation de deux classes de MES implique donc la calibration de huit paramètres. Des mesures de MES récupérées dans des conditions très contrastées sont nécessaires pour espérer obtenir une calibration satisfaisante.
4. Le module de sorption – désorption ne requiert qu'un seul paramètre si le modèle de Kd fixe est utilisé. Ce paramètre, le Kd, peut être estimé à partir de la littérature ou calculé à partir des concentrations dissoutes et particulaires observées des ETMs. Si le modèle WHAM est utilisé, il est possible de l'utiliser avec le jeu de paramètres par défaut puisque le modèle est mécanistique et se veut une représentation chimique de la réalité (plutôt que conceptuelle ou statistique). Cependant, la physico-chimie de l'eau doit être mesurée précisément (ions majeurs, pH, température) de même que la nature des MES (teneur en acides humiques et fulviques, en oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium et en argiles).

2.7 Analyse de sensibilité

L'objectif de l'analyse de sensibilité est de quantifier l'influence des paramètres et variables d'entrées sur la physico-chimie des ETMs en rivière. Les paramètres (notés θ) et variables d'entrées (notés y) testés sont rassemblés sous le titre de facteurs et sont notés x .

L'analyse de sensibilité permet d'isoler les facteurs ayant l'influence maximale sur le modèle et d'écarter les facteurs très peu sensibles. Puisqu'il s'agit d'une étude exploratoire de la sensibilité du modèle, il a été décidé d'utiliser la méthode de Morris pour couvrir au maximum l'espace des facteurs. Cette méthode est couramment utilisée pour analyser rapidement la sensibilité de modèles comportant un nombre important de facteurs.

La méthode de Morris a été abondamment abordée dans la littérature (Morris, 1991; Saltelli et al., 2006; van Griensven et al., 2006; Faivre et al., 2013). Elle consiste à prendre n jeux de facteurs aléatoires à l'intérieur de bornes prédéfinies puis à perturber chaque facteur pour en estimer l'effet élémentaire. Ainsi, pour un jeu de paramètre donné, les effets élémentaires sont calculés par l'équation [132].

$$EE_{i,j} = \frac{\tau_y}{\tau_x} \frac{F(x_1, \dots, x_j + \Delta x_j, \dots, x_m) - F(x_1, \dots, x_j, \dots, x_m)}{\Delta x_j} \quad [132]$$

Où :

- $EE_{i,j}$ Effet élémentaire du paramètre j sur le jeu de paramètre i
- Δx_j Perturbation du facteur x_j
- τ_y Poids pour normaliser la sortie y
- τ_x Poids pour normaliser le facteur x

Si la perturbation Δx est suffisamment petite, l'effet élémentaire devient une dérivée partielle pondérée $\frac{\tau_y}{\tau_x} \frac{\partial Y}{\partial x_i}$ où Y est le score d'intérêt et x_i le $i^{\text{ème}}$ facteur. Lorsque les n effets élémentaires de Y sont évaluées, leur moyenne donne une indication de la dispersion du score Y . La variance des effets élémentaires donne quant à elle une indication des interactions entre les différents facteurs sur le score de même que des comportements non-linéaires du modèle.

Le choix de la perturbation peut influencer la valeur d'un effet élémentaire. Plus la perturbation est faible, plus l'approximation de la dérivée partielle est précise. Les limites du calcul numérique empêchent cependant de prendre une perturbation infinitésimale. À l'inverse, si la perturbation est trop importante, des effets non-linéaires du modèle peuvent devenir importants et dégrader la précision de l'approximation. En pratique, des perturbations de l'ordre de 0,01% sont courantes dans la littérature (Press, 2007). Dans le cadre de ces travaux, la complexité du modèle nous a fait préférer une perturbation de 0,1%. Les paramètres ne présentant aucune sensibilité ont été testés avec une perturbation de 10% pour confirmer que l'absence de sensibilité n'était pas due à une perturbation insuffisante.

Finalement, les poids utilisés permettent de comparer les effets élémentaires de facteurs ayant des unités différentes. Ainsi, tous les facteurs ont été normalisés de sorte qu'ils varient entre 0 et 1. De plus, deux fonctions de normalisations ont été utilisées. La première est linéaire pour les facteurs dont l'amplitude est du même ordre de grandeur (ex : la variation de température) et la seconde est exponentielle pour les facteurs variant sur plusieurs ordres de grandeurs (ex : la vitesse de chute des MES). Pour convertir un facteur x variant entre 0 et 1 à un paramètre θ variant entre θ_{Min} et θ_{Max} selon l'échelle linéaire, il suffit d'utiliser l'équation [133].

$$\theta = \theta_{Min} + x \times (\theta_{Max} - \theta_{Min}) \quad [133]$$

L'équation [134] permet, quant à elle, de faire varier le paramètre θ sur une échelle exponentielle.

$$\theta = \exp(\log(\theta_{Min}) + x \times \log(\theta_{Max} - \theta_{Min})) \quad [134]$$

Ces deux équations permettent donc d'exprimer tous les facteurs entre 0 et 1 et de leur donner une distribution uniforme. Elles permettent également de fixer τ_x à 1 pour tous les facteurs. Dans le cadre de ces travaux, τ_y est également fixé à 1.

2.7.1 Méthode d'échantillonnage

La méthode de Morris nécessite un nombre d'expériences n pour pouvoir calculer les statistiques. Compte-tenu du grand nombre de paramètres à tester, plus de 100 expériences ont été testées. Cependant, l'exploration d'un espace des paramètres en 34 dimensions peut être réalisée de nombreuses façons. De plus, 100 points aléatoires tirés dans 34 dimensions peuvent avoir une très mauvaise représentation spatiale et statistique. L'échantillonnage par hypercube latin (McKay et al.,

1979) permet de contourner ce problème en subdivisant chaque paramètre en 100 sous-sections et en s'assurant qu'il y ait un paramètre tiré dans toutes les sous-sections et que la $i^{\text{ème}}$ sous-section de tous les paramètres ne contienne qu'un seul jeu de paramètres.

L'échantillonnage par hypercube latin a été réalisé sur R à l'aide de la fonction `randomLHS` du package `lhs` (Carnell, 2012). Chaque jeu de paramètre a ensuite généré 34 jeux de paramètres supplémentaires à l'aide de la boucle Matlab suivante :

```
for i = 1:100
    Param(end+1,:) = Expérience(i,:);

    for j = 1:34
        Param(end+1,:) = Param(end,:);
        Param(end,j) = Param(end,j) + D_theta;
    end
end
```

Où :

- `Param` est la matrice contenant un jeu de paramètre à exécuter par ligne
- `Expérience` est la matrice contenant les jeux de paramètres générés par l'échantillonnage par hypercube latin
- `D_theta` est la perturbation à appliquer à un paramètre

La boucle Matlab génère 3400 jeux de paramètres différents qui devront être testés.

2.7.2 Calcul des intervalles de confiance de la moyenne et de l'écart-type

Une méthode de bootstrap (Efron, 1979) a été utilisée pour calculer les intervalles de confiance de la moyenne et de l'écart-type.

Pour N expériences de Morris, la méthode de bootstrap est réalisée comme suit :

1. Pour $i = 1 : 1000$
 - a. Tirer N expériences de façon aléatoire, avec remise.
 - b. Calculer la moyenne et l'écart-type de l'échantillon aléatoire
2. Trier les moyennes et écart-types en ordre croissant.
3. L'intervalle de confiance 95% est obtenu en éliminant les 2,5% inférieurs et supérieurs de l'échantillon des moyennes et des écart-types.

La méthode de bootstrap permet d'estimer la robustesse de l'analyse de sensibilité. Surtout, elle permet de valider l'échantillonnage. Cette méthode est suggérée par Faivre et al. (2013) pour expliquer les interactions non-linéaires et le niveau de discrétisation

2.7.3 Logistique informatique

Chaque simulation nécessite de deux à trois heures de calcul. Dans ces conditions, exécuter les 3400 simulations demande plus de 7000 heures de calcul, soit un peu plus de 290 jours. Il est donc essentiel d'utiliser des ressources de calcul puissantes. L'organisme CALMIP (Calcul en Midi-Pyrénées) héberge le méso-centre de calcul Hyperion (<http://www.calmip.cict.fr/spip/>). Cette infrastructure a été utilisée pour lancer les calculs sur 128 processeurs en parallèle.

L'utilisation de ressources de calcul parallèle a requis l'écriture d'un programme fortran utilisant la technologie MPI (Message Passing Interface). Un programme utilisant le MPI est lancé en parallèle sur autant de processeurs que nécessaire. Les fonctions MPI permettent ensuite à chaque instance du programme de savoir qui il est en lui assignant un numéro de processus. Elles permettent également aux différents processus de communiquer entre eux à l'aide de fonctions plus ou moins spécialisées. Le programme pilote de l'analyse de sensibilité a été construit sur le schéma Maître – Esclave.

Le processus zéro est désigné Maître. Son rôle est de lire tous les jeux de paramètres à exécuter de même que tous les jeux de paramètres déjà exécutés. Il distribue ensuite à chaque Esclave un jeu de paramètre unique et attend les résultats des scores calculés par les Esclaves. Lorsque tous les jeux de paramètres ont été distribués et que tous les résultats ont été récupérés, le Maître envoie le signal de fin de programme pour tous les processus puissent terminer leur tâche.

Tous les processus restants sont désignés Esclaves. Leur première tâche est de construire une copie du modèle qui leur est propre. Ainsi, chaque instance de MOHID – WHAM peut être lancée indépendamment sans risque que deux modèles ne tentent d'écrire dans les mêmes fichiers de sortie. Ensuite, les Esclaves envoient le signal au Maître comme quoi ils sont prêts à travailler et attendent un jeu de paramètre à lancer. Sur réception du jeu de paramètre, ils modifient les fichiers de MOHID – WHAM pour mettre à jour les paramètres. Ils lancent ensuite le modèle et attendent la fin de son exécution. Une fois le modèle exécuté, ils chargent les fichiers de sortie du modèle et calculent les différents scores. Une ligne de texte est ensuite générée contenant le numéro du jeu de paramètre, les 34 paramètres utilisés et les 80 scores calculés sur la base du jeu de paramètre testé. Cette ligne de test est envoyée au processus Maître et l'Esclave attend le jeu de paramètre suivant.

Tableau 3 : Schéma du programme d'exécution de l'analyse de sensibilité. Chaque changement de ligne correspond à des communications entre tous les processus. Durant les deux premières lignes, le programme est identique pour tous les processus. À partir de la troisième, un schéma Maître – Esclave est mis en place pour l'exécution des simulations.

Lancement des processus 0 à N	
Si (processus == 0) Processus Maître Sinon Processus esclave	
Maître	Esclave 1 .. N
Lit les jeux de paramètres à exécuter et les jeux de paramètres déjà exécutés	Crée une copie locale du modèle pour chaque esclave
Envoie un jeu de paramètre à chaque esclave prêt à travailler	Se déclare prêt à travailler et attend un jeu de paramètre
Tant que tous les jeux de paramètres n'ont pas été exécutés: Reçoit les résultats d'un esclave Met à jour les résultats globaux Envoie un nouveau jeu de paramètres	Entre les paramètres dans le modèle Lance le modèle Compile les scores du modèle
Quand tous les jeux de paramètre sont testés, Envoie un signal de fin de programme à tous les esclaves Termine le programme	

L'avantage de ce choix d'implémentation a été d'être indépendant du nombre de processeurs utilisés. Compte-tenu des faibles ressources requises par le processus Maître, ce choix est le bon si le nombre de processus est grand puisque $n - 1$ processus servent à faire des calculs.

Le programme décrit ci-dessus est nommée `MPI_Driver`. Il est compilé à l'aide du script suivant :

```
module load sgi-mpt/2.0.4
module load intel-fc-14/14.0.0
ifort -traceback -o MPI_Driver MPI_Driver.f90 -lmpi
```

Où la fonction `module load` sert à charger les bibliothèques MPI et le compilateur Intel fortran. La troisième ligne compile le code source `MPI_Driver.f90` avec les options permettant d'utiliser les fonctions MPI.

L'analyse de sensibilité est ensuite lancée sur Hyperion à l'aide du script PBS suivant :

```

#PBS -S /bin/bash
#PBS -N Sens32
#PBS -l select=16:ncpus=8:mpiprocs=8
#PBS -l walltime=48:00:00
#PBS -j eo
#PBS -e err.txt
#PBS -M cyril.garneau@ensat.fr -m abe

module load sgi-mpt/2.0.4
module load intel-fc-14/14.0.0

cd $PBS_O_WORKDIR
. $MODULESHOME/init/sh
mkdir /tmpdir/ECOLAB_CG/Sens
mkdir /tmpdir/ECOLAB_CG/Sens/tempSim
cp -r ./Run /tmpdir/ECOLAB_CG/Sens
cp MPI_Driver /tmpdir/ECOLAB_CG/Sens/MPI_Driver
cp Inputs.txt /tmpdir/ECOLAB_CG/Sens/Inputs.txt
cd /tmpdir/ECOLAB_CG/Sens

mpiexec_mpt -np 128 MPI_Driver > t.txt

cp /tmpdir/ECOLAB_CG/Sens/Outputs.txt $PBS_O_WORKDIR/Outputs.txt

```

Options du gestionnaire de calcul PBS.

Chargement des bibliothèques

Copie des fichiers sur les disques de calcul

Lancement des calculs

Récupération des calculs dans le répertoire personnel

2.8 Application sur le cas d'étude : La Garonne

Le cas d'étude choisi pour tester les approches de modélisation est le fleuve Garonne dans sa section comprise entre la ville de Toulouse et la jonction avec la rivière Tarn, avant la retenue de Malause.

La Garonne est le principal fleuve du Sud-Ouest de la France avec ses 600 km et draine un bassin versant de 60000 km² (voir Figure 7 – a).

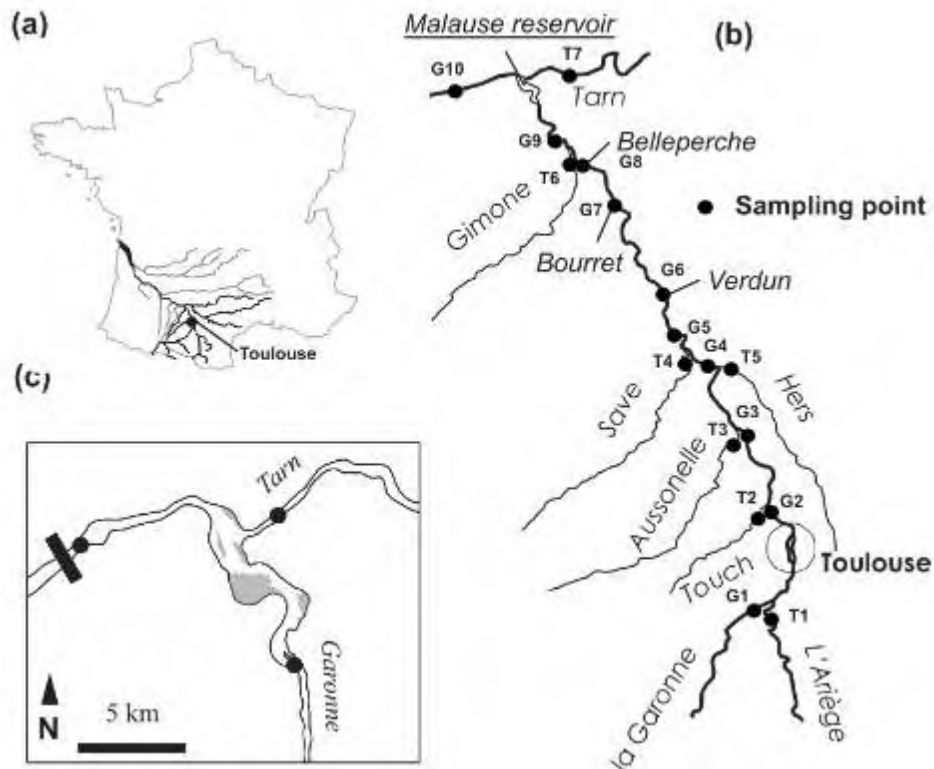


Figure 7 : Carte des points de prélèvement lors des quatre campagnes de prélèvement de 2005. Les points notés GX sont prélevés dans la Garonne, tandis que les points notés TX sont prélevés sur les principaux tributaires de la Garonne. Tiré de Sanchez-Pérez et al. (in prep.).

Sur le secteur d'étude, deux stations hydrologiques sont présentes. La première est située à Portet, en amont de Toulouse (point G1 sur la Figure 7), et la seconde à Verdun (point G6). À Verdun, le bassin versant possède une superficie de 13730 km² et les débits mensuels moyens varient de 75 m³.s⁻¹ en août à 341 m³.s⁻¹ en mai pour une moyenne annuelle de 190 m³.s⁻¹. Toujours à Verdun, le VCN (volume consécutif minimal) pour 10 jours ayant une récurrence de 5 ans est de 32 m³.s⁻¹. La crue à récurrence 5 ans montre, quant à elle, un débit journalier moyen de 2000 m³.s⁻¹ (Banque Hydro, <http://www.hydro.eaufrance.fr/>). Les précipitations annuelles sont de 900 mm en moyenne, mais peuvent atteindre 2000 mm dans les secteurs montagneux. Les précipitations mensuelles moyennes sont maximales en mai – juin et minimales en juillet – août ainsi qu'en février, définissant un régime nivo-pluvial à la confluence entre la Garonne et l'Ariège (Pardé, 1935; Probst, 1983; Dauta et al., 2009). Ce régime est dû aux précipitations neigeuses ayant lieu dans les Pyrénées. À l'aval de la confluence avec l'Ariège, les débits de la Garonne sont influencés principalement par deux affluents, soit le Tarn et le Lot. Les autres affluents entraînant des apports mineurs d'eau (Pardé, 1935).

Le secteur d'étude mesure 87 km dans la plaine alluviale (voir Figure 7 – b). Il commence en amont de Toulouse et se termine à la confluence avec le Tarn. La Garonne, dans ce secteur, est soumise à une hydromorphologie complexe. Elle comporte trois seuils et barrages dans la traversée de Toulouse et un barrage après la confluence avec le Tarn (retenue de Malause). La Figure 8 montre le profil longitudinal du cas d'étude pour un débit de 70 m³.s⁻¹. La hauteur minimale du fond, de même que la hauteur d'eau sont décrits.

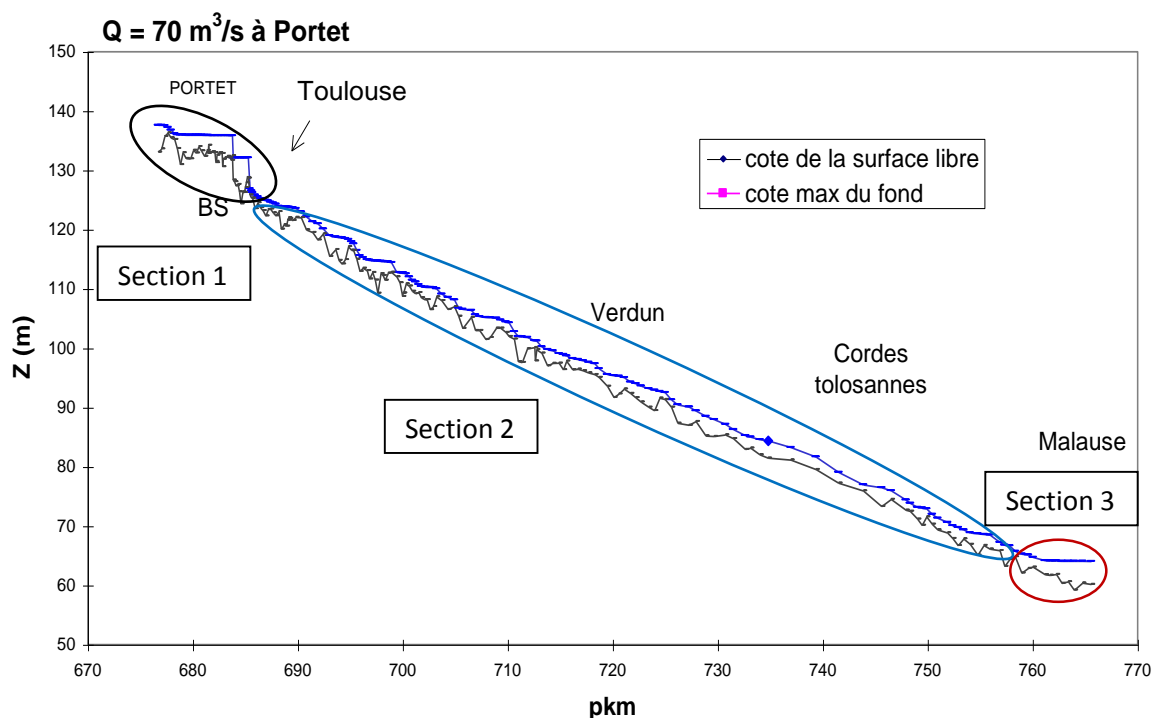


Figure 8 : Profil en long de la Garonne de Portet à la confluence avec le Tarn. La ligne bleue correspond à la hauteur d'eau et la ligne noire, le point le plus bas du fond de la rivière. Le point kilométrique (pkm) correspond à la distance entre le point et la source de la Garonne. La première section correspond à la traversée de Toulouse. Les hauteurs d'eau sont significativement plus hautes que dans le reste du tronçon et les vitesses d'écoulement plus lentes. La seconde section est la plaine alluviale, caractérisée par des successions de radier (zones d'écoulement rapides) et mouilles (zones d'écoulement lentes). La troisième section est la retenue de Malause et est caractérisée par un écoulement très lent. Adaptée de Simeoni-Sauvage (1999).

La Figure 8 montre les variations géomorphologiques observées. Ainsi, la traversée de Toulouse (section 1) est marquée par deux retenues importantes générant des écoulements lents et une sédimentation importante. La plaine alluviale correspond à la section 2. Il s'agit d'une succession de radiers et de mouilles qui peuvent, dans certaines conditions, créer une succession de zones d'érosion et de sédimentation. Finalement, la troisième section correspond à l'approche de la retenue de Malause. Ce réservoir fonctionne à hauteur fixe.

2.8.1 Données utilisées

Plusieurs sources de données ont été utilisées pour alimenter le modèle (données entrantes), le calibrer et le valider.

Données bathymétriques

Les données bathymétriques se présentent sous forme de profils transversaux de la rivière à intervalles plus ou moins réguliers. Sur le secteur d'étude, plus de 200 profils séparés de 30 m à 2 km sont disponibles. Ces derniers viennent de différents organismes tels que la Direction Départementale de l'Équipement (DDE) ou la Direction Régionale de l'Environnement (DIREN – regroupée dans la Direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement DREAL) et ont été rassemblés lors de travaux antérieurs (Simeoni-Sauvage, 1999).

Donnée hydrauliques

Les données de débit utilisées pour la calibration et la validation du modèle proviennent de la Banque Hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr>). Deux jeux de données sont utilisés : Les débits observés à

Portet, qui permettent d'alimenter le modèle, et les débits observés à Verdun, qui permettent d'avoir un point de comparaison entre les observations et les simulations à l'intérieur du secteur d'étude.

Données issues de la campagne de traçage

Le comportement du transport des éléments dissous a été étudié lors de trois campagnes de traçage (E.A.T.C and SETUDE, 2008). Durant ces campagnes, entre 20 et 50 kg de Rhodamine B ont été déversés dans la rivière au Pont des Catalans, à la sortie de Toulouse. Le passage du traceur a été observé aux différents ponts et prises d'eau le long de la Garonne (six points de prélèvement, incluant les points G2, G3 et G4 de la Figure 7). Deux campagnes, correspondant à deux conditions hydrologiques, ont été utilisées. La première a été réalisée le 17 septembre 2007 avec un débit de $61 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, tandis que la seconde a été réalisée le 1^{er} avril 2008 en présence d'un débit de $447 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les observations des campagnes de traçage ne peuvent être utilisées directement. En effet, le modèle hydrodynamique de rivière est un modèle 1D considérant que la masse d'eau dans une section est entièrement mélangée et se déplace à une même vitesse moyenne. Or, au point d'injection, le traceur est injecté au centre de la rivière et est sujet à un chemin préférentiel jusqu'à ce que la turbulence de la rivière ne le mélange. La distance de mélange est la distance entre l'injection et l'endroit à partir duquel le traceur est complètement mélangé. Dans le cas de l'injection au Pont des Catalans, cette distance a été estimée à 8 km en basses eaux et à 14 km en hautes eaux (E.A.T.C and SETUDE, 2008). L'injection de traceur au modèle de rivière est donc réalisée non pas au point d'injection, mais au point estimé de bon mélange.

Données géochimiques, physico-chimiques et ETMs

Une station d'alerte est installée à Portet pour protéger les installations de production d'eau potable de la ville de Toulouse. Cette station mesure en continu différents paramètres physico-chimiques de la Garonne pour le compte du Laboratoire Départemental de l'Eau du Conseil Général de Haute-Garonne (<http://labo-eau.haute-garonne.fr/>). Les paramètres utilisés par le modèle sont le pH, la température et la turbidité (sa capacité à laisser passer la lumière) et ont été mesurés en moyenne toutes les 25 minutes.

La concentration en MES à Portet est estimée à l'aide de la turbidité de l'eau. La relation entre la turbidité (mesurée en Unité de Turbidité Néphélométrique, ou UTN) et la concentration en MES a été modélisée empiriquement par Aubert et al. (soumis) sur la base de mesures simultanées de MES et de turbidité réalisées lors de nombreuses études (Probst, 1983; Probst and Bazerbachi, 1986; Etchanchu, 1988; Semhi, 1996) en conditions hydrologiques variables. Trois courbes relient la turbidité aux MES. La première considère la totalité des 349 couples de données (équation [135]) et a un r^2 de 0,97.

$$MES = 3,29 \times Turb^{0,912} \quad [135]$$

N = 349, $r^2 = 0,97$

Deux autres équations ne considèrent que les turbidités inférieures à 400, soit 336 couples.

$$MES = -3,687 + 2,156 \times Turb \quad [136]$$

$$MES = -13027 + 13025 \times \exp(0,0001621 \times Turb) \quad [137]$$

Où

- *Turb* Turbidité (UTN)
- *MES* Concentration en MES (mg.l^{-1})

Les deux équations se concentrant sur les faibles UTN ont un r^2 de 0,95.

L'équation [135] donne un poids trop important aux hautes concentrations en MES. Puisque la turbidité observée la plus faible est de 2 UTN, l'équation donnera toujours une concentration en MES supérieure à 6 mg.l^{-1} . Or, les concentrations les plus faibles observées à l'étiage sont de l'ordre de 2 à 3 mg.l^{-1} . L'équation [136], à l'inverse, prédit une concentration en MES de $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$. Seule l'équation [137] prédit une concentration de 2 mg.l^{-1} lorsque la turbidité atteint 2 UTN. Puisque les étiages sont une composante importante du modèle, l'équation [137] a été choisie pour convertir les données de turbidité en MES.

La qualité de l'eau de la Garonne a été mesurée durant quatre campagnes de mesure en 2005 (Figure 9) en conditions hydrologiques contrastées (Sánchez-Pérez et al., 2006). L'hydrologie de l'année 2005 est caractérisée par des crues de faible amplitude puisque la plus importante crue a atteint $800 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ à la station hydrologique de Verdun. Cette valeur est inférieure à la crue biennale de $1400 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Durant ces quatre campagnes, les paramètres physico-chimiques, les ions majeurs et les ETMs ont été mesurés en neuf points de la Garonne, de même qu'à l'exutoire des principaux affluents, pour un total de 17 stations de mesures. La Figure 7 montre le secteur à l'étude, de même que les stations d'échantillonnage.

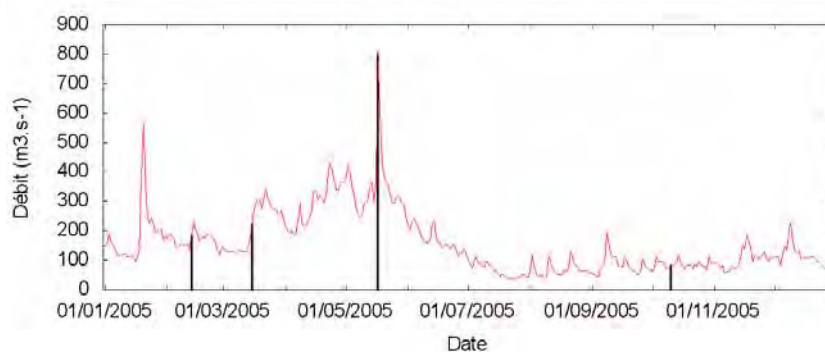


Figure 9 : Hydrogramme de l'année 2005 sur la Garonne à Verdun (station G6 de la Figure 7). Les quatre campagnes de prélèvement sont identifiées par les traits verticaux.

Les paramètres physico-chimiques mesurés sont le pH, la température, la conductivité, la turbidité, l'alcalinité totale, les concentrations en MES, matière sèche sans cendre (MSSC), carbone organique dissous et les ions majeurs (Na, K, Mg, Ca, Cl, SO_4 , NO_3). Les éléments traces métalliques mesurés sont Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Cd, Sb, Pb, U et Mo et ils ont été mesurés dans la phase dissoute (suite à une filtration à $0,22 \mu\text{m}$) et dans la phase particulaire. Ces différentes fractions peuvent être observées à la Figure 10.

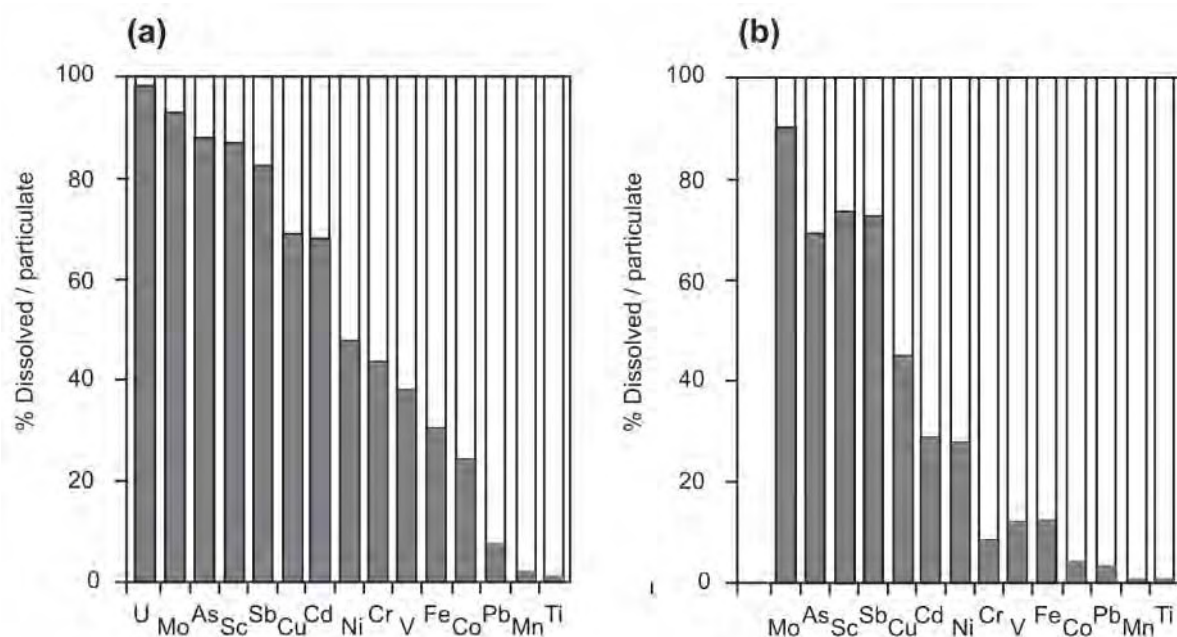


Figure 10: Fraction dissoute (grisée) et particulaire (blanche) des différents éléments traces métalliques à l'étiage d'hiver ($218 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à gauche) et en crue ($804 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à droite) à la station de Verdun. Figure tirée de (Sánchez Pérez et al., in prep.).

La Figure 10 montre que les fractions particulaires sont plus importantes en période de crue qu'en période d'étiage et donc que l'hydrologie joue un rôle important dans la distribution entre les phases des ETMs. Un tel comportement a déjà été observé sur la Garonne (Aubert et al., soumis; Audry, Blanc, et al., 2004) et sur d'autres rivières (Pettine et al., 1994; Davide et al., 2003; Bednarova et al., 2013; Matsunaga et al., 2014). De plus, le fractionnement dissous – particulaire varie de façon importante pour les éléments Cu, Cd, Ni, Cr, V, Fe et Co. À l'inverse, les éléments Mo, As, Sc et Sb sont principalement sous phase dissoute tandis que les éléments Pb, Mn et Ti sont principalement sous phase particulaire sous les deux conditions hydrologiques.

Finalement, une seconde source de données a été utilisée pour générer les intrants du modèle : Aubert et al. (soumis) ont mesuré les ETMs dans les phases dissoute et particulaire en amont de Toulouse (station de Portet G1) et l'Ariège (station Lacroix-Falgarde T1, voir Figure 7) avec un suivi hebdomadaire sur l'année hydrologique 2002. Ces données ne permettent pas d'observer une dynamique des ETMs puisque la durée d'un événement hydrologique est souvent inférieure à la semaine, bien que certains événements hydrologiques aient été échantillonnés à plus haute fréquence (jusqu'à une fréquence journalière). Ces données permettent néanmoins de calculer des corrélations entre les concentrations en ETMs et les concentrations en MES pour une large gamme de conditions hydrologiques. Ces corrélations peuvent ensuite être utilisées pour estimer les flux d'ETMs entrant dans la Garonne.

2.8.2 Hypothèses spécifiques de modélisation appliquées à la Garonne

Hydraulique et morphologie

Le modèle de rivière de la Garonne est alimenté à l'amont par les observations journalières de débit à Portet. Ces observations intègrent tant la Garonne que l'Ariège. Compte-tenu de leurs faibles débits, les affluents secondaires de la Garonne ont été négligés. En effet, la somme des débits des affluents secondaires sur le secteur dépasse rarement les 2% du débit total de la Garonne. Ce choix est aussi justifié par l'absence de données de turbidité ou de données de MES en continu sur ces affluents.

Le modèle MOHID définit la morphologie de la rivière en fonction des profils transversaux. Ces derniers ont donc dû être transformés en un format compatible avec MOHID. Ainsi, bien que MOHID accepte des profils de géométrie quelconque, il a été nécessaire de simplifier les profils mesurés en des profils à section trapézoïdale. La Figure 11 montre la simplification réalisée.

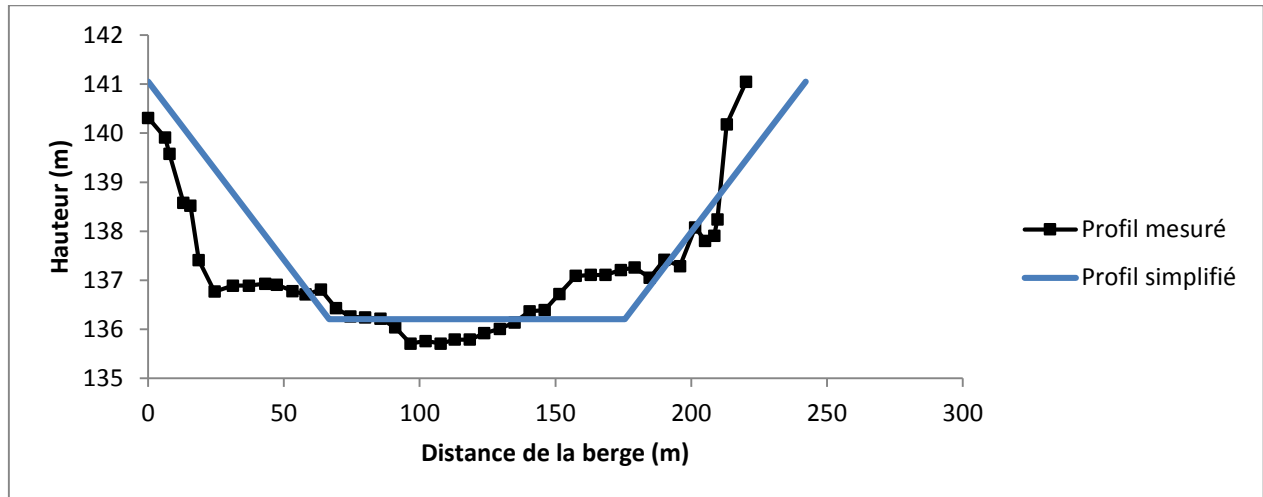


Figure 11 : Profil mesuré dans la traversée de Toulouse versus profil simplifié. La simplification permet de garder l'essentiel de la forme du profil tout en utilisant seulement quatre variables pour le définir, soit la hauteur de la berge, la profondeur du profil, la largeur de la base et la largeur entre les berges.

Cette simplification a été réalisée en considérant que la base était constituée de tous les points situés à moins d'un mètre du point le plus profond. Puisque le modèle hydraulique est un modèle 1D, la position de la base n'influence pas les calculs. Le modèle n'a besoin que de l'aire de la section remplie d'eau et de la largeur du fond pour les équations d'érosion et sédimentation.

Éléments traces métalliques utilisés en simulation

Un modèle hydro-bio-géo-chimique de transport des ETMs nécessite beaucoup de données d'entrées. Si les données les plus importantes (débit, MES) sont connues avec une bonne précision dans des conditions dynamiques, de nombreux paramètres physico-chimiques sont mesurés ponctuellement ou sont sujets à une dynamique dont la complexité nécessiterait un modèle en soit. C'est pourquoi de nombreuses hypothèses de modélisation ont été faites pour réduire le volume de données requis.

Le premier choix de modélisation concerne les ETMs à modéliser. Bien que de nombreux métaux aient été mesurés, il a été jugé nécessaire de ne modéliser que des éléments ayant des comportements contrastés. Ainsi, quatre ETMs ont été modélisés au cours de ces travaux : Le plomb, l'arsenic, l'uranium et le cuivre.

Le plomb a été choisi pour sa tendance très forte à se fixer aux MES (voir Figure 10). Il s'agit d'un des éléments possédant le comportement le plus lié à la phase particulaire. L'arsenic, l'uranium et le cuivre ont été choisis tous trois pour leur composante dissoute très importante. L'arsenic a servi aux premières simulations utilisant un modèle chimique simplifié. Cependant, l'arsenic n'est pas inclus dans les bases de données du modèle WHAM. Pour cette raison, il a d'abord été remplacé par l'uranium. Cependant, ce dernier possède une chimie complexe qui n'est pas suffisamment détaillée dans la base de données chimique de WHAM. Ce manque de précision a généré des comportements contradictoires avec les observations. Aussi, le cuivre qui a déjà été éprouvé dans WHAM a finalement été retenu. Le cuivre peut présenter une phase particulaire relativement plus importante que l'arsenic

et l'uranium du fait de sa grande affinité au carbone organique. Cette complexité permet cependant de tester le comportement d'un ETM ayant une plus grande variété de comportements en fonction des conditions hydrologiques.

Dans le cadre des simulations dynamiques réalisées au chapitre 4, les concentrations dissoutes et particulaires en plomb entrant le secteur d'étude ont été estimées à l'aide des travaux d'Aubert et al. (soumis), tandis que les concentrations dissoutes et particulaires du cuivre l'ont été à l'aide des travaux de Sánchez-Pérez et al. (2006). Les relations utilisées sont résumées au Tableau 4.

Tableau 4 : Relations entre la concentration en ETM à l'entrée du secteur modélisé, le débit et la concentration en MES

	Phase dissoute ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Phase particulaire ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Pb	$0,0014 \times Q^{0,4635}$	$131,17 \times MES^{0,7997}$
Cu	0,547	40,0

Classification et composition des MES

Les MES sont divisées en deux classes, les MES fines et les MES très fines. L'équation [137] permet d'estimer la concentration en MES totales. La répartition en MES en deux classes a été réalisée en considérant que les 5,3 premier mg.l^{-1} de MES entrant en rivière à l'amont constituent les MES très fines tandis que la différence entre les MES totales et MES très fines constitue la classe des MES fines. La valeur de 5,3 mg.l^{-1} correspond à la concentration en MES moyenne à l'étiage mesurée par Probst et Bazerbachi (1986). Les équations [138] et [139] résument la séparation des MES totales en deux classes.

$$MES_{TF} = \min(MES_{total}; 5,3) \quad [138]$$

$$MES_F = \max(MES_{total} - MES_{TF}; 0,0) \quad [139]$$

Les fonctions « minimum » et « maximum » permettent de garantir que la somme des concentrations des deux classes de MES égale la concentration totale en MES tout en ne calculant aucune concentration négative.

Le modèle WHAM a besoin d'une composition détaillée des MES. Plus particulièrement, des hypothèses de modélisation ont été nécessaires pour estimer la concentration en carbone organique particulaire (COP) et dissous (COD), en oxydes de fer et de manganèse, et en argiles.

La fraction de COP dans les MES est formalisée par l'équation [140], basée sur de nombreux travaux (Ludwig et al., 1996; Veyssy et al., 1996; Boithias et al., 2014).

$$f_{COP} = \frac{COP_{NUM}}{MES - MES_{limite}} + f_{COP_{Min}} \quad [140]$$

Où :

- f_{COP} Fraction en COP des MES
- $f_{COP_{Min}}$ Fraction minimale en COP dans les MES
- MES_{limite} Asymptote verticale de l'équation
- COP_{NUM} Paramètre décrivant le changement de l'origine du COP

La valeur de $f_{COP_{Min}}$ est de l'ordre de la fraction de COP sur les sols érodés du bassin versant. Lorsque la concentration en MES tend vers MES_{limite} , la fraction de COP tend vers l'infini. La valeur de MES_{limite} doit donc être inférieure à la concentration minimale en MES. Enfin, le paramètre COP_{NUM} décrit la transition de l'origine du COP entre le COP autochtone (lorsque la concentration en MES est basse) et allochtone (lorsque la concentration en MES est élevée). Il s'agit d'un paramètre à calibrer sur la base des observations.

Dans le cadre du site d'étude, la fonction utilisée a été calibrée à l'aide des observations réalisées lors des campagnes de mesure de 2005 et est donnée par l'équation [141].

$$f_{COP} = \frac{0,60}{MES - 1,0} + 0,021 \quad [141]$$

Finalement, une valeur maximale doit être fixée pour la fraction du COP. Dans le cadre de la Garonne, cette fraction maximale a été fixée à la fraction maximale observée par Veysy et al. (1996), soit à 24% des MES.

Le modèle WHAM ne demande pas la concentration en COP, mais en acides humiques et fulviques. Le taux de chaque acide est un paramètre de calibration. Cependant, il est suggéré de fixer la concentration des deux acides à 50% de la concentration du COP (Lofts, communication personnelle).

Les concentrations des oxydes de fer et de manganèse ont été fixés à la valeur moyenne des concentrations de fer et de manganèse observés dans les MES lors des campagnes de 2005. Ainsi, les oxydes de fer représentent 3% des MES tandis que les oxydes de manganèse représentent 0,1% des MES.

Finalement, la concentration en argiles des MES est estimée sur la base des travaux de Semhi (1996) qui a évalué que 50% des MES correspondait à des argiles. Pour éviter que la somme des fractions ne dépasse le tout, il est considéré que la fraction des argiles correspond à 50% des MES non caractérisées. Les hypothèses de fractionnement des MES sont résumées au Tableau 5.

Tableau 5 : Synthèse des hypothèses de fractionnement des MES appliquées au cas d'étude de la Garonne

	Fraction observe
Carbone organique particulaire	$f_{COP} = \min\left(\frac{0,60}{MES - 1,0} + 0,021, 0,24\right)$
Acide humique	$f_{AH} = 0,5 \times f_{COP}$
Acide fulvique	$f_{AF} = 0,5 \times f_{COP}$
Oxyde de fer	$f_{FeOH} = 0,03$
Oxyde de manganèse	$f_{MnOH} = 0,001$
Argiles	$f_{argile} = 0,50 \times (1 - f_{COP} - f_{FeOH} - f_{MnOH})$

Composition de la phase dissoute

La composition de la phase dissoute a été construite en considérant les valeurs moyennes des concentrations de chaque ion, du pH et du COD observées lors des campagnes de mesure de 2005. La concentration en CO₂ est tirée des travaux de Semhi (1996). Les valeurs sont résumées au Tableau 6.

Tableau 6 : Synthèse des hypothèses de la composition de la phase dissoute appliquées au cas d'étude de la Garonne.

Concentration des ions majeurs ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	
K	2700
NO ₃	12000
Na	1243
Ca	46800
Mg	6290
SO ₄	24163
Cl	16010
Al	9,3
Fe(III)	118
Paramètres physico-chimiques	
Carbone organique dissous (mg.l^{-1})	1,87
pCO ₂ (ppm)	1680

Le fractionnement du COD a été fait selon la même hypothèse que le fractionnement du COP. Ainsi, les acides humiques composent 50% du COD tandis que les acides fulviques représentent les 50% restants.

La concentration en CO₂ permet de calculer la concentration en bicarbonates. Une concentration en CO₂ de 1680 ppm correspond à une alcalinité de 3,3 mmol.l^{-1} . Cette valeur se compare à l'alcalinité observée dans la Garonne (entre 1,0 et 5,3 mmol.l^{-1}).

2.8.3 Paramètres testés dans le cadre de l'analyse de sensibilité

Tous les paramètres calibrés du modèle couplé à deux classes de particules ont été inclus dans l'étude de sensibilité pour un total de 12 paramètres. Cependant, puisque le modèle WHAM n'est pas calibré, ses nombreux paramètres n'ont pas été testés. À la place, les variables d'entrée de WHAM ont été perturbées par l'analyse de sensibilité. Les hypothèses posées pour définir les variables d'entrées sont définies à la section 2.8.2. Ce choix sous-entend que le modèle est parfait, mais que les entrées qui l'alimentent sont empreintes d'incertitude. Ce choix permet également de quantifier l'importance de chaque variable d'entrée. Ainsi, 22 entrées additionnelles ont été ajoutées à l'analyse de sensibilité pour un total de 34. Les paramètres sont résumés au Tableau 2.

Table 1: Paramètres et variables d'entrées analysés par la méthode de Morris. La valeur par défaut correspond à la valeur calibrée sur le cas d'étude (voir section 2.8). La dernière colonne indique si la distribution est uniforme (valeur de 0) ou logarithmique (valeur de 1). Les facteurs sans dimension sont notés « adim » (adimensionnel).

Sous-modèle		Facteur	Unités	Valeur par défaut	Minimum	Maximum	log
Hydraulique	1	Manning	s.m ^{-1/3}	0,02	0,01	0,04	0
Transport (OTIS)	2	Diffusivité	m ² .s ⁻¹	3,9E-02	1,0E-07	3,0E+01	1
	3	α	(adim)	1,2E-04	1,0E-06	1,0E-03	1
	4	A_S	m ²	34	10	130	0
Érosion et sédimentation	5	Concentration en ETM dans le sédiment	g.g ⁻¹	7,0E-04	1,0E-08	3,0E-03	1
	6	τ_{erof}	Pa	45	20	60	0
	7	Constante d'érosion F	g.m ⁻²	6,0E-05	1,0E-06	1,0E-03	1
	8	Vitesse de chute F	m.s ⁻¹	8,0E-04	1,0E-06	1,0E-03	1
	9	τ_{sedF}	Pa	16	10	20	0
	10	τ_{erOTF}	Pa	12,4	8	15	0
	11	Constante d'érosion TF	g.m ⁻²	4,4E-06	1,0E-06	1,0E-04	1
	12	Vitesse de chute TF	m.s ⁻¹	4,2E-05	1,0E-05	1,0E-03	1
	13	τ_{sedTF}	Pa	4,8	0,1	8	0
Séparation des MES	14	f_{AH}	(adim)	0,5	0,1	0,9	0
	15	f_{FEOH}	%	3	1	10	0
	16	NUM	(adim)	60	8	200	0
	17	MES_{limite}	(adim)	1	0,5	5	0
	18	f_{COPMin}	%	2,1	0,2	5	0
	19	$f_{argiles}$	%	50	10	100	0
	20	f_{MnOH}	%	0,1	1,0E-02	1,0	1
Hypothèses chimie de l'eau	21	C_{COD}	mg.l ⁻¹	2,0	0,5	5,0	0
	22	$F_{résiduelle}$	(adim)	0,5	0,2	0,8	0
	23	C_{Na}	mg.l ⁻¹	12	3	66	0
	24	C_{Mg}	mg.l ⁻¹	3,2	0,001	8	0
	25	C_{Al}	mg.l ⁻¹	1,2E-02	1,3E-04	3,8E-02	0
	26	C_K	mg.l ⁻¹	1,2	0,6	3,6	0
	27	C_{Ca}	mg.l ⁻¹	42	10	73,5	0
	28	C_{Fe}	mg.l ⁻¹	0,14	0,05	0,415	0
	29	C_{Cl}	mg.l ⁻¹	16	3	65	0
	30	C_{NO_3}	mg.l ⁻¹	2,7	1	60	0
	31	C_{SO_4}	mg.l ⁻¹	31	6	75	0
	32	pH	(adim)	0	6	9	0
	33	pCO2	ppm	0	600	1600	0
	34	ΔT	Kelvin	0	-2	2	0

Les paramètres d'érosion et sédimentation notés « F » font référence à la classe de MES fines tandis que ceux notés « TF » font référence à la classe de MES très fines.

Les limites inférieures et supérieures du paramètre de Manning ont été choisies sur la base des travaux de Chow et al. (1988). Les différentes applications d'OTIS ont été considérées pour le choix des limites du sous-modèle de transport (Bencala and Walters, 1983; Runkel et al., 1999; Gooseff et al., 2005) tandis que différents travaux sur les traceurs ont servi à limiter la diffusivité (Sauvage et al., 2003; Gooseff et al., 2005). Le sous-modèle d'érosion – sédimentation contient un paramètre lié aux ETMs, soit la concentration en ETM dans le sédiment. Les limites ont été choisies sur la base des travaux de N'Guessan et al. (2009). L'avis d'experts sur la Garonne (A. Probst, communication personnelle) a également été utilisé. Les paramètres des équations de Partheniades ont été basés sur de nombreux travaux sur le transport sédimentaire en rivière (Cancino and Neves, 1999; Hanson and Simon, 2001; Léonard and Richard, 2004; Rossi, 2004; Berenbrock and Tranmer, 2008; Neitsch et al., 2009). Les limites du sous-modèle de séparation des MES ont été déterminées à l'aide de nombreuses publications sur la caractérisation des MES de la Garonne (Probst, 1983; Probst and Bazerbachi, 1986; Etchanchu, 1988; Semhi, 1996; Veyssy et al., 1996; Schäfer and Blanc, 2002). Lorsque de grandes séries de mesures sont disponibles, les minima et maxima observés sont pris comme limites de l'analyse de sensibilité. Les paramètres liés à la séparation du COP sont estimés sur la base de nombreux travaux (Meybeck, 1982; Probst, 1983; Cao et al., 2006; Shi et al., 2007; Boithias et al., 2014). Enfin, les hypothèses sur la chimie de l'eau ont été estimées à l'aide des campagnes de mesure à la base de ces travaux (voir section 2.8.1) ainsi qu'à l'aide des travaux de Semhi (1996).

2.8.4 Scores extraits de l'analyse de sensibilité

Pour optimiser les temps de calcul, un maximum de scores ont été extraits de chaque simulation de la rivière. La première décision à prendre a été de choisir sur quelle période lancer les simulations. Pour maximiser la variation des conditions hydrologiques de la rivière, une crue printanière importante ($800 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) et un étiage sévère ($40 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) ont été inclus dans la période modélisée (voir Figure 12). La période inclut également une décrue importante. Les dates exactes de la simulation sont du 1^{er} mai 2005 au 1^{er} octobre 2005.

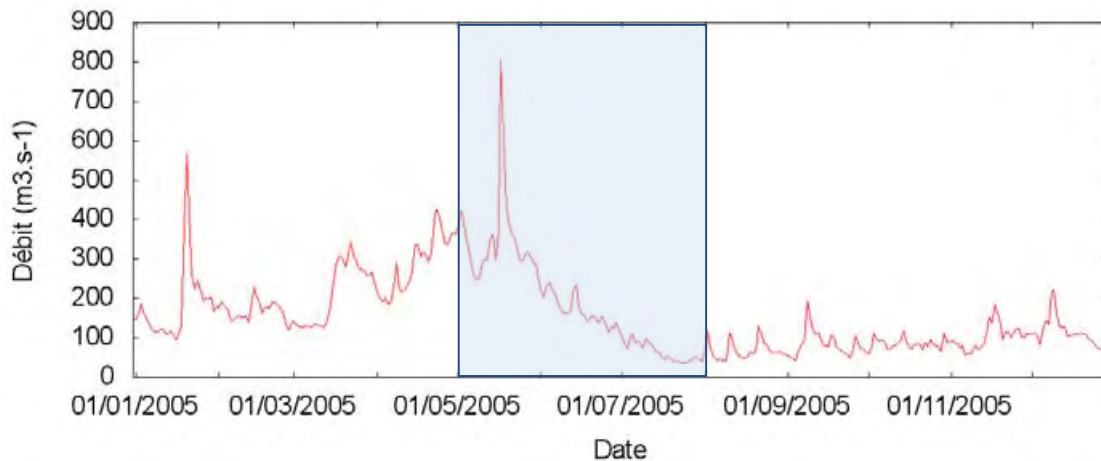


Figure 12 : Période hydrologique utilisée pour la réalisation des analyses de sensibilité : 1^{er} mai 2005 au 1^{er} octobre 2005. Elle inclut la crue la plus importante de l'année de même qu'un étiage estival. Débit moyen journalier observé à Verdun (point G6 de la Figure 7).

Ce choix permet d'observer les plus fortes variations du Kd sur la rivière. Les scores extraits de chaque simulation ont été :

- Kd minimal
- Kd maximal
- Kd moyen
- Écart type des Kd observés
- Asymétrie de la courbe du Kd (moment d'ordre 3 du Kd centré réduit)
- Amplitude du Kd (Kd max – Kd min)
- Instant où le Kd min est observé
- Instant où le Kd max est observé

Ces scores ont été calculés en 10 points de la rivière, soit au point d'entrée de la rivière dans le modèle, aux points de mesure G3 à G9 des campagnes de 2005 (voir Figure 7) et en deux endroits dans la retenue de Malause, pour un total de 80 scores extraits par simulation. De ces dix scores⁷, deux ont été conservés pour leur capacité à intégrer les variations du modèle : le Kd moyen observé durant la simulation et l'écart-type du Kd durant la simulation. Le Kd moyen permet d'identifier les paramètres menant à une augmentation ou diminution globale du Kd sous l'ensemble des conditions testées. L'écart-type du Kd, quant à lui, permet d'estimer la variation temporelle du Kd résultant des différentes conditions hydrodynamiques simulées.

⁷ L'analyse des scores résultant des Kd minimaux et maximaux était prometteuse, cependant, un nombre important de simulations voient les Kd minimaux et maximaux apparaître dans les 60 premières secondes de la simulation. Une période de chauffe (période de transition pour s'affranchir des conditions initiales du modèle) des simulations n'a pas été correctement prise en compte et a dominé ces deux scores. Il a donc été décidé d'écarter de l'analyse ces deux scores et les scores associés (Amplitude et instant où les Kd min/max sont observés).

3 Modélisation du transport des éléments traces métalliques dans une rivière sous différentes conditions hydrologiques

Ce chapitre détaille les premiers résultats de modélisation d'un modèle mécanistique distribué de transport d'ETM sur la base d'un modèle de St-Venant en une dimension couplé au modèle OTIS et à un modèle simple de sorption – désorption. Deux ETMs, l'arsenic et le plomb, ont été simulés sur la Garonne dans son cours moyen en deux conditions hydrologiques contrastées : une crue et un étiage.

La section 3.1 propose un résumé de l'article. Ensuite, les principaux objectifs sont rappelés à la section 3.2, suivis des principaux résultats (section 3.3) et des conclusions et perspectives (section 3.4). Finalement, l'article intégral est présenté à la section 3.5.

Cyril Garneau, Sauvage S., Probst A., Sanchez-Perez J-M.

Modelling of trace metal transfer in a large river under different hydrological conditions (the Garonne River in southwest France)

Article publié dans *Ecological Modelling*

DOI : 10.1016/j.ecolmodel.2014.09.011

3.1 Résumé

La modélisation des ETMs dépend fortement des conditions hydrauliques, du transport des éléments en suspension (dissous et particulaires) et de la séparation des phases dissoute et particulaire des ETMs.

Un modèle mécanistique, dynamique et distribué est proposé pour décrire le devenir des ETMs en rivière en fonction de l'hydrodynamique, de la morphologie de la rivière, du processus d'érosion – sédimentation et de l'adsorption – désorption des ETMs dans le but d'identifier les processus et paramètres dominants à l'échelle de la rivière.

Le modèle hydraulique est composé des équations de St-Venant en une dimension et intègre les profils transversaux de la rivière pour en définir la morphologie. Le modèle de transport des éléments dissous et particulaires en suspension est construit sur les équations d'advection – dispersion couplées au modèle de stockage transitoire *One dimensional Transport with Inflow and Storage* (OTIS). Le modèle d'érosion – sédimentation utilise les équations de Partheniades. Finalement, le transport des ETMs est simulé à l'aide de l'ajout de deux paramètres additionnels : le coefficient de séparation des phases K_d ainsi qu'un paramètre décrivant la concentration en ETMs présente dans le matériel érodé.

Le modèle développé a été testé sur le fleuve Garonne, situé dans le sud-ouest de la France, sur un secteur de 80 kilomètres dans son cours moyen sous deux conditions hydrologiques contrastées ($80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Le modèle hydraulique a été calibré à l'aide de données de débits mesurés en deux points dans le secteur. Deux expériences au traceur réalisées à l'étiage et en crue sur le secteur ont permis de calibrer le modèle de transport. Les modèles d'érosion - sédimentation et de transport des ETMs ont été calibrés en régime stationnaire à l'aide des observations réalisées simultanément en 13 points du secteur d'étude sur les deux conditions hydrologiques. Deux ETMs ont été utilisés, soit l'arsenic compte-tenu de son caractère très dissous et le plomb pour son importante fraction particulaire.

Le modèle présenté requiert la calibration de 10 paramètres divisés en quatre sous-modèles pour chaque condition hydrologique considérée (période d'étiage et de crue). Il a été possible de valider toutes les valeurs des paramètres par des observations sur la rivière, suggérant que le modèle puisse être appliqué à d'autres cas d'étude. Le fait d'utiliser des jeux de données différents pour des conditions hydrologiques différentes a permis de A) estimer l'importance du stockage transitoire dans le secteur étudié, B) proposer une description détaillée des processus d'érosion – sédimentation des MES, et C) mettre en évidence l'importance des ETMs fraîchement érodés comme source secondaire d'ETMs dans les eaux de surface.

3.2 Objectifs

L'objectif de cet article a été d'évaluer la possibilité de modéliser les ETMs dans une grande rivière à l'aide d'un modèle mécanistique, dynamique et distribué en intégrant l'hydromorphologie, le stockage transitoire, la dynamique des MES et la séparation des ETMs à l'aide d'un coefficient de séparation (le K_d). Les résultats de simulation permettent ensuite d'identifier les paramètres et processus clés au transport des ETMs.

3.3 Principaux résultats

Le modèle hydrodynamique a été appliqué à la Garonne sous deux conditions hydrologiques : une crue de $800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et un étiage de $80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. De ce fait, il a été possible d'utiliser un jeu de paramètre unique

au modèle hydraulique, mais des jeux de paramètres différents ont dû être employés pour les trois autres sous-modèles.

La calibration du modèle de transport par les essais de traceur a été réalisée suite à la calibration du modèle hydraulique. Dans ces conditions, le modèle de stockage transitoire s'est révélé essentiel puisque le pic du traceur injecté s'est déplacé à une vitesse inférieure à celle de la masse d'eau. Les paramètres calibrés en absence de modèle de stockage transitoire nécessitent des valeurs irréalistes et sans signification physique.

La calibration des équations de Partheniades a mis en évidence une composition différente des MES. Ainsi, l'analyse du paramètre décrivant la vitesse de chute des particules permet d'estimer leur taille à un diamètre moyen de 20 μm à l'étiage et de 80 μm en période de crue. Ces résultats de simulation sont en accord avec les observations indépendantes de Seiger et Gurnell (2003) qui ont observé que les sédiments déposés après une crue sont composés de 15 à 100 % de sédiment fin (< 63 μm).

Les simulations des profils longitudinaux des ETMs ont démontré un bon accord avec les observations. Ils ont également mis en évidence la contribution de l'érosion au flux d'ETMs en rivière puisqu'il s'agit du seul processus source d'ETMs. L'érosion est décrite par un paramètre exprimant la concentration en ETMs dans le matériel érodé. Ce paramètre a été calibré automatiquement et a ensuite été comparé aux mesures d'ETMs dans les sédiments de Garonne et est du même ordre de grandeur pour le plomb et l'arsenic. La Figure 13 présente les principaux résultats de simulation de l'arsenic et du plomb en conditions hydrologiques contrastées (étiage et crue). L'arsenic est présent principalement sous forme dissous à l'étiage tandis que la phase particulaire devient plus importante en crue. Le modèle réussit à rester proche des observations et le coefficient de corrélation de Pearson indique que les tendances observées sont bien représentées par la simulation.

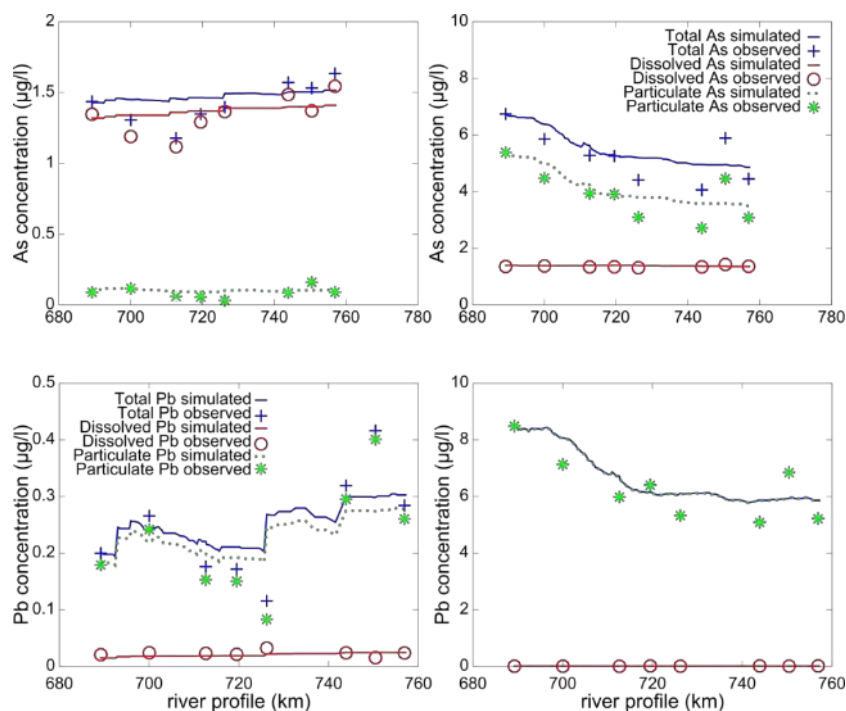


Figure 13 : Résultats de simulation de l'arsenic (en haut) et du plomb (en bas) lors d'un épisode d'étiage (80 m³.s⁻¹ à droite) et de crue (800 m³.s⁻¹ à gauche).

La concentration en ETM dans le sédiment érodé est fixée par un paramètre pour chaque condition hydrologique. Ces valeurs calibrées ont pu être comparées aux observations réalisées par le Système d'Information sur l'Eau du bassin Adour-Garonne (SIEAG) entre 2003 et 2011. La concentration en arsenic dans le sédiment a été calibrée à 4 et 5,4 µg.g⁻¹, respectivement en étiage et en crue, tandis que le SIEAG observait des concentrations entre 2,9 et 13 µg.g⁻¹. La concentration en plomb dans le sédiment a été calibrée à 9,8 et 6,8 µg.g⁻¹ (étiage et crue). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les observations du SIEAG : entre 5 et 23 µg.g⁻¹.

3.4 Conclusions et perspectives

La modélisation des ETMs dans les rivières dépend fortement des conditions hydrodynamiques, du transport des MES ainsi que du modèle de séparation des phases dissoutes et particulaires. Ces travaux ont proposé un modèle de transport des ETMs dynamique et discrétisé. Ce modèle inclut une description détaillée des processus hydrauliques, de transport des éléments en suspension, d'érosion – sédimentation et d'adsorption – désorption. Dix paramètres ont été nécessaires pour calibrer ce modèle soumis à deux conditions hydrologiques contrastées. Ces paramètres ont été calibrés sur des jeux de données indépendants et ont tous pu être validés par les propriétés physiques du site d'étude. L'utilisation de différents jeux de données pour la calibration a mis en évidence l'importance :

- a) Du stockage transitoire sur le site d'étude
- b) D'une description détaillée des processus d'érosion – sédimentation
- c) De l'érosion à titre de source d'ETMs dans les eaux de surface.

Le modèle a également démontré la grande importance des processus hydrologiques en démontrant le besoin de jeux de paramètres distincts pour chaque condition hydrologique. Ce résultat suggère que le passage à un modèle de transport dynamique soumis à une hydrologie variable nécessitera une adaptation du modèle d'érosion – sédimentation. En effet, la grande variation des valeurs des

paramètres suggère que les MES présentes à l'étiage sont fondamentalement différentes de celles simulées en crue. Ainsi, deux classes de particules seront nécessaires dans les travaux suivants.

Enfin, ce modèle a permis de simuler le transport de deux ETMs en conditions stationnaires. Cependant, en conditions dynamiques, les conditions physico-chimiques peuvent être très variables. L'influence de la physico-chimie sur les transferts dynamiques des ETMs doit encore être évaluée et quantifiée.

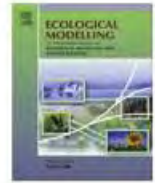
3.5 Article



Contents lists available at ScienceDirect

Ecological Modelling

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



Modelling of trace metal transfer in a large river under different hydrological conditions (the Garonne River in southwest France)

Cyril Garneau^{a,b,*}, S. Sauvage^{a,b}, A. Probst^{a,b}, J.M. Sánchez-Pérez^{a,b}

^a Université de Toulouse; INPT, UPS; EcoLab (Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement), Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse (ENSAT), Castanet Tolosan, France

^b CNRS; EcoLab (Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement), Castanet Tolosan, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 January 2014

Received in revised form 5 September 2014

Accepted 12 September 2014

Available online xxx

ABSTRACT

The modelling of trace metals (TM) in rivers is highly dependent on hydrodynamics, the transport of suspended particulate matter (SPM) and the partition between dissolved and particulate phases. A mechanistic, dynamic and distributed model is proposed that describes the fate of trace metals in rivers with respect to hydrodynamics, river morphology, erosion–sedimentation processes and sorption–desorption processes in order to identify the most meaningful parameters and processes involved at the reach scale of a large river. The hydraulic model is based on the 1-D Saint Venant equation integrating real transects to incorporate the river's morphology. The transport model of dissolved species and suspended sediments is based on advection–dispersion equations and is coupled to the one-dimensional transport with inflow and storage (OTIS) model, which takes transient storage zones into account. The erosion and sedimentation model uses Partheniades equations. Finally, the transfer of trace metals is simulated using two parameters, namely the partition coefficient (K_d) and the concentration of TM in the eroded material. The model was tested on the middle course of the Garonne River, southwest France, over an 80 km section under two contrasting hydrological conditions ($80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ and $800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) based on measurements (hydrology, suspended sediments, particulate and dissolved metals fractions) taken at 13 sampling stations and tributaries. The hydrodynamic model was calibrated with discharge data for the hydraulic model, tracer experiments for the dissolved transport model and SPM data for the erosion–sedimentation model. The TM model was tested on two trace metals: arsenic and lead. Arsenic was chosen for its large dissolved fraction, while lead was chosen for its very important particulate fraction, thus providing contrasting elements. The modelling of TM requires all four processes to be simulated simultaneously. The presented model requires the calibration of ten parameters divided in four submodels during two hydrological conditions (low and high flow). All parameters could be explained by the physical properties of the case study, suggesting that the model could be applied to other case studies. The strategy of using different datasets under different hydrological conditions highlights: (a) the importance of transient storage in the study case, (b) a detailed description of the erosion and sedimentation processes of SPM, and (c) the importance of TM eroded from the sediment as a secondary delayed source for surface water.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Trace metals (TM) are a class of pollutant that can put ecosystems under pressure. This is particularly the case in fluvial systems since these are the major transport paths from land to sea.

The transfer of TM is primarily affected by the river hydrology (Shafer et al., 1997; Lanceleur et al., 2011). Other processes can also significantly affect the path and fate of TM, such as physicochemistry (Christensen and Christensen, 2000; Tipping et al., 2003; Cao et al., 2006), organic matter (Tipping, 1994; Ladouche et al., 2001; Garnier et al., 2006) and erosion–sedimentation (Ji et al., 2002; Lindenschmidt et al., 2005). However, few studies focus on the role of hydromorphology in the fate of TM. Hydromorphology primarily includes the influence of erosion and sedimentation zones. It also

* Corresponding author. Tel.: +33 0664506175.
E-mail addresses: cyril.garneau@ensat.fr, cyrilgarneau@gmail.com (C. Garneau).

includes storage zones, such as dead arms or the hyporheic zone, and complex stream geometry, such as riffle-pool sequences. For example, Bonvallet et al. (2001) demonstrated the importance of hydromorphology in the retention of phosphorus, especially in the hyporheic zone. This retention was closely linked to the river's hydrology and morphology.

In river waters, TM travel either in dissolved or particulate form based on filtration criteria (Dai and Martin, 1995; Garnier et al., 2006). Therefore, their fate is highly dependent on the fate of suspended particulate matter (SPM) which, in turn, is highly linked to hydrology and morphology through erosion and sedimentation processes.

As TM dynamics are complex, modelling trace metals in river systems requires a proper description of several processes, for each of which different approaches can be used. To simulate the river's flow, hydrodynamic models are usually based on Saint Venant equations, either in their simplified form, as used for example in the SWAT model (Neitsch et al., 2009) or in their complete form, as used for example by WASP5 (Ambrose et al., 1993), CE-QUAL2 (Brunner, 1995), HEC-RAS (Cole and Wells, 2008) or the Mohid River Network (Trancoso et al., 2009). The transport of suspended elements can then be calculated by mass balance over each river segment (the SWAT approach) or through the use of the advection and dispersion equations (the WASP5, CE-QUAL2, HEC-RAS, Mohid River Network models). However, the advection and dispersion equations are not always sufficient to describe fully the transport of a suspended element in natural rivers due to their heterogeneity (Haggerty et al., 2002; Gooseff et al., 2005; Zarnetske et al., 2007). Therefore, various transport models have been developed to quantify this heterogeneity by including transient storage, such as the one-dimensional transport with inflow and storage (OTIS) model (Bencala and Walters, 1983; Runkel and Broshears, 1991) or the variable residence time model (VART) (Deng and Jung, 2009). The erosion and sedimentation processes, controlling the fate of SPM, are also well documented and modelled. The two main approaches include "transport capacity", as defined by Bagnold (1977) and used in the SWAT model, and the Partheniades equations (Partheniades, 1965), relying on the computed shear stress on the riverbed. Finally, TM can migrate from the dissolved phase to the particulate phase and vice versa. If a modelling choice can be to neglect this dynamic, the most common description of this dependency is through the coefficient of partition K_d , a constant ratio between the particulate and the dissolved phase (Dai and Martin, 1995; Allison and Allison, 2005). However, more complex separation models, such as the Freundlich or Langmuir isotherms, could be employed, or a fully mechanistic approach based on chemical speciation modelling, such as MINTEQA2 (Allison et al., 1991), PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) or WHAM (Tipping, 1994), could be sought. The one-dimensional transport with equilibrium chemistry (OTEQ) (Runkel, 2009) combined, for example, the OTIS and the MINTEQA2 models.

In practice, most TM modelling attempts have been performed in a single hydrological condition, either during flood conditions (Ji et al., 2002) or steady state conditions (Runkel and Broshears, 1991; Lindenschmidt et al., 2006). Furthermore, most studies involving transient storage models have been performed in small rivers or creeks (Runkel et al., 1999; Gooseff et al., 2003; Caruso, 2004). Therefore, the influence of contrasted hydrology on TM modelling in a large river is still rudimentary.

The objective of the present study was to assess the modelling of trace metals in a large river based on a mechanistic, dynamic and discretised model by integrating hydromorphology and a transient storage zone, SPM dynamics and a constant coefficient of separation between the dissolved and particulate phase of the TM, known as the K_d coefficient. The most influential parameters and processes involved at the reach scale were then identified. The

middle course of the Garonne River (southwest France) was used as the case study.

2. Materials and methods

2.1. Model development

The trace metal model includes four different submodels. They are included in order of dependency. Therefore, each submodel depends on those described before and is assumed independent of those that follow. The order of these submodels is:

1. Hydrodynamic submodel.
2. Solute transport submodel.
3. Erosion-sedimentation submodel.
4. Sorption-desorption submodel.

For example, the solute transport needs inputs from the hydrodynamic model, but is independent of the erosion-sedimentation and TM transport models. The processes are schematised in Fig. 1. Therefore, the four submodels are solved sequentially at each 10 s time step.

The hydrodynamic and solute transport submodels are described by a one-dimensional (1-D) representation. The river is discretised into subsections of variable lengths and the resolution of these two submodels requires the resolution of the whole river submodel. The erosion-sedimentation and sorption-desorption submodels, in turn, are not discretised. These submodels are applied to each river subsection without any interaction with the rest of the river.

2.1.1. Hydrodynamic submodel

The hydrodynamic model integrates 1-D Saint Venant equations, also known as the dynamic wave by Chow et al. (1988), to propagate the water in the river Eqs. (1) and (2):

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

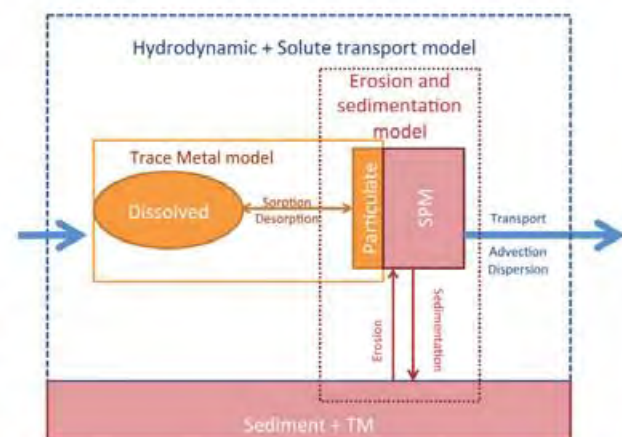


Fig. 1. Schematic representation of the TM modelling approach over a finite volume element of the river. The hydrodynamics and solute transport through advection-dispersion are represented in blue. They compute the longitudinal transport of both water and suspended elements (dissolved and particulate, blue arrows). The erosion-sedimentation model corresponds to the vertical transport of suspended particulate matter (SPM) between the immobile bottom of the river and the mobile water body. Finally, the trace metal model assesses the form taken by the trace metal (TM), either dissolved or particulate, through a sorption-desorption model based on a fixed separation coefficient K_d . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$$\frac{\delta Q}{\delta t} + \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{Q^2}{A} \right) + gA \left(\frac{\delta y}{\delta x} - S_0 + \frac{Q^2}{K_s^2 A^2 R_h^{4/3}} \right) = 0 \quad (2)$$

where Q is the flow ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), x the longitudinal distance along the channel (m), A the cross-section of the river (m^2), t the time (s), g the gravitational acceleration (m s^{-2}), y the water level of the river (m), S_0 the riverbed slope (m m^{-1}), K_s the Strickler coefficient ($\text{m}^{1/3} \text{s}^{-1}$, inverse of the Manning coefficient) and R_h the hydraulic radius (m).

The Saint Venant equations are implemented in FORTRAN and solved using an implicit finite elements method. This implementation was first used in Sauvage et al. (2003). It takes as inputs the river slope, the bathymetry and boundary conditions (upstream and downstream) and provides as outputs the water height and velocity, the wet perimeter, the cross-section area of the river and some key hydraulic variables such as hydraulic radius and shear stress at the bottom of the river. It allows both steady state computations and dynamic simulations with variable inflow. The only free parameter is the Strickler coefficient.

2.1.2. Dissolved transport submodel

The transport model chosen is the one-dimensional transport with inflow and storage (OTIS) model developed by Bencala and Walters (1983). OTIS includes standard advection and dispersion equations and adds a transient storage reservoir that allows the heterogeneity of the river to be taken into account. The concentration of a given species in the river varies according to Eq. (3) and the concentration in the transient storage zone varies according to Eq. (4):

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{Q \delta C}{A \delta x} + \frac{1}{A \delta x} \left(AD \frac{\delta C}{\delta x} \right) + \alpha (C_s - C) \quad (3)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \alpha \frac{A}{A_s} (C - C_s) \quad (4)$$

The additional variables are C the concentration of the transported species in the river (g m^{-3}), D the dispersion coefficient ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) and C_s the concentration of the transported species in the transient storage zone (g m^{-3}). The OTIS model has two free parameters: the cross-section of the transient storage zone A_s (m^2) and the rate of exchange between the river and the transient storage zone α (dimensionless). The flow Q and river cross-section A are provided by the hydrodynamic model. The dispersion coefficient can be calibrated, but can also be hydrodynamic conditions by the Eqs. (5) and (6):

$$D = d R_h u^* \quad (5)$$

$$u^* = \frac{U \sqrt{g}}{K_s \times R_h^{1/6}} \quad (6)$$

where d is a calibration parameter (unitless), u^* is the shear velocity (m s^{-1}) and U is the water velocity (m s^{-1}) computed by the hydrodynamic model.

2.1.3. Erosion and sedimentation submodel

Most erosion models use the equations of Partheniades (1965) to simulate the erosion and sedimentation of suspended sediments. These equations take advantage of the shear stress, a physically meaningful variable, at the bottom of the river to compute erosion or sedimentation. The sedimentation or erosion flux is computed using Eq. (7), based on the equations of Rossi (2004):

$$\frac{dM}{dt} = \begin{cases} C_{\text{SPM}} \times W_c \times \left(1 - \frac{\tau}{\tau_{\text{sed}}} \right) & \text{if } \tau < \tau_{\text{sed}} \\ e \times \left(\frac{\tau}{\tau_{\text{ero}}} - 1 \right) & \text{if } \tau > \tau_{\text{ero}} \end{cases} \quad (7)$$

where dM/dt is the eroded or deposited flux of SPM ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), C_{SPM} the concentration of SPM (g m^{-3}), W_c the sedimentation velocity (m s^{-1}), τ the shear stress at the river bed interface (Pa), τ_{sed} the critical shear stress for sedimentation (Pa), τ_{ero} the critical shear stress for erosion (Pa) and e the erosion constant ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Shear stress is computed with respect to the hydrodynamic conditions using Eq. (8):

$$\tau = \rho \times g \times \frac{U^2}{K_s^2 R_h^{1/3}} \quad (8)$$

where ρ is the density of water (kg m^{-3}).

The inputs to the erosion model are the shear stress at the bottom of the river (τ) and the concentration of SPM transported by the transport model. The model then needs four parameters to be calibrated: W_c , e , τ_{sed} and τ_{ero} . Particulate TM is subject to the same equations and parameters as SPM. The only difference is the erosion constant, which is calculated using Eq. (9):

$$e_{\text{TM}} = C_{\text{TM}} \times e \quad (9)$$

where e_{TM} is the erosion constant of the TM ($\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$), C_{TM} is the concentration of TM in the SPM (gram of TM per gram of SPM) which needs to be measured or calibrated and e is the same erosion constant of the SPM as in Eq. (7).

2.1.4. Sorption and desorption submodel

Trace metal concentrations are present in the water in two phases: particulate and dissolved. Both phases travel in the river continuum with the transport model. However, particulate elements can sediment in the pools with the help of the erosion-sedimentation model. In addition, freshly eroded SPM can contribute to the TM mass balance.

The sorption model chosen considers a constant K_d , the partition coefficient between the dissolved and particulate phase based on SPM concentration. Since the erosion-sedimentation process represents a source and a sink of SPM, and thus of particulate TM, the equilibrium between the two phases of TM can be disrupted. The sorption model is then applied to re-equilibrate the two phases. The chosen form is Eq. (10), based on Allison and Allison (2005):

$$K_d = \frac{\text{TM}_{\text{part}} (\mu\text{g}/\text{kg})}{\text{TM}_{\text{diss}} (\mu\text{g}/\text{l})} \quad (10)$$

where K_d is the partition coefficient (l kg^{-1}), TM_{part} the particulate concentration of TM in SPM ($\mu\text{g kg}^{-1}$) and TM_{diss} the dissolved concentration of TM ($\mu\text{g l}^{-1}$).

2.2. Study site

The Garonne River (southwest France) is the third largest river in France and is eighth order at its mouth. It exhibits a nivo-pluvial regime with the influence of winter snow precipitation in the Pyrenean mountains at its inlet (Pardé, 1935). Fig. 2a shows the extent of the Garonne River from the southern part of France to its outlet in the west. The study site is the middle course of the Garonne along an 80 km reach starting at the outlet of the city of Toulouse (800,000 inhabitants) (Fig. 2b). The downstream limit of the study site is before the influence of the Malause reservoir. The hydrology of the Garonne River is well known at the Verdun gauging station, in the middle part of the study site (G5 on Fig. 2b). At this point, the Garonne has a watershed of 13,730 km^2 and an annual average flow of 193 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. The monthly average flow

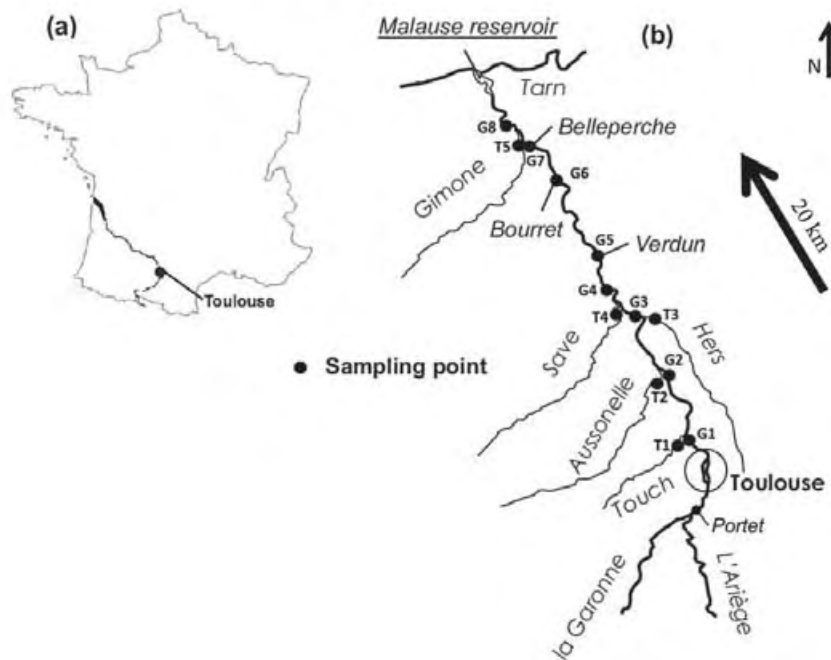


Fig. 2. The Garonne River study site in southern France. The SPM and TM sampling sites on the main river course are indicated by “Gx” symbols and on the sampled tributaries by “Tx” symbols.

ranges from $75 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in August to $341 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in May. The 10 day low-water average with a return period of two years is $42 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ while the daily average flow of the two-year return flood reaches $1400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Banque Hydro, <http://www.hydro.eaufrance.fr/>).

The Garonne River exhibits successions of riffles and pools (Steiger and Gurnell, 2003). This morphological characteristic means that successive erosion and sedimentation zones can be observed in the 80 km reach of the study. In addition, an important gravel bed can be observed. Gravel beds are known to generate important interactions between the river and the groundwater for phosphorus and nitrate (Bonvallet Garay et al., 2001; Teissier et al., 2008; Teissier et al., 2008). The Garonne watershed also exhibits a limited contamination in TM. Bur et al. (2009) reported enrichment factors for Pb up to 10.1 with respect to the regional geochemical background. Arsenic (As) levels are close to the geochemical background (Aubert et al., 2014; Drever, 1997), although the As geochemical background of the Garonne watershed is higher than the world average (Masson et al., 2007). Therefore, the Garonne River is subject to low-to-moderate metallic pollution along the study site.

2.3. Available data for model construction and calibration procedure

Different datasets were used to calibrate the submodel parameters sequentially. The automatic calibration was performed with the simplex method from Nelder and Mead (1965), implemented in the Octave free programming environment (<http://www.gnu.org/software/octave/>). The maximization of the Nash–Sutcliffe efficiency criterion (see Section 2.4) was used as the optimisation objective.

2.3.1. Hydrodynamic data

The morphology of the river is assessed by more than 100 cross-sectional profiles along the reach gathered by various public institutions such as France’s “Direction Départementale de l’Équipement” (DDE–Departmental Office of Infrastructure) or

France’s “Direction Régionale de l’Environnement” (DIREN – Regional Department for the Environment). These profiles allowed a detailed description of the riverbed slope and cross-section to be included in the model and were first used in Sauvage et al. (2003).

The Strickler parameter was calibrated and validated with hourly measurements of water levels and discharges from two gauging stations from 07/02/2002 to 08/04/2002. This period showed flows ranging from low to medium, thus allowing simulations over a significant range of water velocity. The water levels were measured and converted into discharges by the Midi-Pyrenees “Direction Régionale de l’Environnement, de l’Aménagement et du Logement” (DREAL – Regional Directorate for Environment, Development and Housing). The first gauging station is situated at Portet, upstream of Toulouse (see Fig. 2), while the second is at Verdun (point G5 on Fig. 2), 49.5 km downstream in the middle part of the studied sector.

2.3.2. Dissolved transport model – Tracer tests

Two rhodamine B tracer test campaigns were performed on the Garonne River in 2007 and 2008 by private companies E.A.T.C. and SETUDE, 2008. The campaigns aimed to assess the dispersion of a dissolved pollutant in the Garonne under various hydrological conditions. Two hydrological conditions were considered, namely low water ($61 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) and high water ($447 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). As the studied sector was too long for a single injection, the river was separated into three sections of 40 km, 20 km and 10 km, with the first injection performed upstream of Toulouse, the second at point G4 and the third half-way between points G5 and G6 (Fig. 2). The samples were taken by an automated sampler and kept in darkness to prevent photo-degradation. The rhodamine B analyses were performed using a spectrofluorimeter.

When using the 1-D OTIS model, it is important that the injected tracer is fully mixed with the river. The tracer was considered fully mixed in the river when the sampling from the middle of the river showed a similar behavior to the samples taken from the two river banks. The first sampling point meeting this

criterion was chosen as the injection point for the simulation of the tracer test. Two injections were used to calibrate the model. The first was performed on 19 September 2007, during a low-water flow period of $61 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. The injection was performed 5 km downstream of point G1 and the observations were made at point G4, for a total distance of 28.1 km. The second injection was performed on 1 April 2008, during a flood event with a discharge of $447 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. The injection was made at point G2 and the observations were made at point G3, for a total distance of 12.7 km. These observations allowed a calibration of the three parameters of the OTIS model, namely the storage cross-section area AS, the exchange coefficient α and the dispersion parameter d . This last parameter d was set to 100 based on previous results (Sauvage et al., 2003). The two remaining parameters were estimated by automatic calibration for both low water and flood events.

2.3.3. Suspended particulate matter and trace metal data

SPM and trace metals have been measured in the waters of the Garonne River and its tributaries (Sánchez-Pérez et al., 2006) in the various sampling stations on the Garonne River (Gx) and its tributaries (Tx) indicated in Fig. 2, according to the sampling method of Teissier et al. (2008). The sampling method consisted of sampling the same water body as it progressed to the outlet of the river. Therefore, when a flood event occurred, the various sampling points were sampled by following the flood wave to the outlet of the river. The first campaign was performed on 17 and 18 May 2005 during a flood event (flow of $800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). The second occurred on 10 November 2005 after three weeks of low water (flow of $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) (Fig. 3).

SPM from upstream of the river and from the tributaries measured during the two sampling campaigns were used as inputs for the erosion-sedimentation submodel. Observations along the longitudinal profile were used for the calibration of the four free parameters: τ_{ero} , τ_{sed} , W_c and e .

Within the scope of this work, two trace metals – arsenic (As) and lead (Pb) – were chosen as they are known to have a different chemical affinity to suspended matter in the Garonne River and thus different sorption/desorption behaviors (Allison and Allison, 2005). Arsenic mainly exhibits a dissolved fraction under most hydrological conditions with $\log(K_d)$ between 2.0 and 6.0 and a median of 4.0 according to Allison and Allison (2005). In contrast, lead is usually encountered in particulate form. $\log(K_d)$ found in literature ranges from 3.4 to 6.5 with a median value of 5.6 (Allison and Allison, 2005). This data is consistent with data observed at the Portet station (Aubert et al., 2014). The samples were treated according to the procedures described by in N'guessan et al. (2009), Roussiez et al. (2013) and Aubert et al. (2014) and summarized below. Water samples were filtrated through $0.22 \mu\text{m}$ Millipore GSWP-type membranes for trace metal analysis. SPM was removed from the filter using ultrasound with a recovery rate of between 70 and 100% to avoid filter contamination for some

elements that can occur if there is complete dissolution. Particles were then transferred into Teflon bombs and evaporated until completely dry. SPM dissolution was performed in a hot mixture of bi-distilled HNO_3 and HF and ultrapure H_2O_2 in a clean room using a well-calibrated procedure. Trace elements (As and Pb) in the dissolved fraction of the water and SPM were measured using a PerkinElmer Elan 6000 ICP-MS. The detection limit was below $0.01 \mu\text{g/l}$ and the error of measurement was generally less than 5% for most of the elements. Standard materials were used during the procedure allowing effective control of the dissolution procedure and the analytical process.

Two model parameters are specifically related to the TM simulations: K_d and the concentration of TM in the SPM C_{TM} . Within the scope of the study, the K_d coefficient was fixed to the average K_d observed during the sampling campaigns. This choice allowed one free parameter to be removed from the model's auto-calibration.

2.4. Efficiency criteria

Two efficiency criteria were used to assess the performance of the calibrations. The first was the Nash–Sutcliffe criterion (NS, Eq. (11)), which compared the square error between the observation and the simulation to the square error between the observation and the mean of the observations. An NS of 1 is indicative of a perfect model, a value of 0 means that the model is a predictor that is as good as the average of the observations, and a value below 0 means that the average of the observations is a better predictor than the model.

$$NS = 1 - \frac{\sum (Q_{\text{obs}} - Q_{\text{sim}})^2}{\sum (Q_{\text{obs}} - Q_{\text{obs}})^2} \quad (11)$$

Eq. (11) was used to assess the performance of the hydrodynamic module, the transport module and the erosion module. However, the trace metal module generates three components (dissolved phase, particulate phase and total concentration) and a single criterion was needed to perform the calibration. Since the average of the three components has no physical meaning, the Nash–Sutcliffe was modified (Eq. (12)). This modification allowed the components of different magnitudes to be compared:

$$NS_{\text{mod}} = 1 - \frac{\sum (C_{\text{dissobs}} - C_{\text{dissim}})^2 + \sum (C_{\text{partobs}} - C_{\text{partim}})^2 + \sum (C_{\text{toobs}} - C_{\text{toim}})^2}{\sum (C_{\text{dissobs}} - C_{\text{dis sob}})^2 + \sum (C_{\text{partobs}} - C_{\text{partobs}})^2 + \sum (C_{\text{toobs}} - C_{\text{toobs}})^2} \quad (12)$$

The second efficiency used was the coefficient of correlation that quantifies the correlation between two variables (Eq. (13)). For trace metals, the average of the correlation of the dissolved phase, the particulate phase and the total concentration was provided:

$$r = \frac{\sigma_{Q_{\text{obs}} Q_{\text{sim}}}}{\sigma_{Q_{\text{obs}}} \times \sigma_{Q_{\text{sim}}}} \quad (13)$$

3. Results and discussion

3.1. Hydrodynamic model

River discharge was calibrated with a mean Strickler coefficient of 48 (Fig. 4). The NS of the calibration period (12 days of hourly observations) is 0.82 while the r is 0.98, which means that the model is capable of representing the flow well. For the 10-day validation period, the NS reaches 0.96 and the r is 0.97.

The hydrodynamic model demonstrated a good representation of the observations. However, over the 49.5 km between the two

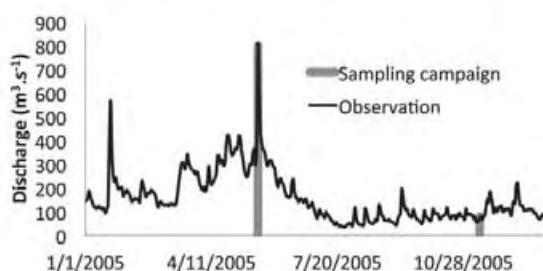


Fig. 3. Discharge variations of the Garonne River at station G5 during 2005. SPM and TM sampling campaigns are indicated by the grey line.

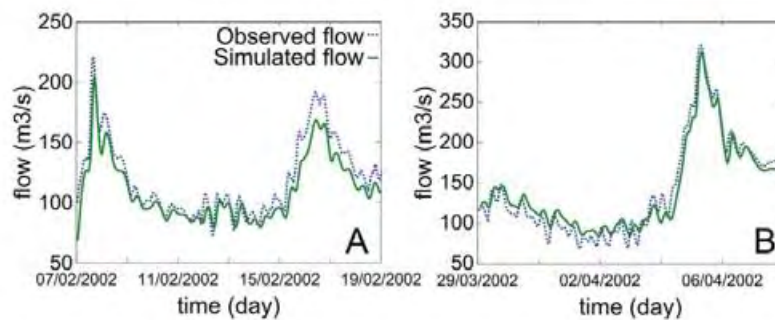


Fig. 4. Calibration (4A) and validation (4B) of the hydrodynamic model. The inflow was performed upstream of Toulouse and the simulation is compared to the discharge observations at the Verdun gauging station (G5 on Fig. 2). There was a distance of 49.5 km between upstream and downstream. Calibration was performed with hourly data from 07/02/2002 to 19/02/2002 and validation from 29/03/2002 to 08/04/2002. It can be seen that the model is capable of predicting the temporal variability of the flow.

gauging stations, the Strickler parameter only influenced the velocity of the water. The mismatch between the observed flow and simulated flow includes the mass balance error (unknown inputs from smaller tributaries or uptake by irrigation) and measures uncertainty.

A Strickler parameter of 48 is similar to a Manning coefficient of 0.021. According to literature (Chow et al., 1988), a Manning coefficient of this level is characteristic of rivers that have a gravel bed and concrete or mortared stone sides. This description fits the Garonne River well as it exhibits a gravel bed with frequent ripraps along the studied sector (Steiger et al., 1998). The one-dimensional model provided a good relationship between the automatic calibration and physical signification of the Manning parameter thanks to the large number of cross-section profiles providing a very good bathymetry of the river.

3.2. Transport model

The tracer experiment allowed the OTIS model to be calibrated and the influence of the morphology of the river on the transport of dissolved element to be quantified. Furthermore, calibrating the hydraulics first allowed the velocity of the flow to be distinguished from the velocity of the dissolved elements in the water. The morphology of the river could therefore be highlighted.

The transport model was calibrated on two distinct tracer campaigns: low and high water ($61 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ and $447 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Fig. 5). The optimal parameters are shown in Table 1. The dispersion parameter d of Eq. (5) was fixed to 100 based on the results of Sauvage et al. (2003) in the same sector.

The optimal parameter sets were different for low water and high water, although they were of the same magnitude in both hydrological conditions. The transient storage cross-section was greater during high water, which was to be expected as the river cross-section is larger during high water than during low water. The exchange rate, however, reacted inversely by having a higher value during low water. The dispersion range observed was of the same order of magnitude for both events. Using two different parameter sets allowed NS and r criterion very close to one to be obtained, which indicated a very good fit. The parameters compared favorably with literature (Bencala and Walters, 1983; Ambrose et al., 1993; Runkel et al., 1999). Furthermore, the application of OTIS on the Garonne River case study was strengthened by the morphology of the river, which shows a succession of riffles and pools (Pardé, 1935; Sauvage et al., 2003), since Runkel et al. (1999) suggested that the pools can have a significant storage capacity of dissolved elements capable of slowing their transport. Peyrard et al. (2008) also showed the activity of the hyporheic zone in the studied sector, thus increasing the potential volume of the transient storage zone.

Accurate simulation of the transport of the dissolved element required consideration of the river's transient storage zones. In fact, by ignoring transient storage, the only free parameter is d and its optimal value was 4,865 during high water and 17,544 during low water. Such values lead to a dispersion coefficient D in the range of $72\text{--}1370 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ during high water and $5\text{--}5,260 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ during low water and gave an NS criterion of 0.63 (high water) and -1.6 (low water). These unrealistic dispersion coefficients also resulted in the simulated tracer peak concentrations occurring

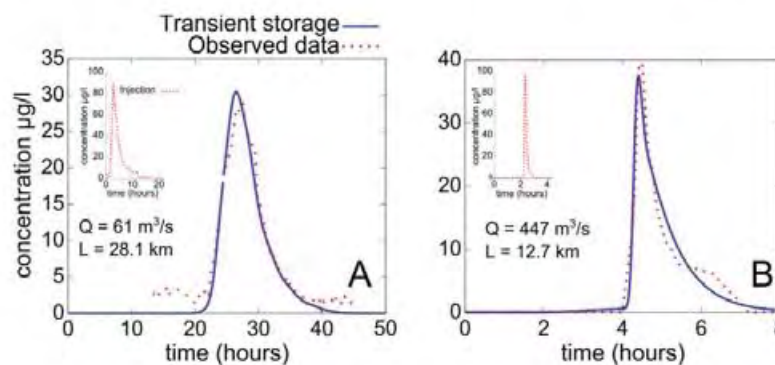


Fig. 5. Rhodamine B tracer experiment. Observations were made at sampling site G4 during low water (A) and at sampling site G3 during high water, (B) the injection profile is given for both experiments in the sub-graphics. The injection for the low-water experiment was performed 5 km downstream of sampling site G1, giving a distance between injection and observation of $L = 28.1 \text{ km}$ and a flow of $Q = 61 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. The injection in the high-water experiment was performed at sampling point G2, for a distance between injection and observation of $L = 12.7 \text{ km}$ and a flow of $Q = 447 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Table 1
Calibrated parameter values of the OTIS model for the two hydrological conditions (low and high flows) with the rhodamine tracer experiments.

	As (m ²)	α (s ⁻¹)	D (m ² .s ⁻¹)	NS	r
Low water	56.8	7.01E-4	0.03–30	0.97	0.99(n=94)
High water	77.2	2.20E-4	1.4–28	0.95	0.98(n=14)

15 min earlier (high water) and eight hours earlier (low water) than the observed peak concentrations.

3.3. Erosion model

The calibrated results and parameters of the SPM concentrations are shown in Fig. 6 and Table 2, respectively for low and high-flow conditions. The NS of the low-flow simulation was 0.04 but the correlation coefficient r of 0.87 ($n=7$, $p < 0.01$) indicated that the general trend of the SPM concentration was well represented by the model. This low NS is typical of simulation results close to their average value (Criss and Winston, 2008) and has to be interpreted with the r coefficient.

During the high-water flow event, the model performed much better with NS of 0.45 and r of 0.96 ($n=7$, $p < 0.01$). The comparison of the low-flow and high-flow parameter sets and simulation trends suggested that SPM characteristics might be different during the two hydrologically contrasting periods. It should also be noted that the concentrations of SPM were almost two orders of magnitude higher during the flood period than during the low flow (Fig. 6).

The critical shear stress of sedimentation (τ_{sed}) and the falling velocity (W_c) exhibited more than one order of magnitude of difference between the two events, being much lower during the low-water event. The parameters related to erosion (the critical shear stress of erosion τ_{ero} and the erosion constant e) were much higher during the flood event, but remained within one order of magnitude of the values calculated during the low waters (Table 2).

The most plausible explanation for the mismatch between the model and the observations is the absence of autochthonous organic matter production in the model. The Garonne River is known to have significant epilithic biofilm production during low-water flows and many attempts have been made to simulate its fate (Boulétreau et al., 2006; Graba et al., 2013). This biofilm produces particulate organic carbon that can contribute up to 25% of SPM during low-water periods (Veyssy et al., 1998).

During high water, the simulation results were better, suggesting that transport and sedimentation were well represented while erosion had a limited influence. The low erosion contribution suggested that SPM did not originate from the river bed, but mostly from the watershed.

The calibrated optimal parameter set also suggested that the nature of SPM varied with hydrological conditions. The settling velocity W_c provided information on the smallest particles that could settle. In accordance with Stokes' law, it was possible to estimate the diameter of a particle with a specific settling velocity by using Eq. (14):

$$W_c = \frac{2(\rho_{water} - \rho_{SPM})gR^2}{9\mu} \quad (14)$$

where ρ is the density of water and SPM, respectively ($kg\ m^{-3}$), g is the gravitational acceleration ($m\ s^{-2}$), μ is the dynamic viscosity (Pa.s) of water and R is the average radius of the SPM (m).

By assuming an average SPM density of $2700\ kg\ m^{-3}$, the diameter of the smallest particles that could settle was around $20\ \mu m$ during low-water periods and $80\ \mu m$ during high water. Since fine sands are usually associated with SPM having a diameter greater than $60\ \mu m$, the computed settling velocities suggested that fine sands could be transported in SPM during high waters, but not during low-water periods. These values were consistent with the observations of Steiger and Gurnell (2003) who studied sediments deposited after three flood events and found that particles greater than $63\ \mu m$ contributed up to 85% of the total deposited sediment.

The results from the different hydrological conditions also suggested that a dynamic model capable of simulating the fate of SPM under all hydrological conditions would need at least two classes of SPM. The first would include the very fine material that is likely to stay in suspension along the whole river and the second would represent the fine material capable of sedimentation.

3.4. Trace metal model

The longitudinal profiles of observed and simulated concentrations for As and Pb are shown in Fig. 7 and the calibrated parameters and efficiency criterion in Table 3. The parameters used for both trace metals showed little variability independent of the hydrological condition. The NS_{mod} score indicated a better agreement between observations and simulation during high-water flow conditions for both TM, while the average r suggested that the model could simulate the trend of the two TM.

During the low-water flow period, As was highly dissolved (Fig. 7A), as has already been observed in the Garonne River (Aubert et al., 2014). Nevertheless, during high-water flows, the much higher concentration of SPM led to a larger fraction of As in the particulate phase than in the dissolved one (Fig. 7B). The increase of concentration of total As could also be linked almost completely to the particulate fraction of As, since the dissolved fraction remained in similar concentrations during both events. Therefore, although As is quite soluble, in the presence of high SPM

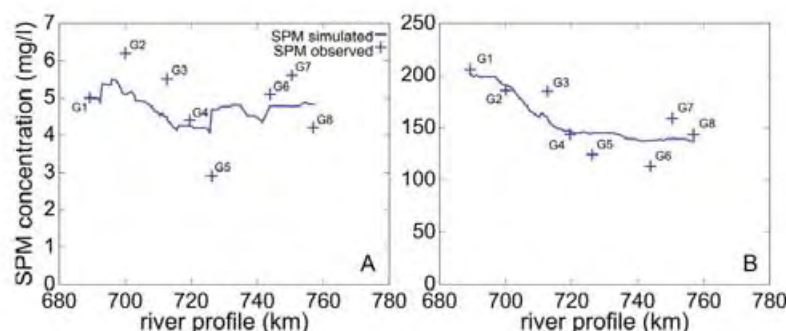


Fig. 6. SPM concentration simulated along the river continuum during low water (A, flow of $80\ m^3\ s^{-1}$, continuous line) and during high water (B, flow of $800\ m^3\ s^{-1}$, continuous line). Observation values at the sampling points (crosses, see Fig. 2) showed a different scale in the two hydrological conditions.

Table 2

Calibrated parameters of the erosion and sedimentation model for the two hydrological conditions under consideration by comparing simulated and observed SPM.

	τ_{sed} (Pa)	τ_{erod} (Pa)	W_c (m s ⁻¹)	e (g m ⁻² s ⁻¹)	NS	r (n = 7, p < 0.01)
Low water	1.79	13.4	3.43E-4	4.9E-5	0.04	0.87
High water	24.3	25.6	6.2E-3	1.4E-4	0.45	0.96

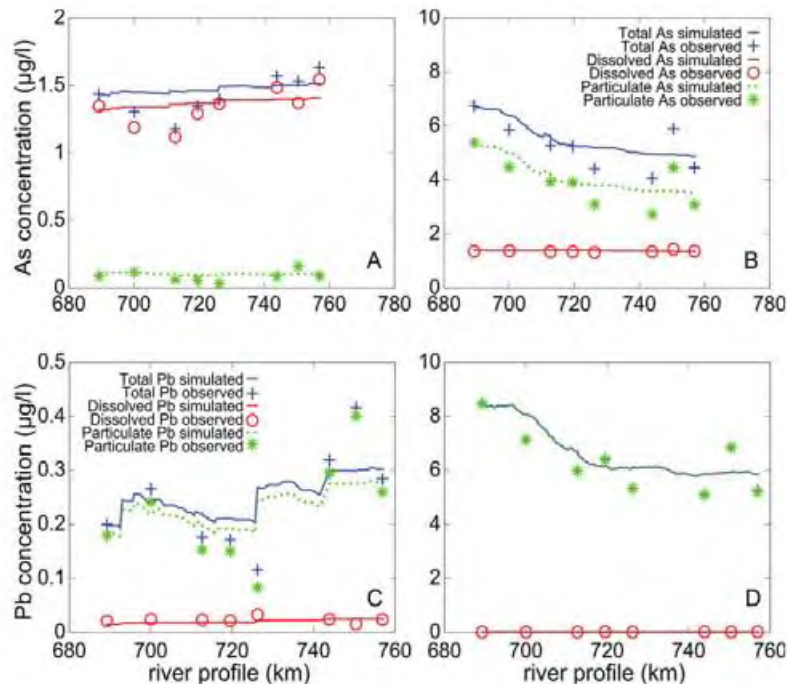


Fig. 7. Simulations of arsenic (A, B) and lead (C, D) concentrations during low-water flows (A and C, respectively, flow of 80 m³ s⁻¹, continuous line) and high-water flows (B and D, respectively, flow of 800 m³ s⁻¹, continuous line). The dissolved and particulate phases are shown with the total concentration in the water. Observation results were indicated for the different fractions and hydrological conditions using corresponding symbols. Note the different concentration scale for the two hydrological conditions.

concentrations the particulate form dominated, and erosion and sedimentation were the most important processes for explaining the fate of As.

The final three observations (between kilometers 740 and 760) of lead during the low-water simulation revealed significant concentrations (Fig. 7C). These points made the use of auto-calibration problematic, thus a manual calibration was performed. Nevertheless, the simulation of Pb in low-water conditions followed the trend of the observations with an average r of 0.44, although NS_{mod} was lower (0.34, Fig. 7C). Similar to SPM and As dynamics, during high-water conditions (Fig. 7D), total concentrations of lead were over one order of magnitude higher than for low waters. As with the arsenic simulations, the dissolved fraction of lead was predicted effectively in both low and high waters and corresponded to the observations. This highlighted the fact that the increase in total concentration was due to the particulate fraction of lead and also that the particulate fractions of both trace metals closely follow the trend of SPM concentration.

The variation in K_d can be explained by a variation in the physicochemistry of the water as well as by a variation in the nature of the SPM between contrasted hydrological periods. Such dependency of K_d with respect to physicochemistry and SPM composition during contrasted hydrological conditions is well known (Aubert et al., 2014; Allison et al., 1991; Tipping, 1994; Parkhurst and Appelo, 1999; Roussiez et al., 2013).

The concentration of TM in the bed sediment was fixed to obtain the best fit with the observations. If no sediment analysis

was performed during the sampling campaign, SIEAG (Système d'Information sur l'Eau du Bassin Adour-Garonne - Information centre on water from the Adour-Garonne watershed, <http://adour-garonne.eaufrance.fr/accesData/>) collected and analysed the sediment over the 2003–2011 period, with one sample taken once a year during the low-flow period at sampling point G5 (Fig. 2). Lead concentration ranged from 5 to 23 µg g⁻¹ of sediment with a value of 10 µg g⁻¹ for 2005, the year of the sampling campaign for the present study. Arsenic concentrations ranged from 2.9 to 13 µg g⁻¹ with a value of 8 µg g⁻¹ for 2005. For both trace metals, the calibrated concentration of TM in the sediment was in the range of the concentrations observed by SIEAG. However, these concentrations are site-specific (Aubert et al., 2014; N'guessan et al., 2009). N'guessan et al. (2009) sampled the sediment on the left tributaries of the Garonne watershed from the molassic area and found average lead concentrations of 24.90 µg g⁻¹ and arsenic concentrations of 15.14 µg g⁻¹. If these values are of the same

Table 3

Calibrated values of the trace metal model parameters for the two hydrological conditions considered (low and high waters).

	Log(K_d) log(µg/g/µg/l)	C_{TM} (µg/g)	NS_{mod}	Average r (n = 16)
As low water	4.15	3.97	0.13	0.60
As high water	4.28	5.40	0.52	0.38
Pb low water	6.33	9.75	0.34	0.44
Pb high water	6.55	6.76	0.59	0.66

magnitude as the calibrated parameters, the C_{TM} parameter has been found to be too sensitive to use these observations directly. Nevertheless, the calibrated value of TM concentration in the bed sediment proved capable of providing information about TM contamination in the sediment.

In all four cases (Fig. 7A–D), the simulation did not match the final three sampling points (G6, G7 and G8). This was the case in particular for Pb during low-water conditions. Considering the significant positive correlation between the trace metals and SPM, it can be hypothesised that improving the erosion model would significantly improve the TM model. This sector also showed the lowest density of river profiles, with sectors up to 2.4 km without profile. This low resolution of the bathymetry could lead to a poor description of the riffle-pool sequence, thus leaving out high sedimentation and erosion zones.

4. Conclusion

The modelling of trace metals in rivers is heavily dependent on hydrodynamics, the transport of SPM and the separation between the dissolved and particulate phases. In the present case, a dynamic, discretised model of trace metals is presented. It includes a detailed description of the hydrodynamics comprising a description of the river's morphology, transport by advection, dispersion and transient storage, erosion and sedimentation of SPM and TM, and separation of TM into dissolved and particulate phases. The model presented required the calibration of ten parameters divided into four submodels during two hydrological conditions (low and high flow). All parameters used in the current model could be explained by the physical properties of the case study, suggesting that the model can be applied to other case studies either by providing the opportunity of fixing the parameters with respect to the river properties or by calibrating parameters and providing insight into these properties. The strategy of using different datasets highlighted: (a) the importance of transient storage in the study case, (b) a detailed description of the erosion and sedimentation processes of SPM, and (c) the significance of erosion as a source of TM for surface water.

The proposed model also highlighted the influence of hydrology on the composition of SPM, and thus on the fate of TM, since the parameters were different between the two hydrological conditions. It also suggests that at least two classes of SPM should be included in the model in order to produce a model capable of tackling all hydrological conditions. Furthermore, these classes could represent different origins of SPM or its composition (i.e. organic matter from autochthonous or allochthonous origin). Finally, a detailed description of the physicochemistry of the water to assess the sorption–desorption equilibrium of TM through complex chemical models should be investigated in order to quantify its importance in the transfer of TM on larger temporal and spatial scales.

Acknowledgments

This work was funded by the French Ministry for Higher Education and Research and has been carried out as a part of "ADAPTEAU" (ANR-11-CEPL-008), a project supported by the French National Research Agency (ANR) within the framework of "The Global Environmental Changes and Societies (GEC&S) program". Trace metal observations were collected as part of the GIS Ecobag project, with a significant contribution made by Dominic Aubert.

References

- Allison, J.D., Allison, T.D., 2005. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste (No. EPA/600/R-05/074). U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, US.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual.
- Ambrose, R.B., Wool, T.A., Martin, J.L., 1993. The Water Quality Simulation Program, WASP5: Model Theory, User's Manual and Programmer's Guide. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, US.
- D. Aubert, J.-L. Probst, A. Probst. Influence of hydrological conditions on trace metal behavior and dissolved/particulate partitioning in the upper Garonne and Ariège rivers (SW, France) *J. Hydrol.* 2014; 2014 Submitted for Publication.
- Bagnold, R.A., 1977. Bed load transport by natural rivers. *Water Resour. Res.* 13, 303.
- Bencala, K.E., Walters, R.A., 1983. Simulation of solute transport in a mountain pool-and-riffle stream: a transient storage model. *Water Resour. Res.* 19, 718.
- Bonvallet Garay, S., Sauvage, S., Vervier, P., 2001. Hydromorphological control of phosphorus in a large free-flowing gravel bed river: the Garonne River (France). *Regul. Rivers Res. Manag.* 17, 461–472.
- Boulietreau, S., Garabetian, F., Sauvage, S., Sánchez Pérez, J.-M., 2006. Assessing the importance of a self-generated detachment process in river biofilm models. *Freshw. Biol.* 51, 901–912.
- Brunner, G.W., 1995. HEC-RAS River Analysis System. Hydraulic Reference Manual. Version 1.0. DTIC Document.
- Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., Probst, A., 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Appl. Geochem.* 24, 1324–1338.
- Cao, J., Xue, H., Sigg, L., 2006. Effects of pH and Ca competition on complexation of cadmium by fulvic acids and by natural organic ligands from a river and a lake. *Aquat. Geochem.* 12, 375–387.
- Caruso, B.S., 2004. Modeling metals transport and sediment/water interactions in a mining impacted mountain stream1 *JAWRA. J. Am. Water Resour. Assoc.* 40, 1603–1615.
- Chow, V., Maidment, D., Mays, L., 1988. *Applied Hydrology*, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, first ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, New-York, NY, US.
- Christensen, J.B., Christensen, T.H., 2000. The effect of pH on the complexation of Cd: Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. *Water Res.* 34, 3743–3754.
- Cole, T.M., Wells, S.A., 2008. CE-QUAL-W2: A Two-Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 3.6. Department of Civil and Environmental Engineering, Portland State University, Portland, OR.
- Criss, R.E., Winston, W.E., 2008. Do Nash values have value? Discussion and alternate proposals. *Hydrol. Process.* 22, 2723–2725.
- Dai, M.-H., Martin, J.-M., 1995. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea. *Russia Earth Planet. Sci. Lett.* 131, 127–141.
- Deng, Z.-Q., Jung, H.-S., 2009. Variable residence time-based model for solute transport in streams. *Water Resour. Res.* 45, 15.
- Dreyer, J.L., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, third ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- E.A.T.C. SETUDE, 2008. Etude de la propagation d'une nappe de pollution sur la Garonne Syndicat Mixte d'Etude et d'Aménagement de la Garonne
- Garnier, J.-M., Cliffroy, P., Benyahya, L., 2006. Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter. *Sci. Total Environ.* 366, 350–360.
- Gooseff, M.N., Bencala, K.E., Scott, D.T., Runkel, R.L., McKnight, D.M., 2005. Sensitivity analysis of conservative and reactive stream transient storage models applied to field data from multiple-reach experiments. *Adv. Water Resour.* 28, 479–492.
- Gooseff, M.N., Wondzell, S.M., Haggerty, R., Anderson, J., 2003. Comparing transient storage modeling and residence time distribution (RTD) analysis in geomorphically varied reaches in the Lookout Creek basin Oregon, USA. *Adv. Water Resour.* 26, 925–937.
- Graba, M., Sauvage, S., Moulin, F.Y., Urrea, G., Sabater, S., Sánchez Pérez, J.M., 2013. Interaction between local hydrodynamics and algal community in epilithic biofilm. *Water Res.* 47, 2153–2163.
- Haggerty, R., Wondzell, S.M., Johnson, M.A., 2002. Power-law residence time distribution in the hyporheic zone of a 2nd-order mountain stream. *Geophys. Res. Lett.* 29, 18–1–18–1.
- Ji, Z.-G., Hamrick, J.H., Pagenkopf, J., 2002. Sediment and metals modeling in shallow river. *J. Environ. Eng.* 128, 105–119.
- Ladouche, B., Probst, A., Viville, D., Idir, S., Baquéd, D., Loubet, M., Probst, J.-L., Bariac, T., 2001. Hydrograph separation using isotopic, chemical and hydrological approaches (Strengbach catchment, France). *J. Hydrol.* 242, 255–274.
- Lanceleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M., Blanc, G., 2011. Silver fluxes to the Gironde Estuary—Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. *Appl. Geochem.* 26, 797–808.
- Lindenschmidt, K., Poser, K., Rode, M., 2005. Impact of morphological parameters on water quality variables of a regulated lowland river. *Water Sci. Technol.* 52, 187–194.

- Lindenschmidt, K., 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 Qual. Res. J. Can.* 41, 24–36.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G., Pierre, A., 2007. Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne Dordogne and Isle Rivers. *France Sci. Total Environ.* 373, 196–207.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., 2009. *Soil and Water Assessment Tool – Theoretical Documentation*. Texas A&M University, USA. Agricultural Research Service and Blackland Research Centre, Texas, USA.
- Nelder, J.A., Mead, R., 1965. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* 7, 308–313.
- N'guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Sci. Total Environ.* 407, 2939–2952.
- Pardé, M., 1935. Le régime de la Garonne. *Rev. Géographie Pyrén Sud-Ouest* 6, 105–262.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. *User's guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations* (No. Water-Resources Investigations Report 99–4259). Denver Co.
- Partheniades, E., 1965. Erosion and deposition of cohesive soils. *J. Hydraul. Eng. Div. ACSE* 91, 105–139.
- Peyrard, D., Sauvage, S., Vervier, P., Sánchez Pérez, J.M., Quintard, M., 2008. A coupled vertically integrated model to describe lateral exchanges between surface and subsurface in large alluvial floodplains with a fully penetrating river. *Hydrol. Process.* 22, 4257–4273.
- Rossi, L., 2004. Modélisation des matières en suspension (MES) : dans les rejets urbains en temps de pluie. *GWA* 84, 753–761.
- Roussiez, V., Probst, A., Probst, J.-L., 2013. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *J. Hydrol.* 499, 71–81.
- Runkel, R.L., 2009. One-dimensional transport with equilibrium chemistry (OTEQ) – A reactive transport model for streams and rivers, in: *U.S. Geological Survey Techniques and Methods Book 6, Chapter B6*. p. 101 p.
- Runkel, R.L., Benecal, K.E., Kimball, B.A., 1999. Modeling solute transport and geochemistry in streams and rivers using OTIS and OTEQ. Presented at the U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program: Proceedings of the Technical Meeting, D.W. Morganwalp and H.T. Buxton, Charleston SC, pp.120–127.
- Runkel, R.L., Broshears, R.E., 1991. One-dimensional transport with inflow and storage (OTIS): a solute transport model for small streams. *Cent. Adv. Decis. Support Water Environ. Syst.*
- Sánchez-Pérez, J.-M., Probst, A., Gerino, M., Sauvage, S., Aubert, D., Devault, D., Tackx, M., Boulétreau, S., Dalger, D., Delmas, F., Dubernet, J.F., Durbe, G., Henry, M., Julien, F., Lim P., Merlina, G., Mamoudou, M., Pinelli, E., Probst, J.-L., Vervier, P., 2006. Fluvial transport and transformation of heavy metals, pesticides and biogenic elements in the Garonne river continuum system. Presented at the *Man and River System II, Interactions among Rivers, their Watershed and the Sociosystem*, Paris, France, pp. 49–51.
- Sauvage, S., Teissier, S., Vervier, P., Améziane, T., Garabétian, F., Delmas, F., Caussade, B., 2003. A numerical tool to integrate biophysical diversity of a large regulated river: hydrobiogeochemical bases. The case of the Garonne River (France). *River Res. Appl.* 19, 181–198.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D., 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U. S. A.). *Chem. Geol.* 136, 71–97.
- Steiger, J., Gurnell, A.M., 2003. Spatial hydrogeomorphological influences on sediment and nutrient deposition in riparian zones: observations from the Garonne River, France. *Geomorphology* 49, 1–23.
- Steiger, J., James, M., Gazelle, F., 1998. Channelization and consequences on floodplain system functioning on the Garonne River, SW France. *Regul. Rivers Res. Manag.* 14, 13–23.
- Teissier, S., Sauvage, S., Vervier, P., Garabétian, F., Sánchez-Pérez, J.-M., 2008. A mass-balance approach to estimate in-stream processes in a large river. *Hydrol. Process.* 22, 420–428.
- Tipping, E., 1994. WHAMC-A chemical equilibrium model and computer code for waters sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.* 20, 973–1023.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., 2003. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environ. Pollut.* 125, 213–225.
- Trancoso, A.R., Braunschweig, F., Chambel Leitão, P., Obermann, M., Neves, R., 2009. An advanced modelling tool for simulating complex river systems. *Sci. Total Environ.* 407, 3004–3016.
- Veyssy, E., Etcheber, H., Lin, R., Buat-Menard, P., Maneux, E., 1998. Seasonal variation and origin of particulate organic carbon in the lower Garonne River at La Reole (southwestern France). *Hydrobiologia* 391, 113–126.
- Zarnetske, J.P., Gooseff, M.N., Brosten, T.R., Bradford, J.H., McNamara, J.P., Bowden, W.B., 2007. Transient storage as a function of geomorphology, discharge, and permafrost active layer conditions in Arctic tundra streams. *Water Resour. Res.* 43.

4 Couplage du modèle hydrodynamique MOHID au modèle de spéciation chimique WHAM pour simuler le transport d'un élément trace métallique

Ce chapitre présente la mise en place du couplage de trois modèles pour représenter le transport des ETMs : le modèle hydrodynamique MOHID, le modèle de stockage transitoire OTIS de même que le modèle de spéciation chimique WHAM. Ce modèle dynamique a permis la simulation du transport de deux ETMs, soit le plomb et le cuivre, pendant une année entière.

La section 4.1 propose un résumé de l'article. Ensuite, les principaux objectifs sont rappelés à la section 4.2, suivis des principaux résultats (section 4.3) et des conclusions et perspectives (section 4.4). Finalement, l'article intégral est présenté à la section 4.5.

Cyril Garneau, Sauvage S., Sanchez-Perez J-M., Lofts S., Brito D., Neves R., Probst A.

Modelling trace metal transfer in large rivers under dynamic hydrology: a couple hydrodynamic and chemical equilibrium model

Article soumis à *Environmental Modelling and Software*

4.1 Résumé

Les éléments traces métalliques (ETMs) en rivière sont soumis à une chimie complexe qui influence leur comportement. Cette chimie est couramment simplifiée par deux fractions : la phase dissoute, ou non-filtrable, et la phase particulaire. Le coefficient de séparation des phases dissoutes et particulaires, ou K_d , est loin d'être constant, surtout lorsque les conditions hydrodynamiques sont variables. Très peu de modèles de rivière sont actuellement capables de tenir compte de cette complexité dans la simulation du transport des ETMs.

L'objectif de cet article est de coupler le modèle hydrodynamique MOHID au modèle de spéciation chimique WHAM dans le but de simuler le transport des ETMs dans une rivière démontrant une hydromorphologie complexe et une hydrologie dynamique. L'importance de simuler un K_d variable à l'aide de WHAM est ensuite mise en évidence en comparant les résultats avec ceux d'un modèle hydrodynamique couplé à un modèle de séparation des phases basé sur un K_d constant. Enfin, le dernier objectif est de mettre en évidence les paramètres et les processus contrôlant le transport des ETMs.

Le modèle a été testé sur le fleuve Garonne (Sud-Ouest de la France) sur un secteur de 80 km dans son cours moyen. Ce secteur est sujet à une hydromorphologie complexe. Une année entière a été simulée pour tester le modèle sous des conditions hydrologiques variables (de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à $800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Deux ETMs ont été modélisés : le plomb pour son caractère très particulaire et le cuivre pour sa fraction dissoute très importante. Différentes hypothèses de modélisation ont été posées pour décrire la physico-chimie de l'eau ainsi que la composition des matières en suspension.

Les résultats montrent la capacité du modèle à simuler les ETMs sous des conditions hydrologiques contrastées et montrent l'importance d'une bonne description de la concentration en carbone organique et du pH pour simuler le transport du cuivre. Le plomb, de son côté, est davantage influencé par la concentration en oxydes de fer et de manganèse et par le pH. Enfin, le modèle offre de nombreuses applications potentielles, allant du calcul de bilan de masse des ETMs le long de la rivière à un bilan écotoxicologique lié aux transferts de contaminants sur une rivière sujette à une hydrologie et une morphologie contrastées.

4.2 Objectifs

Le comportement des ETMs en rivière est bien documenté par de nombreuses études expérimentales. Cependant, les options de modélisation du processus d'adsorption – désorption d'un ETM en conditions hydrologiques variables sont limitées. Les objectifs de cet article ont donc été de simuler le transport des ETMs en rivière en couplant un modèle de spéciation chimique à un modèle hydrodynamique. Le modèle chimique WHAM et le modèle hydrodynamique MOHID ont été couplés pour former le modèle MOHID – WHAM. Les résultats du modèle MOHID – WHAM ont ensuite été comparés à ceux d'un modèle d'adsorption – désorption à K_d fixe couplé à MOHID. Ces deux approches ont été utilisées pour :

- A) Évaluer la capacité du modèle couplé MOHID – WHAM de simuler le transport des ETMs sur une grande rivière soumise à une morphologie complexe et une hydrologie dynamique
- B) Évaluer l'influence d'un K_d dynamique sur la partition des phases dissoutes et particulaires
- C) Mettre en évidence à l'aide du modèle les paramètres et processus dominants qui contrôlent le transfert des ETMs dans une grande rivière.

Le fleuve Garonne dans son cours moyen a été utilisé comme cas d'étude.

4.3 Principaux résultats

Le modèle couplé MOHID – WHAM a démontré sa capacité à simuler le transport des ETMs à l'échelle annuelle ainsi qu'à l'échelle de la rivière en fonction de l'hydrologie, de l'apport en ETMs et en MES à l'amont de la rivière et de la variation du pH. Pour y arriver, de nombreuses hypothèses ont été posées pour définir la physico-chimie de l'eau ainsi que la composition des MES.

Les simulations du cuivre et du plomb ont été comparées aux observations réalisées sur le secteur d'étude lors des quatre campagnes de mesure en différents points (Figure 14 et Figure 15). Les résultats ont mis en évidence deux types de variation, soit une variation due à l'hydrologie (visible lors des crues de janvier et de mai) ainsi qu'une variation journalière due à l'évolution du pH. L'influence du pH est principalement marquée durant l'étiage d'hiver (au début de mars) et la récession des eaux du mois de juin.

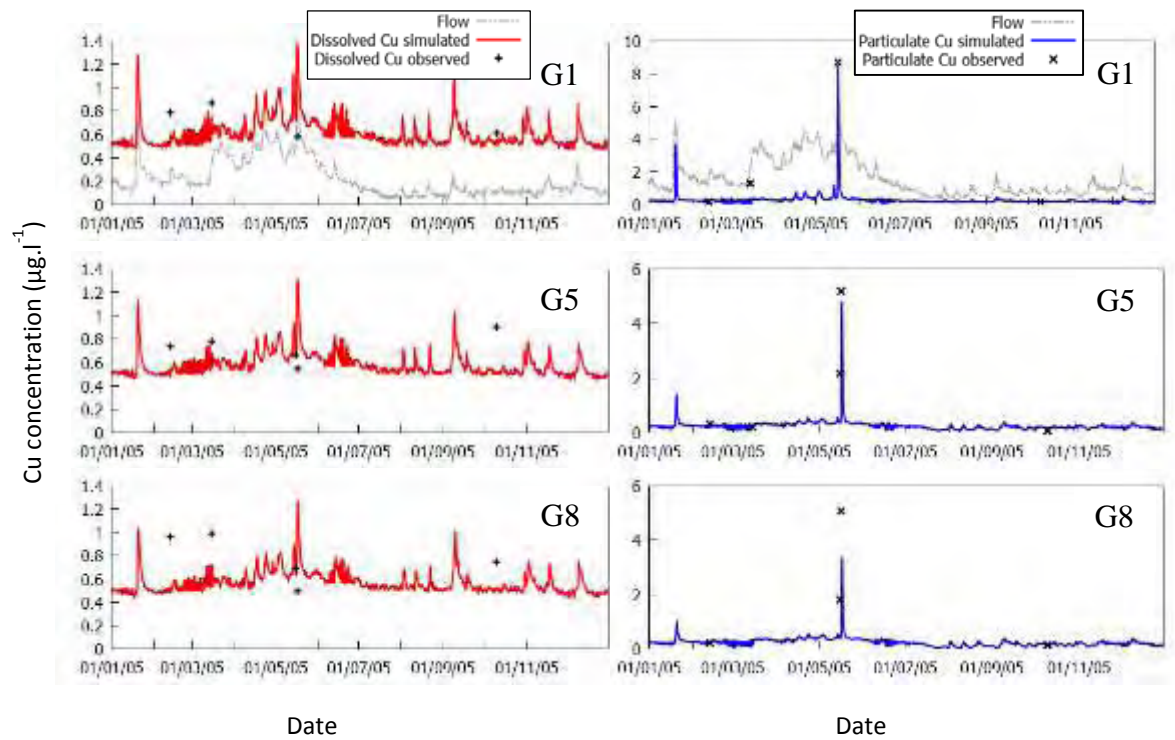


Figure 14 : Évolution des concentrations simulées et observées en cuivre dissous (gauche) et particulaire (droite) en trois points du secteur. Le point G1 est situé à 17 km du début du secteur modélisé, le point G5 est à 54 km et le point G8 à 84 km. Le débit de la rivière est affiché en G1 pour donner le contexte hydrologique.

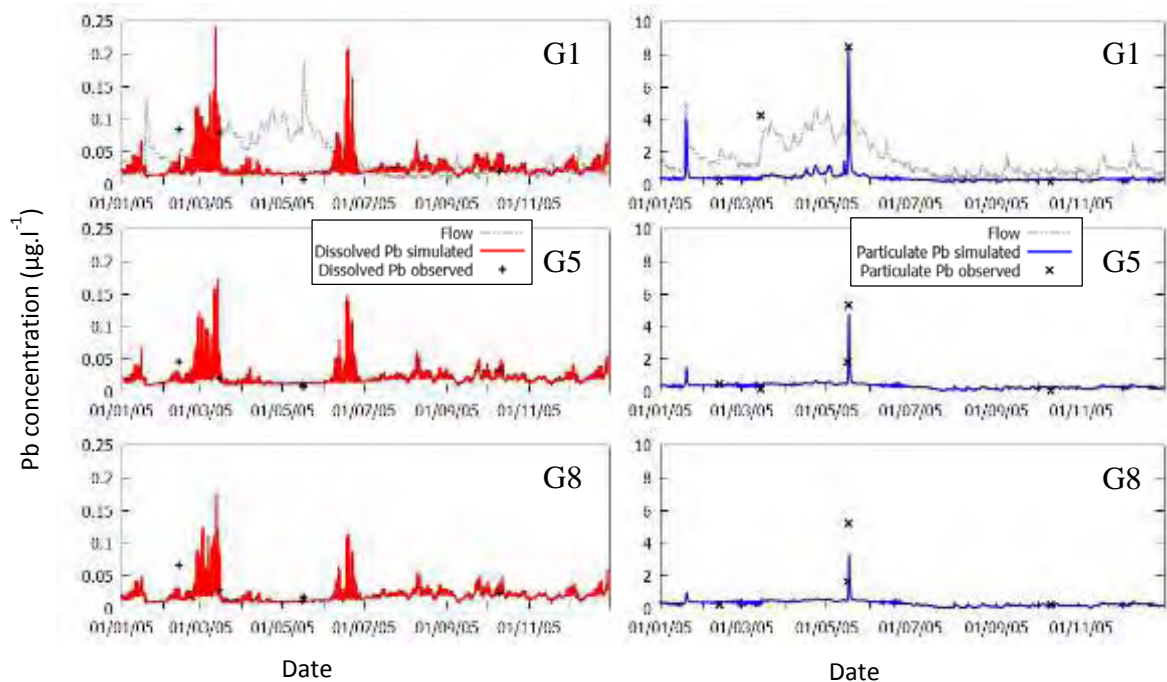


Figure 15 : Évolution des concentrations simulées et observées du plomb dissous (gauche) et particulaire (droite) en G1 (17km du début du secteur modélisé), G5 (54 km) et G8 (84 km).

Il a également été possible de tracer l'évolution dynamique du Kd des deux ETMs simulés (Cu et Pb) et de lier leur évolution à l'hydrodynamique et aux conditions physico-chimiques (Figure 16).

Le Kd du plomb est soumis à une variation journalière importante (entre 5,5 et 6,5) lorsque les débits sont moyens et que le pH varie fortement. À l'inverse, en période de crue, le Kd est beaucoup plus stable, tout comme le pH. Le Kd du cuivre, en revanche, est moins sensible aux variations journalières. Il varie davantage en fonction de l'hydrologie, en diminuant à 4,3 au passage d'une crue et augmentant à un maximum de 5,0 durant les étiages d'été. Ces résultats doivent être analysés en regard avec les hypothèses posées pour décrire la physico-chimie de l'eau ainsi que la caractérisation des MES. Les trois hypothèses dominant la variation du Kd ont été l'estimation de la concentration en carbone organique particulaire (COP) ainsi qu'en oxydes de fer et de manganèse.

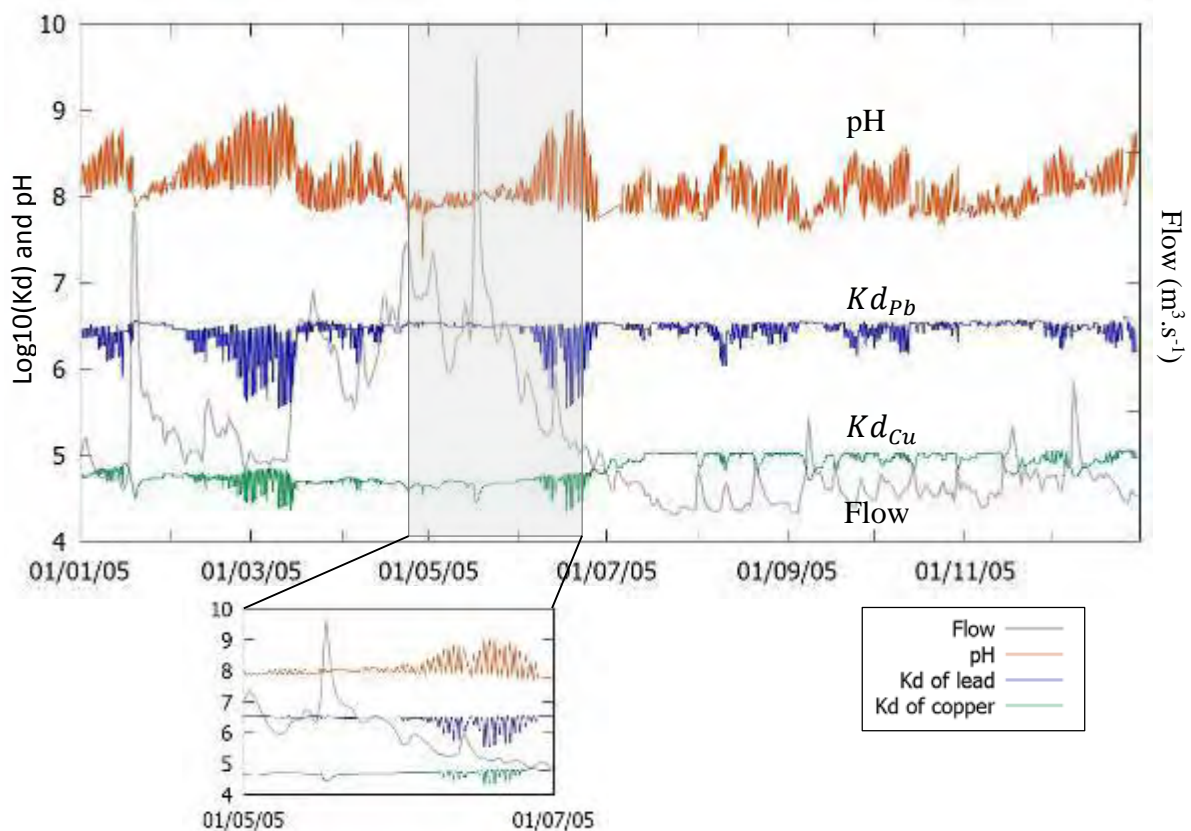


Figure 16 : Évolution du Kd simulé du cuivre et du plomb soumis à des conditions hydrologiques variables durant l'année 2005. Les Kd ont été calculés à 54 km du point d'entrée du modèle. Un zoom est réalisé sur la crue de mai 2005 et sur les variations diurnales qui ont été observées en juin.

Enfin, le modèle couplé MOHID – WHAM a été comparé à un modèle couplé MOHID – Kd fixe. Deux Kd ont été choisis pour les comparaisons, soit le Kd maximal observé lors des campagnes de mesure et le Kd minimal (Figure 17).

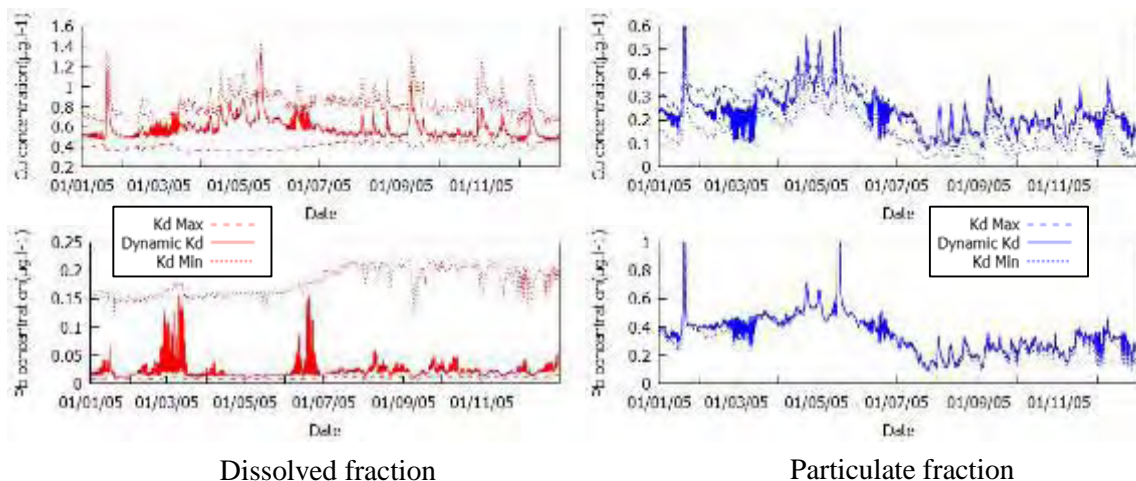


Figure 17 : Comparaison de l'évolution des phases dissoutes (gauche) et particulaires (droite) du cuivre (haut) et du plomb (bas) en fonction de trois scénarios de calcul du K_d : K_d fixe minimal, K_d variable (à l'aide du modèle WHAM) et K_d fixe maximal. Les données ont été extraites à 54 km de l'entrée du modèle. La figure ne présente pas les concentrations particulaires observées lors des crues de janvier et de mai puisque la concentration particulaire de ces trois scénarios diffère d'au plus 5% durant ces événements.

Les K_d utilisés pour la simulation du cuivre ont été de 4,4 et 5,0. Dans cet intervalle, la simulation avec K_d variable a démontré un comportement similaire au scénario du K_d minimal lors des moyennes et hautes eaux et un comportement proche du scénario du K_d maximal lors des étiages.

Les K_d utilisés pour la simulation du plomb ont été de 5,4 et 6,7. La simulation du plomb soumis à un K_d variable est restée très proche de celle à K_d maximal. Cependant, des variations journalières très importantes ont pu être simulées. De plus, compte-tenu de son K_d moyen très élevé, une très faible variation de la fraction particulaire a pu être simulée.

4.4 Conclusions et perspectives

Le modèle couplé MOHID – WHAM propose une approche de modélisation mécanistique pour la simulation du transport des ETMs soumis à des conditions physico-chimiques variables.

Ce modèle a été appliqué à une grande rivière soumise à une hydrologie contrastée et une hydromorphologie complexe. La dynamique d'un ETM tel que le cuivre a été fortement influencée par une variation dynamique de son K_d . Les principales variables contrôlant cette variation ont été la concentration en COP et le pH.

La dynamique du plomb a été liée principalement aux fortes variations journalières du pH. Bien que les flux totaux de plomb ne soient pas significativement perturbés par ces variations, la concentration en plomb dissous simulé a varié d'un facteur allant jusqu'à 100 sur une base journalière.

Enfin, l'approche de modélisation mécanistique proposée signifie qu'un très grand nombre de paramètres et de variables d'entrées ont été requis pour réaliser les simulations. La sensibilité de ces paramètres et variables d'entrées doit être estimée à l'aide d'une analyse de sensibilité.

4.5 Article

Modelling trace metal transfer in large rivers under dynamic hydrology: a coupled hydrodynamic and chemical equilibrium model

Cyril Garneau^{1,2}, Sauvage S.^{1,2} Sánchez-Pérez J-M.^{1,2}, Lofts S.³, Brito D.⁴, Nevez R.⁴, Probst A.^{1,2}

¹ Université de Toulouse; INPT, UPS; EcoLab (Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement), École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse (ENSAT), Castanet Tolosan, France

² CNRS; EcoLab (Laboratoire écologie fonctionnelle et environnement), Castanet Tolosan, France

³ NERC Centre for Ecology and Hydrology, Lancaster Environment Center, Bailrigg, Lancaster, LA1 4AP, U.K.

⁴ Maretec, Instituto Superior Técnico, University of Lisbon. Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa, Portugal

Abstract

Trace metals (TMs) in rivers experience a complex chemistry that affects their behaviour. This behaviour is reflected in the partitioning between the dissolved and particulate fractions, expressed as the K_d . It is far from constant and its modelling is challenging, especially under variable hydrodynamic conditions. The objectives of this paper are (i) to propose a coupled model based on the hydrodynamic model MOHID and the chemical model WHAM, (ii) to compare the simulation results of the coupled model with a fixed K_d partitioning model, (iii) to extract the controlling parameters and processes with respect to the transport of trace metals.

The MOHID – WHAM model, applied on the Garonne River (SW France), accurately simulates the TMs under contrasting hydrological conditions. However, the model highlights the need of a good description of pH, particulate and dissolved organic carbon to simulate copper partitioning, and of pH, iron and manganese oxides for lead.

Highlights:

- The model could simulate TMs fate under contrasting hydrological conditions
- Copper partition was sensitive to organic carbon and pH
- Lead partition was sensitive to iron and manganese oxides
- Copper transport was very sensitive to the K_d partition model.
- The river morphology highlighted the erosion and sedimentation zones of TMs

Keywords: Modelling, MOHID, WHAM, Trace metal, Sorption-desorption, erosion-sedimentation, chemical speciation model, hydrodynamic model, Lead, Copper, Garonne River.

1 Introduction

Rivers are a preferential pathway for solid and dissolved material export from continents to oceans. Therefore, they are highly susceptible to concentrate high fluxes of pollutants from the watershed. One class of such pollutants comprises the trace metal elements (TMs) which, in contrast to many other classes of pollutants, are highly persistent in sediments since they cannot be degraded and provide a delayed source of contamination to the river by leaching and erosion. TMs may also be a potential risk for human health and ecosystem (Oliver, 1997). In order to assess their toxicity, it is important to consider not only the dissolved concentration in the water (Di Toro et al., 2001; Caruso et al., 2008), but also the chemical speciation of the TMs. Furthermore, if a significant fraction of complexed TMs are nonbioavailable (Di Toro et al., 2001), these complexes can also react rapidly to changes in physicochemical conditions and act as a buffer on the free metal concentration.

A key outcome of the chemical processes affecting TM speciation is the ratio of the concentration bound to SPM divided by the dissolved concentration, the partition coefficient or K_d , which is highly documented for most elements (Allison and Allison, 2005). However, the K_d is far from a constant and varies depending on the chemical composition of the water (Dai and Martin, 1995; Christensen and Christensen, 2000; Cao et al., 2006). The variation of the K_d should not be seen as resulting from a single geochemical process, but from a collection of simultaneous processes. Therefore, the mere composition of the SPM may include TMs in their crystalline network. These TMs are not expected to be released in the solution in natural waters and are comprised in the residual fraction (Tessier et al., 1979). Surface association processes will include electrostatic adsorption due to the surface charge of the SPM and chemical adsorption, i.e. formation of chemical bonds between the SPM and the TMs (Drever, 1997). In natural waters, different controlling factors may have important influences on adsorption processes. The low pH observed in acid mine drainage for example, can lead to the release of significant loads of dissolved TMs (Caruso, 2004; Salvarredy-Aranguren et al., 2008; Nordstrom, 2011). The nature of the SPM is also known to play an important role in controlling K_d since its composition influences the phases that support TMs. These phases can be identified by sequential extraction procedures (Tessier et al., 1979; Leleyter and Probst, 1999). Sequential extraction uses the strength of the bounds of TMs to SPM compounds and sort them from weakly bounds TMs associated to exchangeable pool or to carbonates, to more strongly linked to iron or manganese oxides and to organic matter (Roussiez et al., 2013). Therefore, having different pools of TMs explains their mobility and their dynamics, and thus the variability of the K_d , when the physicochemical state of the water changes. At the river scale, hydrology also modifies the K_d s of TMs (Aubert et al., submitted; Audry, Blanc, et al., 2004; Salvarredy-Aranguren et al., 2008).

Modelling the state of TMs (dissolved or particulate) in natural waters has been the objective of many works. Applications have been performed in rivers (Runkel et al., 1999; Lofts and Tipping, 2000; Ji et al., 2002; Lindenschmidt et al., 2006), lakes (Cao et al., 2006; Farley et al., 2008) and at the soil – water interface (Almås et al., 2007; Shi et al., 2007) or the sediment – water interface (Caruso, 2004; Perriñez, 2004). The models used range from very simple to very complex representation of the variability of the K_d . The simplest one fixes the K_d to a constant value while complexity can increase to empirical equations such as the Freundlich or the Langmuir isotherms, to models taking into account chemistry and electrostatic forces (Allison et al., 1991).

Many different model frameworks compute complex chemistry in order to assess the chemical speciation of TMs such as PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999), MINTEQA2 (Allison et al., 1991), CHESS (Loeppert et al., 1995) or WHAM (Tipping et al., 2011). These models have been applied to a wide range of situations, from groundwater quality assessment (Stigter et al., 1998; van Breukelen et al., 2003) to surface water geochemistry (Thorstenson and Parkhurst, 2002), acid mine drainage (Chapman et al., 1983) or to waters characterized by high concentration of organic matter (Lofts and Tipping, 2000; Weng et al., 2002). These models are usually applied to laboratory experiments since they require a detailed description of the physicochemistry of the water and of the particulate sample. One exception is the TICKET model (Farley et al., 2008, 2011) which uses the MINTEQA2 and WHAM V chemical models in a spatial framework with slow dynamics which allows modelling of chemical gradients (i.e. groundwater, sediment or lake models). At the opposite scale, models working at the river or watershed scale often use very simple sorption models. The WASP model (Ambrose et al., 1993), for example, implements a fixed K_d while the SWAT model (Neitsch et al., 2009) considers TMs as inert tracers and simulates them by applying mass-balance relationships on the rivers.

SPM is known to be an important TM carrier. Therefore, a TM transport model requires a precise description of the spatial and temporal variability of SPM within a freshwater network, in order to simulate TM dynamics. If SPM modelling can be considered a mature field with well known, used and demonstrated models such as the Partheniades equations (Partheniades, 1965), modelling is still challenging in practice, as many sources of material can contribute to SPM, from runoff erosion (Ludwig et al., 2005) to in-stream erosion (Allen et al., 1999) and in-stream biofilm detachment (Boulêtreau et al., 2006; Graba et al., 2012). Furthermore, complex river geometry can have an important effect on SPM dynamics. Successions of riffles and pools can, under certain hydrological conditions, lead to successive erosion and deposition zones (Garneau et al., in press) while larger hydraulic obstacles such as dams and weirs will create high deposition rate zones. In fact, some mass

balance studies on TMs decided to neglect the dissolved phase and to consider only the particulate fraction (Coynel et al., 2007).

Rivers with complex morphology also exhibit zones of transient storage due to, for example, hydraulic shortcuts, dead arms or the hyporheic zone. These zones can influence the transport of dissolved elements by delaying them with respect to the water velocity, thus increasing the required time to exit the river. Many modelling studies have attempted to represent these transient storage zones (Bencala and Walters, 1983; Runkel et al., 1999; Bottacin-Busolin et al., 2011).

The hydrodynamic condition of the river also influences the fate of TMs. The organic component of the SPM is known to be a strong metal adsorbent (Tipping, 1994; Leleyter and Probst, 1999). However, the organic matter content is known to depend heavily on the SPM concentration of a river (Meybeck, 1982; Semhi, 1996; Veyssy et al., 1996) which, in turn, is related to river hydrology (Probst and Bazerbachi, 1986; Semhi, 1996; Oeurng et al., 2010). Therefore, the K_d is expected to vary with varying hydrological conditions. This phenomenon was observed by Aubert et al. (submitted). Garneau et al (in press) showed that different hydrological conditions require different parameter sets to describe processes such as SPM erosion and deposition, or dissolved element transport by advection – diffusion.

Very few studies have attempted to study the detailed geochemistry of large rivers over long time scales (e.g. a year), to integrate varying hydrological conditions. To our knowledge, even where regular and relevant measurements exist (Aubert et al., submitted; Davide et al., 2003; Sánchez-Pérez et al., 2006), no study has managed to quantify the influence of complex geochemistry coupled with physical processes such as hydrology or complex hydrodynamics, due to the morphology of a river.

Considering the extensive experimental knowledge about the behaviour of TM in rivers and the limited modelling options to simulate TM sorption-desorption under varying hydrological conditions, the objective of this study was to simulate metal transport by coupling a chemical speciation model with a hydrodynamic model integrating heterogeneous morphology. The WHAM chemical model (Tipping, 1994; Tipping et al., 2011) and the MOHID hydrodynamic model (Trancoso et al., 2009) were chosen for their physical and conceptual bases. This MOHID – WHAM coupled model was compared with MOHID coupled to a fixed K_d sorption – desorption model. These two approaches were then used to a) evaluate the ability of the coupled model to simulate trace metals in a large river exhibiting contrasting hydrology and morphology, b) evaluate the influence of a variable K_d model on the partitioning between dissolved and particulate phases and c) use the model to highlight the parameters and processes controlling the transfer of TMs in a large river. The Garonne

River in its middle course (South-West of France) was used as a study site, since large datasets were available for various hydrological conditions.

2 Material and Methods

The development of a hydrodynamic model coupled to a chemical model was done in two steps. The first one was to setup the hydrodynamic model since it is independent of the chemical model. Once the hydraulics, the transport of dissolved elements and the transport, erosion and sedimentation of SPM were calibrated, the chemical model of sorption – desorption could be added to describe the behaviour of the TMs. Finally, numerous hypotheses had to be done to assess the chemical state of the water. These hypotheses are listed for the case of the Garonne River and are justified.

2.1 The MOHID hydrodynamic environment

The hydrodynamic model was generated with the MOHID (<http://www.mohid.com/>) modelling framework written in FORTRAN 95. The River Network module (Trancoso et al., 2009) was used to simulate the water flow and the transport of contaminants in the river. The MOHID River Network (MRN) implements the full St-Venant equations in one dimension. A modelled river is thus discretized in nodes and reaches, allowing both temporal and spatial modelling. When available, the use of numerous river profiles allows for a fine description of the morphology of the river by describing the river profile and elevation at each node (Sauvage et al., 2003). Calculations are performed using a finite-volume approach and require the calibration of a single parameter, the Manning parameter.

In order to simulate the transport of TMs, two modules of MOHID were activated, namely the transport of suspended elements through advection – diffusion and the erosion and deposition of SPM. Following Garneau et al. (in press), a transient storage model was added to the River Network model. The transient storage model allows for a better modelling of the transport of dissolved elements when the river exhibits a complex morphology and/or an active hyporheic zone.

The transient storage model chosen in these works was the One-dimensional Transport and Input Storage (OTIS) model from Bencala and Walters (1983), which was integrated into the MOHID River Network model. The OTIS model is a conceptual model which considers a storage zone under the river at hand. Exchanges between the river and the storage zone are strictly vertical and depend on two parameters, namely the exchange rate α (dimensionless) and the cross section of the reservoir A_s (m^2). The variation of concentration in the river and the storage zone is driven by equations 1 and 2.

$$\frac{dC}{dt} = \alpha(C_s - C) \quad 1$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \alpha \frac{A}{A_s} (C - C_s) \quad 2$$

where C and C_s (in mg.l^{-1}) are the concentrations of the dissolved element (the dissolved trace metal, in this case) respectively in the river and in the storage zone, A and A_s (in m^2) are the cross section of the river and the storage zone respectively and α (s^{-1}) is the exchange rate between the river and the storage zone.

The modelling of SPM concentrations is a critical issue for simulation of TMs. Furthermore, the SPM chemical composition and physical characteristics during a flood event could be very different than those during a low flow event (Hedges et al., 1986; Veyssy et al., 1996; Bianchi et al., 2007; Hatten et al., 2012). Therefore, the SPM were modelled through four processes: transport by advection and diffusion, erosion and sedimentation. Two distinct classes of particles were used to assess the heterogeneity of SPM with respect to erosion and sedimentation. The first class referred to fine SPM that was prone to sedimentation, and was input to the river system by flood events. The second one referred to the very fine SPM fraction that exhibits very low settling velocity either because of its size or its density. This second class was expected to provide the minimum SPM levels. The two classes were modelled by equations derived from the Partheniades (1965) model with class-specific parameters (critical shear stress for deposition and erosion, falling velocity of the SPM, erosion constant; see Trancoso et al. (2009)).

The particulate phase of the TMs was assumed to be bound to the SPM, thus to experience the same fate. Therefore, particulate TMs were also separated in two classes that possessed exactly the same erosion and sedimentation parameters as the SPM, with the exception of the erosion constant.

The eroded sediment was assumed to have a constant concentration of TMs throughout the riverbed of the river network. Therefore, the erosion constant of the TMs was defined as the erosion constant of the associated SPM class multiplied by the concentration of the TMs in the sediment (in g.g^{-1} , see equation 3).

$$e_{TMs} = e_{SPM} \times C_{TMs \text{ in river bed sediment}} \quad 3$$

Where e_{TMs} is the erosion rate of the TM in $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, e_{SPM} is the erosion rate of the SPM in $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and $C_{TMs \text{ in river bed sediment}}$ is the concentration of the TMs in the river bed sediment in g.g^{-1} .

2.2 The fixed Kd implementation

The behaviour of the MOHID – WHAM model was compared with a much simpler coupled model: the MOHID – Fixed Kd model. This second variant allowed to highlight the importance of the dynamic physicochemical model. The fixed Kd model required one parameter, the so-called Kd, and computed the equilibrium between dissolved and particulate phases directly, without the underlying complex chemistry. Therefore, equation 4 was used and the Kd was taken as a fixed parameter instead of a variable one.

$$Kd = \frac{TM_{SPM_{part}}}{TM_{diss}} \quad 4$$

Where

- Kd Partition coefficient between the particulate and the dissolved phase ($l.kg^{-1}$)
- $TM_{SPM_{part}}$ Particulate concentration of TM per kilogram of SPM ($mg.kg^{-1}$)
- TM_{diss} Dissolved concentration of TM in the water ($mg.l^{-1}$)

2.3 The WHAM implementation

The Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) (Tipping et al., 2011) is a model for the prediction of equilibrium speciation in natural environments. WHAM has a particular emphasis on the ion-binding reactions of natural organic matter and mineral oxide surfaces. It takes as inputs the sum of the dissolved and the labile concentration of TMs, the composition of the adsorbent and the physico-chemistry of the water and returns the updated concentrations of dissolved and labile TMs.

The labile fraction is recovered by adding HNO_3 to the unfiltered water sample up to a concentration of 1%. The sample then rests for 24 hours before separating the particles from the filtrate by a $0.45 \mu m$ filtration.

In this model, the labile fraction was unknown, while the total particulate fraction was available. Therefore, the particulate concentration of TMs was separated between the labile and the residual fraction with the equations 5 and 6. The residual fraction is a parameter that depends on the TM at hand and on the nature of the SPM.

$$TM_{residual} = f_{res} \times TM_{part} \quad 5$$

$$TM_{labile} = (1 - f_{res}) \times TM_{part} \quad 6$$

Where:

- f_{res} Fraction of residual TM in the particulate fraction
- $TM_{residual}$ Concentration of residual TMs ($mg.l^{-1}$)
- TM_{labile} Concentration of labile particulate TMs ($mg.l^{-1}$)
- TM_{part} Concentration of the full particulate TMs ($mg.l^{-1}$)

The full WHAM model was implemented in ANSI FORTRAN 95 in order to be coupled with the MOHID model. The reader is referred to the Annex and to (Tipping, 1994; Lofts and Tipping, 1998; Tipping et al., 2011) for a comprehensive mathematical formulation of the model.

2.4 Coupling of the chemical model to the hydrodynamic model

The coupling between WHAM and the MRN was done by a direct implementation of WHAM in the MRN code. Since the MRN model is written in ANSI FORTRAN 95, the WHAM was translated to ANSI FORTRAN 95 as well. In the scope of the MRN, the sorption-desorption process was seen as a source-sink process for the dissolved and the particulate phase of a metal. The WHAM model therefore modified the Source-Sink equations of the global transport equation of MOHID:

$$\begin{aligned} \{Accumulation\ Rate\} & \\ &= \{Flow_{in} - Flow_{out}\}_{Advection} \\ &+ \{Flow_{in} - Flow_{out}\}_{Diffusion} + \{Sources - Sinks\} \end{aligned} \quad 7$$

The MRN is thus a 1D model and the WHAM is a 0D model which is applied to every cell of the discretized river.

The model WHAM requires as input the concentrations of the total labile concentration of the TMs defined by equation 8.

$$TM_{tot} = TM_{diss} + TM_{labile} \quad 8$$

Where

- TM_{tot} Total labile concentration of TM in $mg.l^{-1}$
- TM_{diss} Dissolved concentration of TM in $mg.l^{-1}$
- TM_{labile} Labile particulate concentration of TM in $mg.l^{-1}$

WHAM also requires the concentration of the different adsorbents, namely humic / fulvic acids, iron / aluminium / manganese oxides and clays, both in the particulate and in the dissolved phase. However, the MRN provided only the concentration of the two classes of SPM and the associated TMs concentrations. The separation of the SPM in the different adsorbents was done with respect to

the physico-chemical hypothesis (see section 2.7) and was computed based on the total concentration of SPM (thus the sum of the two classes of SPM).

Finally, WHAM requires the concentration of major ions in solution (Na, Ca, Fe, Al, Mg, K, Cl, NO₃, etc.), the physico-chemical state of the water (pH, pCO₂, temperature) and the concentration of the TMs to be modelled. Although the MRN model is capable of simulating the transport of these quantities, in practice they were not measured with sufficient precision to allow the generation of input datasets for all of them. Therefore, the coupling of WHAM to MRN allowed the use of an input file containing all the quantities that may be considered as constant throughout the simulation.

The output of WHAM is the Kd_{labile} on which were updated the concentration of dissolved and labile TM.

$$TM'_{diss} = \frac{TM_{diss} + TM_{labile}}{1 + Kd_{labile} \times SPM} \quad 9$$

$$TM'_{labile} = TM_{diss} + TM_{labile} - TM'_{diss} \quad 10$$

Where

- TM_{diss} Initial dissolved concentration of TM (mg.l⁻¹)
- TM_{labile} Initial labile concentration of TM (mg.l⁻¹)
- TM'_{diss} Updated dissolved concentration of dissolved TM (mg.l⁻¹)
- TM'_{labile} Updated labile concentration of TM (mg.l⁻¹)
- Kd_{labile} Partition coefficient between the labile and the dissolved phase (l.kg⁻¹)
- SPM SPM concentration (kg.l⁻¹)

The updated dissolved concentration of TM is provided as is to the MOHID model and the full particulate fraction of TM is reconstructed by adding the residual concentration to the new labile concentration of TM (equation 11).

$$TM_{part} = TM_{labile} + TM_{residual} \quad 11$$

The computation of the new equilibrium can quickly become the most computationally intensive part of the simulation. Therefore, a criterion was defined to decide whether or not the Kd should be recomputed. Since the two most influential inputs to the model were the concentration in SPM and the pH, it was decided to compute the Kd only if the SPM concentration or the pH in a cell of the model varied by more than a predefined threshold. Otherwise, the Kd was held constant. This solution provided a very detailed evolution of the Kd under changing hydrological conditions, but

prevented excessive computations during low flow, when the chemical conditions can be stable. In the scope of these works, the threshold was defined as a variation of the SPM by more than 8% from the last calculation or a variation of more than 2% of the pH.

Trace metal accumulation in the riverbed ($C_{TM_{acc}}$) could be calculated by computing the difference between the final concentration in a given reach of the river and its initial concentration. MOHID provides these concentrations in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$. Therefore, two outputs were obtained: the accumulated mass per meter of river (M_{acc}) and the total accumulated mass within the full river sector (M_{tot}). They were computed through equations 12 and 13.

$$M_{acc} = C_{TM_{acc}} \times Reach_{width} \quad 12$$

$$M_{tot} = \sum M_{acc_i} \times Reach_{length_i} \quad 13$$

Where

- $Reach_{width}$ is the width of a given reach of the river (m)
- $Reach_{length}$ is the length of a given reach of the river (m)

2.5 Study site description

The Garonne River (South-West of France) is the third largest river of France and is eighth order at its mouth. It exhibits a nivo-pluvial regime with the influence of the winter snow precipitation in the Pyrenean Mountains at its inlet (Pardé, 1935). The Figure 1 – (a) shows the extent of the Garonne River from the southern part of France to its outlet, in the West. The study site is the middle course of the Garonne along an 87 km reach that crosses the city of Toulouse (800 000 inhabitants) (Figure 1 – (b)). The downstream limit of the study site is before the influence of the Malause dam. The hydrology of the Garonne River is well known at the Verdun gauging station, in the middle part of the study site (G5 on Figure 1 – (b)). At this point, the Garonne has a watershed of 13 730 km^2 and an annual average flow of 193 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. The monthly average flow ranges from 75 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ in August to 341 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ in May. The 10 days low water average with a return period of two years is 42 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ while the daily average flow of the two years return flood reaches 1400 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Banque Hydro, <http://www.hydro.eaufrance.fr/>). In this context, the year 2005, used for the simulations, is dry, with an annual flow of 158 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Furthermore, the largest daily flow recorded reached 800 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, far from the two years return flood of 1400 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

The Garonne River at Toulouse is impacted by three dams and eight bridges before the sampling point G1, providing a complex hydraulic behaviour (S.M.E.P.A.G., 1989). Then, downstream of

Toulouse, the river exhibits successions of riffles and pools (Steiger and Gurnell, 2003). This morphological characteristic means that successive erosion and sedimentation zones can be observed in the 87 km reach of the study. In addition, an important gravel bed can be observed. Gravel beds are known to generate important interactions between the river and the groundwater for phosphorus and nitrate (Bonvallet Garay et al., 2001; Garay et al., 2001; Teissier et al., 2008).

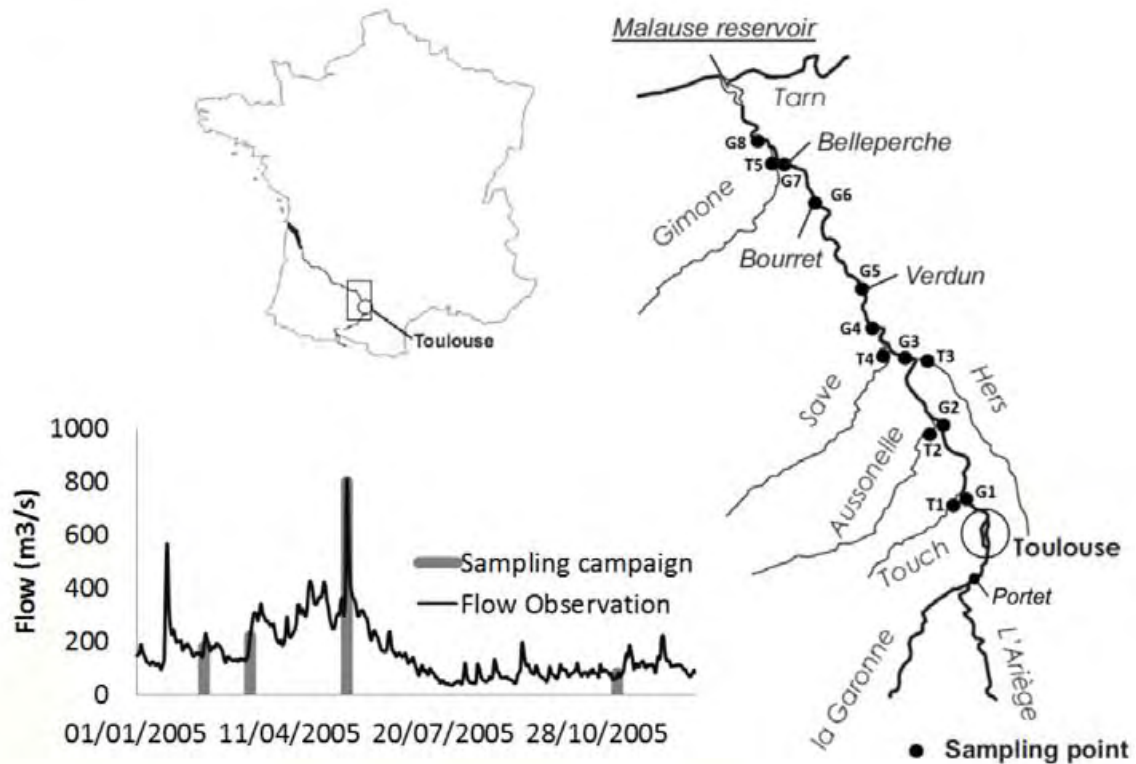


Figure 1: The Garonne River study site in the South-West of France. The model was applied over the Garonne river section between Portet (upstream Toulouse city) and station G8 (upstream the Malause reservoir before the confluence with the Tarn river) for a total reach of 87 km. The sampling sites are indicated by "Gx" symbols and the tributaries sampled by "Tx" symbols. The hydrology of the sampling campaigns is also represented and was observed at the sampling point G5.

2.6 Available datasets

2.6.1 Hydrodynamic and morphologic data

Three different datasets were used to calibrate each sub-model independently (hydraulics, transport, erosion and sedimentation), thus preventing compensation among the different processes. The morphology of the river was assessed by more than 200 cross-sectional profiles along the reach gathered at various public institutions such as the Direction Départementale de l'Équipement (DDE – Departmental Office of Infrastructures) or the Direction Régionale de l'Environnement (DIREN – Regional Department for the Environment). These profiles, separated by a distance ranging from 30 m around bridges to a maximum of 2.4 km, allowed to integer a fine description of the river slope

and cross-section to the model. In the scope of the MRN, a trapezoidal approximation of the true profiles was used.

Water velocity requires high frequency flow to be properly described. However limited hourly flow time series were available, including a gap during the period of sampling the TMs (see below). Therefore, it was decided to use two datasets: one for the calibration – validation of the hydrodynamics and a second one to feed the TMs simulations.

The dataset for calibration – validation consisted of hourly data flow available at the Portet gauging station (upstream of Toulouse) and at the Verdun (sampling point G5, Figure 1) gauging station, allowing the hydrodynamics to be calibrated independently of the other processes. The water level was measured and converted to discharge by the Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement – Midi-Pyrénées (DREAL, <http://www.midi-pyrenees.developpement-durable.gouv.fr/>). The calibration of the Manning parameter was performed with hourly data from 07/02/2002 to 19/02/2002 and the validation was done with the observations of the period 29/03/2002 to 08/03/2002. This calibration was performed in the scope of the works of Garneau et al. (in press).

The dataset for simulation of the TMs consisted of daily average flow. These daily data were used to provide the input flow at the Portet station (Figure 1) to the model for the simulation. The downstream boundary condition was provided by the dam at the outlet of the Malause reservoir (Figure 1) which operates at a fixed water level.

2.6.2 Tracer tests

The transport module of the model is calibrated based on rhodamin tracer experiments that were performed in 2007 and 2008 under different hydrological conditions by the private firms E.A.T.C and SETUDE (2008). The campaigns aimed to assess the dispersion of a conservative pollutant in the Garonne River under various hydrological conditions. Different hydrological conditions were tested and the high waters ($447 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) campaign was retained to assess the advection – diffusion parameters. Since the studied sector was too long for a single injection, the river was separated into three sections of 40 km, 20 km and 10 km with the first injection done upstream of Toulouse, the second at point G4 and the third half-way between the points G5 and G6. The samples were taken by an automated sampler and kept in the darks to prevent photodegradation. The analyses were performed by a spectrofluorimeter.

The injection was performed on the 1st of April 2008, during a flood event characterized by a flow of $447 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The first fully mixed sample was the point G2. The calibration was performed by

comparing the model outputs to the observations at the point G5 (26 km from G2) and by maximizing the Nash-Sutcliff efficiency criterion (NS, see equation 14).

$$NS = 1 - \frac{\sum(Obs_i - Sim_i)^2}{\sum(Obs_i - \overline{Obs})^2} \quad 14$$

2.6.3 Temperature, pH and turbidity observations

The Conseil Général de la Haute-Garonne (General Council of Haute-Garonne, <http://labo-eau.haute-garonne.fr/>) monitors the temperature, the pH and the turbidity (in Nephelometric Turbid Units (NTU)) of the Garonne River in real-time (average time step of 24 minutes) at Portet station (Figure 1). During the year 2005, the water temperature ranged from 2.6 to 25.8 °C with an average temperature of 15.4 °C. The pH ranged from 7.2 to 9.2 with an average of 8.1 and the turbidity ranged from 2 to 302 NTU with an average turbidity of 10.2 NTU. The relationship between turbidity and SPM measured in the Garonne River have been modelled empirically by Aubert et al. (submitted) on the basis of turbidity – SPM measurements performed in numerous studies (Probst, 1983; Probst and Bazerbachi, 1986; Etchanchu, 1988; Semhi, 1996) corresponding to variable hydrological conditions. These SPM calculated using the turbidity measures were used as the input variable to the model (equation 15).

$$SPM = 13027 \times \exp(0.0001362 \times Turbidity) - 13027 \quad 15$$

where the SPM are in $mg.l^{-1}$ and the turbidity is in NTU.

2.6.4 Suspended particulate matter and trace metal data

The “Système d’Information sur l’Eau du Bassin Adour-Garonne” (SIE, translated as “Water Information Network of the Adour-Garonne watershed”, <http://adour-garonne.eaufrance.fr/>) collected monthly SPM data at three sampling points (G1, G5 and G8).

Four sampling campaigns were performed in 2005 to measure the total SPM and TM on the Garonne River and its tributaries (Sánchez-Pérez et al., 2006). The sampling points of the Garonne (G_i) and its tributaries (T_i) are shown on Figure 1 and were sampled from the first sampling point (upstream) to the last (downstream) at the velocity of the river flow. This procedure allowed to insure a good spatial representation of a dynamic event. The sampling method is documented in the work of Teissier et al. (2008)

In the scope of this work, we chose two metals, copper (Cu) and lead (Pb), which are characterized by different sorption/desorption behaviour. The first one (Cu) exhibits a significant dissolved fraction

whereas Pb is found mainly in particulate form (Aubert et al., submitted; Tipping et al., 2003; Sánchez-Pérez et al., 2006).

The first campaign took place on February 14 2005, during a snow melt event with a flow of $187 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The second one was on March 16 2005, after one month without significant hydrological event with a flow of $218 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The third was on the 2005-05-17 and 2005-05-18 during a flooding event (flow up to $800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Finally, the fourth campaign took place on the 2005-11-10 after three weeks of low waters conditions (flow of $80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, see Figure 1). In total, 43 samples were taken from the Garonne River. The partition coefficients between the dissolved and particulate phases of copper and lead are shown in Table 1. The calculated Kd showed large variability within the range, as shown by the large standard deviation.

Table 1: Statistics on the separation coefficient (particulate / dissolved) Kd calculated from the 43 samples taken during the four sampling campaigns. The log10(Kd) was used for easier reading. An important variability in the values of Kd was observed, as suggested by the important standard deviation.

	Kd min	Kd max	Kd average	Standard deviation
Cu	4.4	5.0	4.7	0.13
Pb	5.4	6.7	6.3	0.33

A distinct sampling campaign was performed during one year in 2002 upstream of Toulouse city. A total of 44 weekly samples over the full year were taken in the Garonne River and its main affluent, the Ariège River (see Figure 1). Dissolved and particulate phases of TMs were analysed along with physico-chemical parameters (Aubert et al., submitted).

The sampling protocol was identical for both datasets. Physico-chemical parameters were measured *in-situ* using a YSI 6600 sensor. Samples were filtrated through $0.22 \mu\text{m}$ Millipore GSWP type membranes for trace metal analysis and with GFF membranes for SPM analyses (Aubert et al., submitted).

To determine particulate trace metal concentrations, as described in Aubert et al. (in press), SPM was removed from the filter using ultrasound with a recovery rate between 70 and 100%. This was done to avoid potential filter contamination for some elements if complete dissolution was done. Particles were then transferred into Teflon bombs and evaporated to total dryness. The SPM were dissolved in a clean room in a hot mixture of laboratory bi-distilled HNO_3 and HF. The organic matter was removed using H_2O_2 of ultrapure quality. Trace elements in waters and SPM were measured using a Perkin-Elmer Elan 6000 ICP-MS. The detection limit was below $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ and the error of measurement was generally less than 5% for most of the elements.

The SPM data measured during the campaign of May and October 2005, for a total of 16 observations, were used to calibrate the SPM model according to the calibration procedure used by Garneau et al. (in press). This procedure allowed for a spatially well resolved description of the SPM with respect to the morphology of the river.

The erosion and sedimentation parameter set obtained was validated at three sampling sites (G1, G5 and G8) using the data of the two remaining sampling campaigns as well as the data collected by the SIE, for a total of 14 observations per sampling site. This validation procedure assesses the performance of the erosion – deposition model in space, as the sampling sites are close to the inlet, in the middle and close to the outlet of the modelled river. It also assesses performance under various hydrological conditions as time series at each sites are generated. The Mean Absolute Error (equation 16) and the correlation indice (equation 17) were used to assess the validity of the parameters.

$$MAE = \frac{\sum |Obs_i - Sim_i|}{n} \quad 16$$

$$r = \frac{\sigma_{Obs,Sim}}{\sigma_{Obs}\sigma_{Sim}} \quad 17$$

2.7 Physico-chemical inputs hypothesis

2.7.1 Trace metal inputs (dissolved and particulate)

No time series of TMs concentration were available. Therefore, to feed a dynamic model, a hypothesis must be constructed to estimate their hydrogeochemical dynamics in the studied river. In this scope, the work of Aubert et al. (submitted) provided a dataset allowing TM concentrations to be related to SPM concentrations or to the flow.

An exponential relationship was set up between the dissolved concentration of lead and the flow and a second one was set up between the particulate concentration of lead and the SPM concentration. Copper, however, showed no clear relationship with either the flow or the SPM concentration in the work of Aubert et al. (submitted). Therefore, the concentration in the dissolved and particulate phase of the copper was taken as the average observation made at Portet during the 2005 campaign.

Finally, the riverbed acts as a secondary source and sink of TM through sedimentation and erosion (Brunel et al., 2003; Audry, Schäfer, et al., 2004). The total TM concentration in riverbed sediment was estimated thanks to previous works on the Garonne River (Garneau et al., in press), expert knowledge (Probst, A., Aubert D. and Probst J.L., personal communication) and data collected by the

DREAL. The residual fraction was estimated based on sequential extraction experiments performed on SPM and sediments of similar compositions (Probst et al., 2003; Roussiez et al., 2013).

Table 2: Concentrations of Cu and Pb in the different compartments (dissolved and particulate fractions, and riverbed sediment) and residual fraction of the TMs in the particulate fraction as hypothesis for the inputs of TM (Aubert et al. (submitted) and unpublished data)

	Dissolved ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Particulate ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Residual fraction	Sediment ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Pb	$0.0014 \times Q^{0.4635}$	$131.17 \times SPM^{0.7997}$	0.80	7.0
Cu	0.547	40.0	0.50	7.0

2.7.2 SPM characterization (OM, metal oxides, clays)

The SPM content estimated from the NTU observations was separated into two classes as defined in the model. The first class of SPM was chosen to represent the very fine size fraction, dominant during the low water flow conditions, thus mostly prone to stay in suspension all along the river course. The second class of SPM represented the eroded sediment from the watershed, a class prone to be deposited on the riverbed. According to Probst and Bazerbachi (1986), it was decided to consider that the first 5.3 mg.l^{-1} of SPM calculated from equation 15 were made of very fine SPM while the remaining SPM were part of the second class. The rationale behind this decision was that the first class of SPM consisted mainly of organic matter and very fine clays. These two components will be effective in all hydrological conditions whereas the second class only concern medium to high water flow conditions.

The SPM were divided into five reactive fractions: humic and fulvic acid, iron and manganese oxide, and clay.

The concentrations of humic and fulvic acids were each assumed to be 50% of the particulate organic carbon (POC) (Lofts and Tipping, 2000). The concentration of particulate organic carbon (POC) has been related to the total concentration of SPM in various studies (Meybeck, 1982; Ludwig et al., 1996; Veyssy et al., 1996; Boithias et al., 2014). According to Veyssy et al. (1996), the POC never exceeded 24% of the SPM concentration in the Garonne River. According to Probst (1990) and Boithias et al. (2014), the fraction of POC can be related to the total SPM concentration through the equation 18.

$$f_{POC} = \frac{NUM}{SPM - SPM_{Min}} + f_{POC_{Min}} \quad 18$$

Where

- $f_{POC_{Min}}$ is the minimum fraction of POC in the SPM. Its value tends to the average POC content in the watershed soil. (mg.mg^{-1})
- SPM_{Min} describes the behaviour of f_{POC} at the minimal SPM concentrations and should be lower than the minimum SPM measurable. (mg.l^{-1})
- NUM , the numerator, is catchment specific and describes the change of origin of POC from autochthonous production to watershed export as the SPM concentration raises. (mg.l^{-1})

The $f_{POC_{Min}}$ value was fixed to 0.021 based on literature on the Garonne River watershed (Probst, 1983; Veyssy et al., 1996) while the values of NUM and SPM_{Min} were set to 0.60 and 1.0 based on the POC and SPM observations of the sampling campaigns of 2005. The full equation is reported in Table 3.

Iron content measured in the SPM during the sampling campaigns indicated that iron composed between 1% and 7% of the total SPM with an average of 3%. This value of 3% was used as a constant ratio of iron oxide in the SPM. The concentration of the manganese hydroxide was determined in the same way and was fixed to 0.1% of the SPM. Finally, the clay content was fixed at 50% of the remaining SPM, based on the work of Semhi (1996) on the Garonne River.

The different hypotheses are synthesised in Table 3.

Table 3 : Fractionation of the SPM in its different constituents. The percentage of POC varies with the inverse of the SPM concentration while the percentage of FeOH and MnOH are fixed. The clays represent 50% of the remaining SPM. The humic and fulvic acid concentrations are fixed at 50% of the POC. The concentration of each phase is then provided to WHAM to compute the Kd_{labile} of each TM.

	Fractions observed
Particulate organic carbon	$f_{POC} = \min\left(\frac{0.60}{SPM - 1.0} + 0.021, 0.24\right)$
Humic acid	$f_{HA} = 0.5 \times f_{POC}$
Fulvic acid	$f_{FA} = 0.5 \times f_{POC}$
Iron oxide	$f_{FeOH} = 0.03$
Manganese oxide	$f_{MnOH} = 0.001$
Clays	$f_{clay} = 0.50 \times (1 - f_{POC} - f_{FeOH} - f_{MnOH})$

2.7.3 Physico-chemistry and major ion concentrations

The major ion concentrations are required by the WHAM model to compute the activity of the various chemical complexes. These elements all exhibit specific travel paths and are under the influence of different processes which can be simple, such as dilution, or very complex such as those linked to the biogeochemistry of nitrogen. Therefore, in the scope of this work, it was decided to fix

the concentration of the major ions to the average concentration observed during the 2005 sampling campaign over the eight sampling sites. The concentration of dissolved organic carbon was also estimated to be constant at the observed average value.

Dynamic time series data are available for the pH at the Portet station, upstream of Toulouse. The hypothesis used here is that the pH observed at the Portet station is representative of the whole study case as its daily variation is mostly due to algal activity. The pH varied between 7.5 and 9.1 over the year and exhibited a daily variation of up to 1.0 units of pH. This variation was more important during low waters than during the high waters.

The last required input, the CO₂ partial pressure in the water, was estimated based on the work of Semhi (1996) and fixed to 1680 ppm (Table 4). This value is required to estimate the concentration of bicarbonates. This partial pressure is equivalent to an alkalinity of 3.3 mmol.l⁻¹, which is in the range of the observed alkalinity on the Garonne River (from 1 mmol.l⁻¹ to 5.3 mmol.l⁻¹).

Table 4: Average concentrations of major ions and physico-chemical parameters measured during the 2005 campaign in the Garonne River at the eight stations (PCO₂ from Semhi (1996)). These data were used as constant inputs for the WHAM Model.

Ion concentration (µg.l ⁻¹)	
K	2700
NO ₃	12000
Na	1243
Ca	46800
Mg	6290
SO ₄	24163
Cl	16010
Al	9.3
Fe(III)	118
Physico-chemical parameters	
Dissolved organic carbon (mg.l ⁻¹)	1.87
pCO ₂ (ppm)	1680

2.7.4 Fixed Kd hypothesis

The simulation results of the dynamic Kd were compared to those observed with a fixed Kd. The “fixed Kd – MOHID” coupled model was thus tested for comparison. For each TM, two different values of Kd were tested to explore the range of possible intensity of sorption – desorption: the maximal and minimal observed Kd during the sampling campaigns of 2005. This choice allowed to generate the maximal variation in the TMs concentrations.

Table 5: Values of Kd used for the fixed Kd scenarios. The Kd values were calculated on the basis of the measured concentration data during the campaign 2005. Only the minimal and maximal values were kept for the simulations of the fixed Kd scenario.

	Minimum log10(Kd)	Maximum log10(Kd)
Lead	5.4	6.7
Copper	4.4	5.0

3 Results

Once the coupling of the WHAM model to the MOHID model was performed, the ability of the resulting model to simulate water discharge and the transport of dissolved and particulate matter was evaluated. The first step was to evaluate the hydrodynamics and the erosion – deposition. Then, the transport of the TMs was assessed over a full year with the coupled MOHID – WHAM model. Finally, the coupled MOHID – WHAM model was compared to the fixed Kd – MOHID scenarios. The simulation time of a full year took 5h24 on an Intel Xeon CPU running at 2.66 Ghz for the MOHID – WHAM model.

3.1 Simulations of water flow and SPM content using the MOHID model

The calibrated parameters for the hydraulic, hydrodynamic and SPM model are mentioned in Table 6.

Table 6: Hydrodynamic and SPM parameters for the study case of the Garonne River

Hydrodynamic parameters	Value	
Manning coefficient ($s.m^{-1/3}$)	0.02	
Diffusivity ($m^2.s^{-1}$)	0.039	
α (s^{-1})	1.2e-4	
As (m^2)	34.0	
SPM model parameters	Class 1	Class 2
τ_{sed} (Pa)	4.8	16.8
τ_{ero} (Pa)	12.4	45.4
Settling velocity ($m.s^{-1}$)	4.2e-5	8.0e-4
Erosion constant ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)	4.4e-6	6.0e-5

The flow simulated by the hydrodynamic model was compared to the observations at Verdun gauging station (sampling site G5 of the Garonne, see Figure 1). The SPM model was validated at three sampling stations, namely the point G1, G5 and G8 (Figure 2).

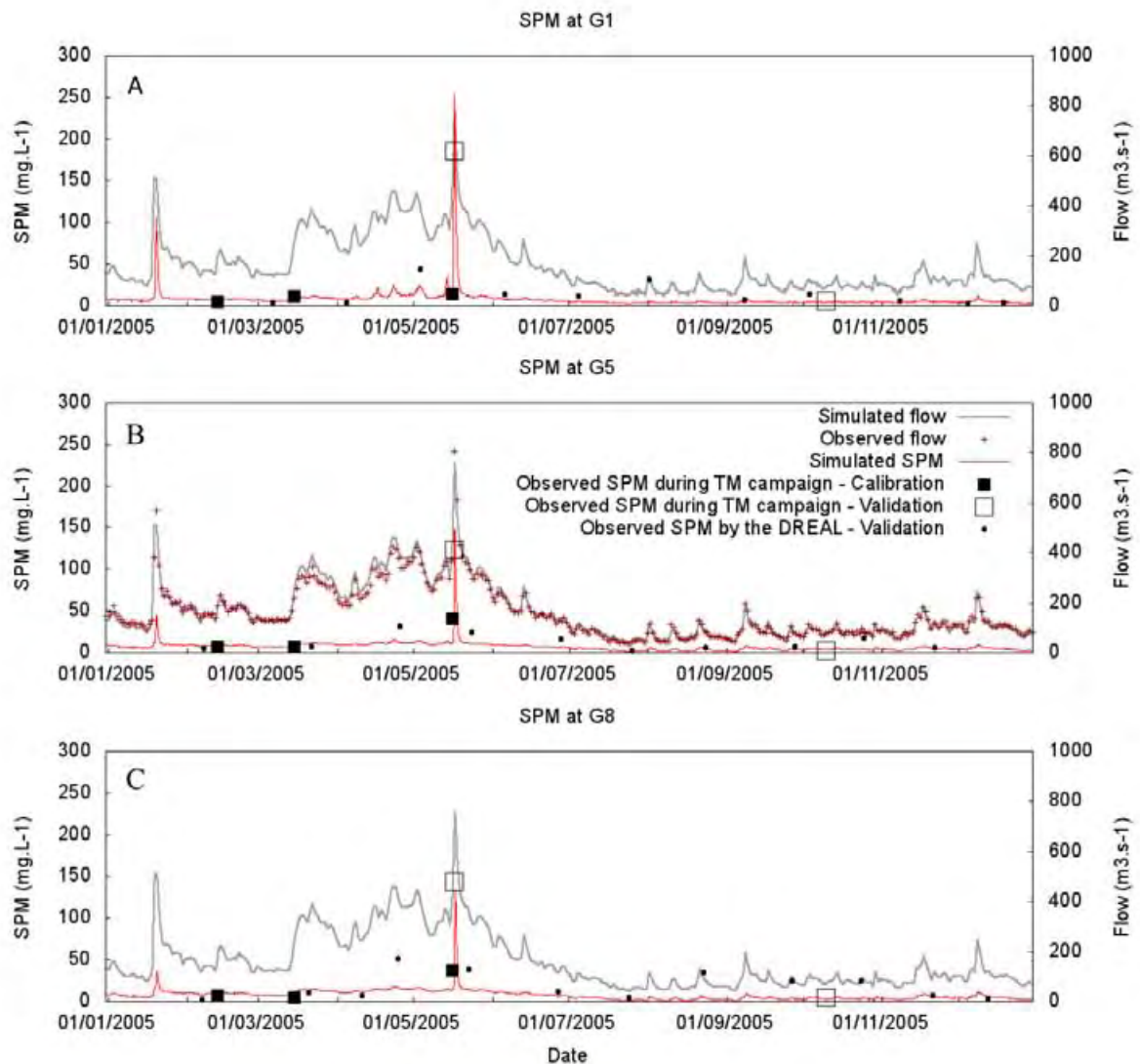


Figure 2: The simulated trends of SPM and discharge are shown for sampling point G1 (A), G5 (B) and G8 (C) (see Figure 1)) for the year 2005. The observed SPM refer to the sampling campaigns while the observed SPM DREAL are relative to data collected by the water agency DREAL (see section 2.6.4). The observed flows are presented at G5 (dotted) with the simulated flow to validate the hydrodynamic model. There are 27 km from the inlet of the model to point G1, 54 km to the sampling point G5 and 83 km to the sampling point G8.

The Nash-Sutcliffe and the r relative to the hydrodynamics were calculated in Garneau et al. (in press) and were close to one: $NS = 0.82$, $r = 0.98$ for calibration and $NS = 0.96$ and $r = 0.97$ for the validation period based on hourly observations. The scores related to the daily data presented at Figure 2 were also very close to one ($NS = 0.97$, $r = 0.99$). These high values could be explained by the use of the mean daily discharge rather than hourly observations.

The MAE of the SPM simulations during the validation were of 6.6 mg.l^{-1} at sampling point G1, 8.1 mg.l^{-1} at G5 and 12.5 mg.l^{-1} at G8. The corresponding r indices were of 0.72 at G1 ($n = 14$, $p = 0.004$), 0.60 at G5 ($n = 12$, $p = 0.04$) and 0.46 at G8 ($n = 14$, $p = 0.09$), respectively. Both were decreasing as

the sampling point got farther from the inlet. However, since the correlation between measured and observed data was good along the full sector, the parameter set obtained was deemed acceptable for the simulation purpose.

3.2 Simulations of metal concentration in dissolved and particulate phases (Cu and Pb) by the MOHID - WHAM coupled model

The influence of the hydrology on the copper concentration could be highlighted by the simulation (Figure 3). Two important hydrological events generated important loads of copper, mainly in the particulate phase, the first one in January and the second in May. However, the model suggests that the copper entering the system in January was almost fully diffused in the river while the event of May led to a significant concentration of particulate copper after the last sampling point. In general, the concentration of the particulate copper followed a very similar trend as the SPM (shown at Figure 2).

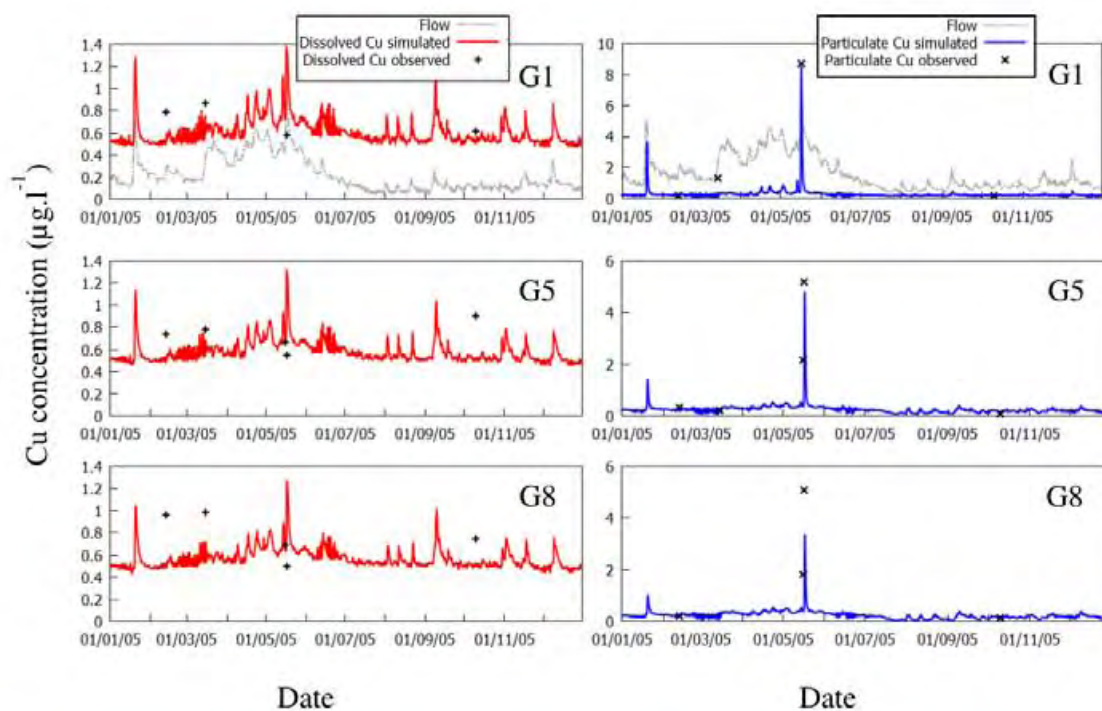


Figure 3: Annual Variation of simulated Cu concentration in the dissolved (left) and particulate (right) phase at three sampling points G1, G5 and G8 (top right corner, see Figure 1) during the year 2005. The observations collected during the four sampling campaigns are identified by crosses. The simulated flow at the first sampling point (G1) is shown to provide the hydrological context of the data.

The diurnal variation was evidenced in two main periods: the winter low water period (beginning of March) and the flood recession of June. During these two periods, the concentrations of the dissolved and particulate fractions are of the same magnitude. Exchanges between the particulate and dissolved fractions of up to 30% of the copper can happen along the diurnal cycle. For the rest of

the year, the dissolved copper was correlated to the flow while the particulate copper was correlated to the SPM concentration.

When comparing the simulation results to the observations, it can be seen that the simulation follows the observations. The flood event of May underestimated the concentration in the particulate phase at G5 and G8 while the dissolved phase was overestimated at the three sites. Overall, the simulation results are always in the range of the observations.

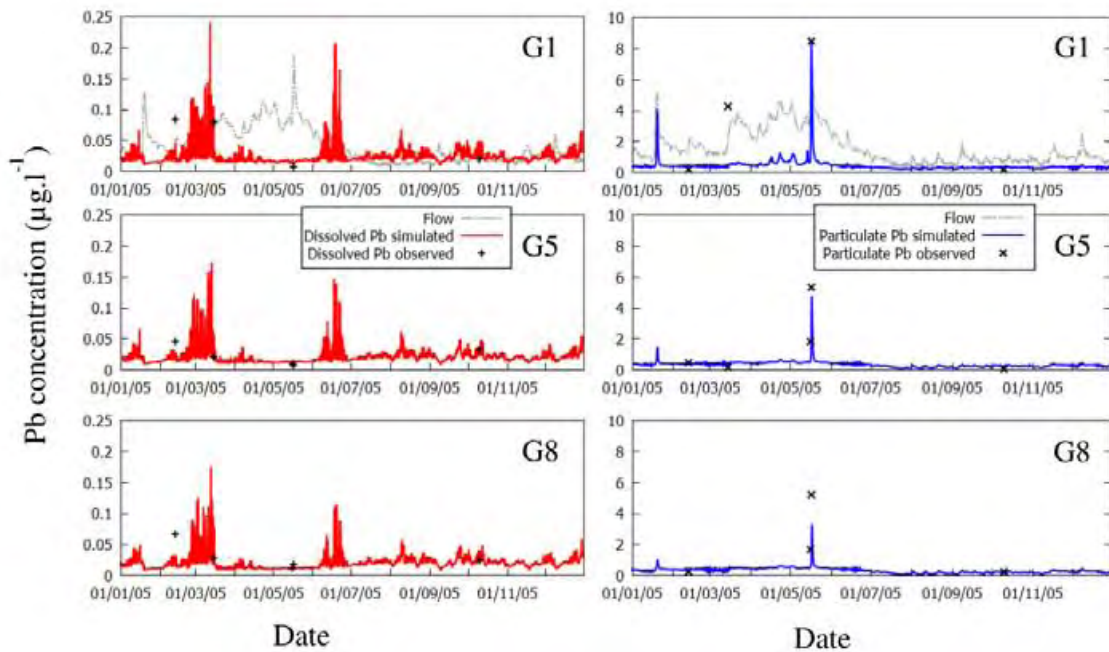


Figure 4: Annual Variation of simulated Pb concentration in the dissolved (left) and particulate (right) phase at the three sampling points G1, G5 and G8 (top right corner, see Figure 1) during the year 2005. The observations collected during the four sampling campaigns are identified by crosses. The simulated flow at the first sampling point (G1) is shown to provide the hydrological context of the data.

The concentrations of dissolved and particulate lead differ by up to two orders of magnitude, the particulate fraction being dominant, especially during floods. The floods of January and May suggests important sedimentation rates as peak simulated concentrations can drop from $9 \mu\text{g.l}^{-1}$ to $4 \mu\text{g.l}^{-1}$ from the sampling point G1 to the sampling point G8.

The two periods showing diurnal pattern presented the same behaviour for lead and copper: an increase of the pH was followed by an increase of the dissolved fraction of both TMs.

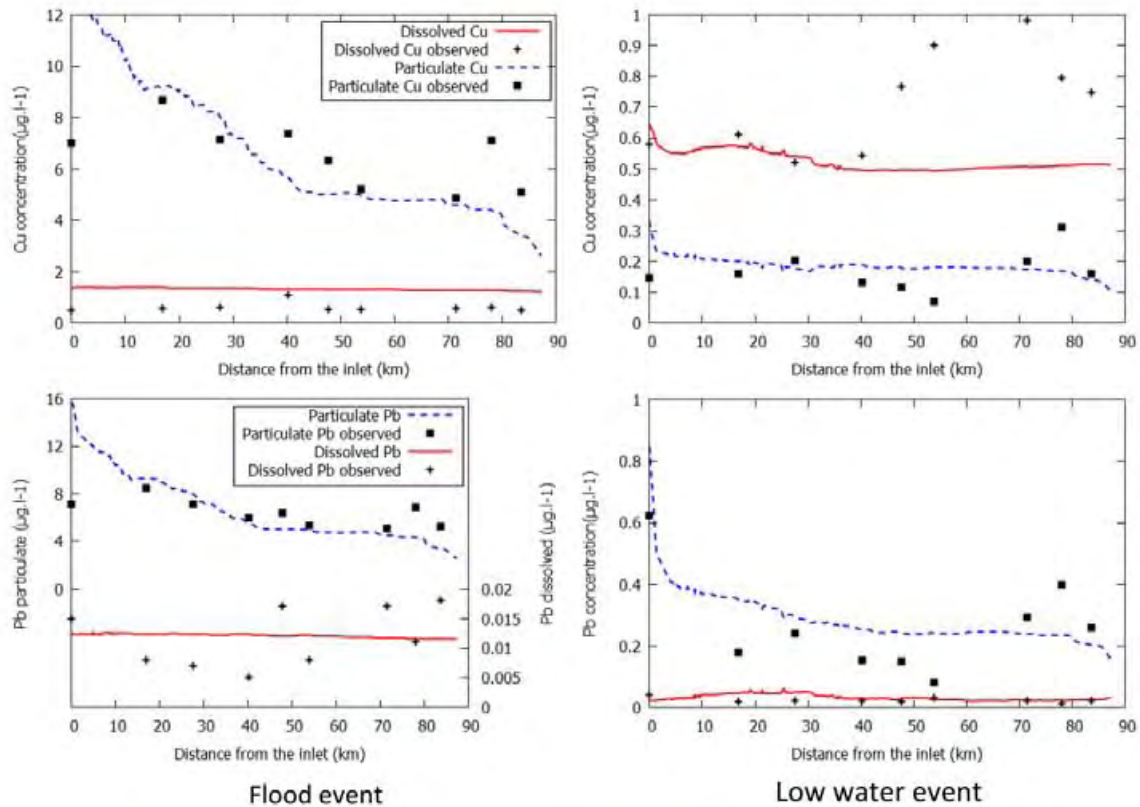


Figure 5: Profile of the TMs concentration along the river. The top figures refer to copper (Cu) while the bottom figures refer to lead (Pb). The profiles at the left are the simulations and observations made during the flood event ($800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) of the 18 of May 2005. The profiles at the right are the simulations and observations made during the low waters event ($80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) of the 10 of October 2005. The observations were made at Portet (at the inlet) and at the eight sampling stations (G1 to G8).

Figure 5 provides the longitudinal profile of the TMs during the two most contrasting conditions: the flood event and the low waters period. The profile of copper under flooding conditions followed the trend of the observations. The dissolved fraction was slightly overestimated, but was of the same magnitude as the observations. The profile of lead, in turn, suggests that most of the total concentration was carried by the particulate phase. In both cases, an important decrease in the concentration of the particulate fraction with respect to the distance from the inlet was simulated.

The low water profiles exhibit more spatial dynamics. The copper is carried mainly in the dissolved phase, leading to limited concentration variation in the most downstream section. Although they did not follow the trend of the observations, the simulated concentrations were coherent with the observed concentrations. Part of the excess observed copper comes from the tributaries. However, these tributaries did not contribute more than 10% of the total observed copper flux (Sánchez-Pérez et al., 2006). The profile of particulate lead during low waters still exhibits an important decrease in the first kilometers followed by smoother dynamics. The dissolved lead concentration is once again much lower than the particulate fraction, but is not negligible.

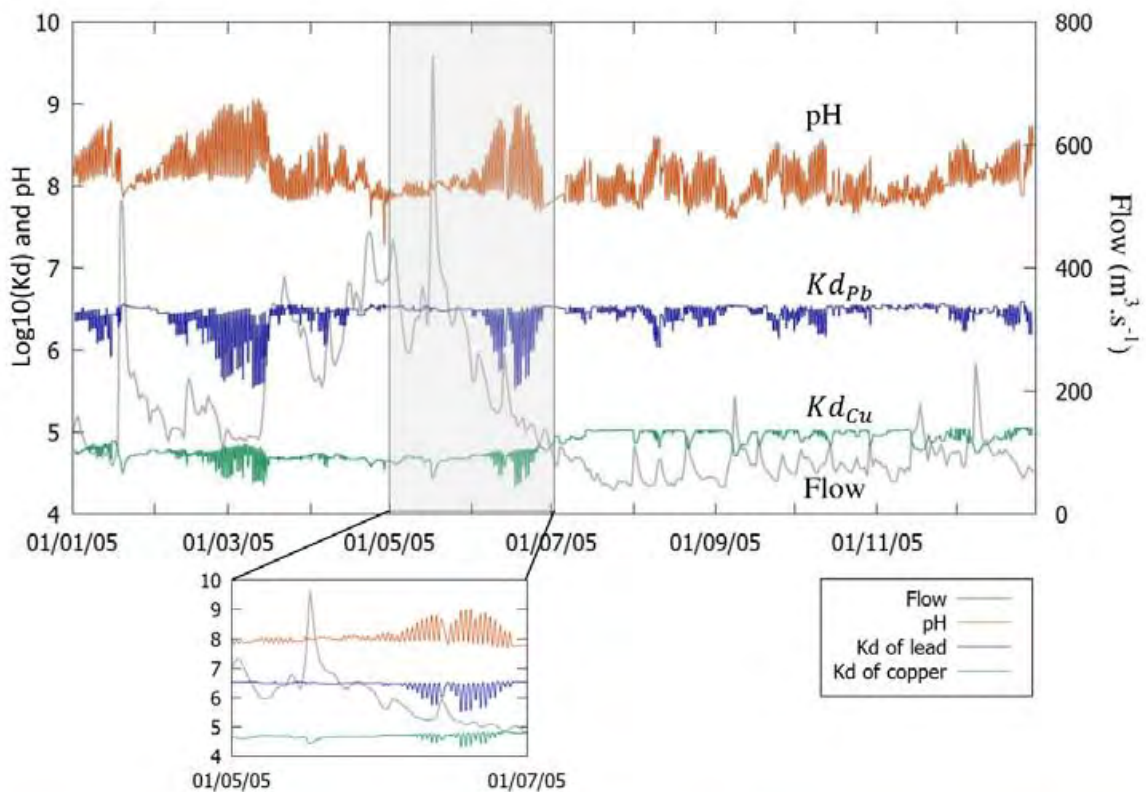


Figure 6: Variation of the simulated Kd of Cu (A) and Pb (B) under variable hydrological conditions during the year 2005. The Kd was calculated at the sampling point G5 (54 km after the inlet). The Kd is presented with the flow and the observed pH in the river. A zoom is provided over the flood of May and the following diurnal cycles.

Figure 6 shows the variation of the simulated Kd under varying hydrological conditions. Under the considered hypothesis, the simulated Kd of lead varied between 5.55 and 6.55. The Kd was stable during flood conditions, which tended to reduce the pH variability, and observed strong diurnal variation during most low waters periods.

The simulated Kd for copper varied between 4.34 and 5.03. It presented two behaviours: a strong diurnal cycle during two separate periods (March and June) and a variation inverse to the flow during the rest of the year.

The diurnal variation of both the lead and the copper showed an inverse correlation between the pH and the Kd.

3.3 Compared simulations of metal concentration in dissolved and particulate phases (Cu and Pb) using a fixed Kd model coupled to MOHID

The MOHID model was run with a fixed Kd (minimum and maximum values) to simulate the fate of copper and lead concentrations in the dissolved and particulate fractions for a given river station (G5, Figure 7).

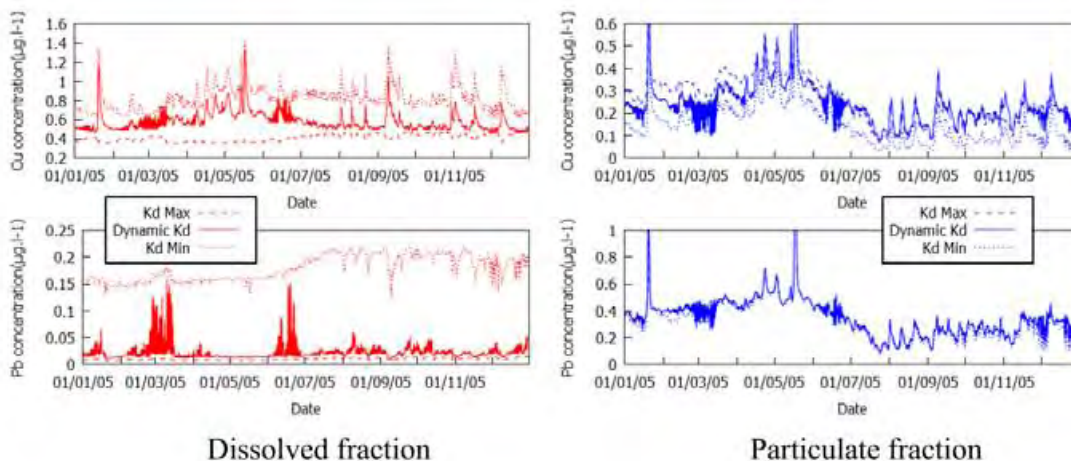


Figure 7: Comparison of simulated dissolved (left) and particulate concentrations (right) for Cu (up) and Pb (down) at the sampling point G5 of the dynamic MOHID – WHAM model with the constant Kd model of sorption. Two Kd have been used; the maximum and the minimum Kd observed during the sampling campaign (see Table 5). The figure does not show the maximal concentration of January and May floods as all three scenarios presented a mismatch of less than 5% during these two events.

A variation of 0.58 units for the Kd of the copper led to significant differences in predicted concentrations in both the dissolved and particulate fractions. For lead, the pattern was different since a Kd variation of 1.25 units meant an increase of more than 1000% of the dissolved fraction, while having limited impact on the particulate fraction. The MOHID – WHAM model simulated dissolved TMs are always between those predicted by the two fixed Kd scenarios, while the predicted particulate TMs can oscillate both above and under the fixed Kd scenarios.

3.4 Simulations of the accumulation of metal along the river continuum

The accumulated mass of TM per meter of river is presented in Figure 8 while the total accumulated mass of TM is presented in Table 7.

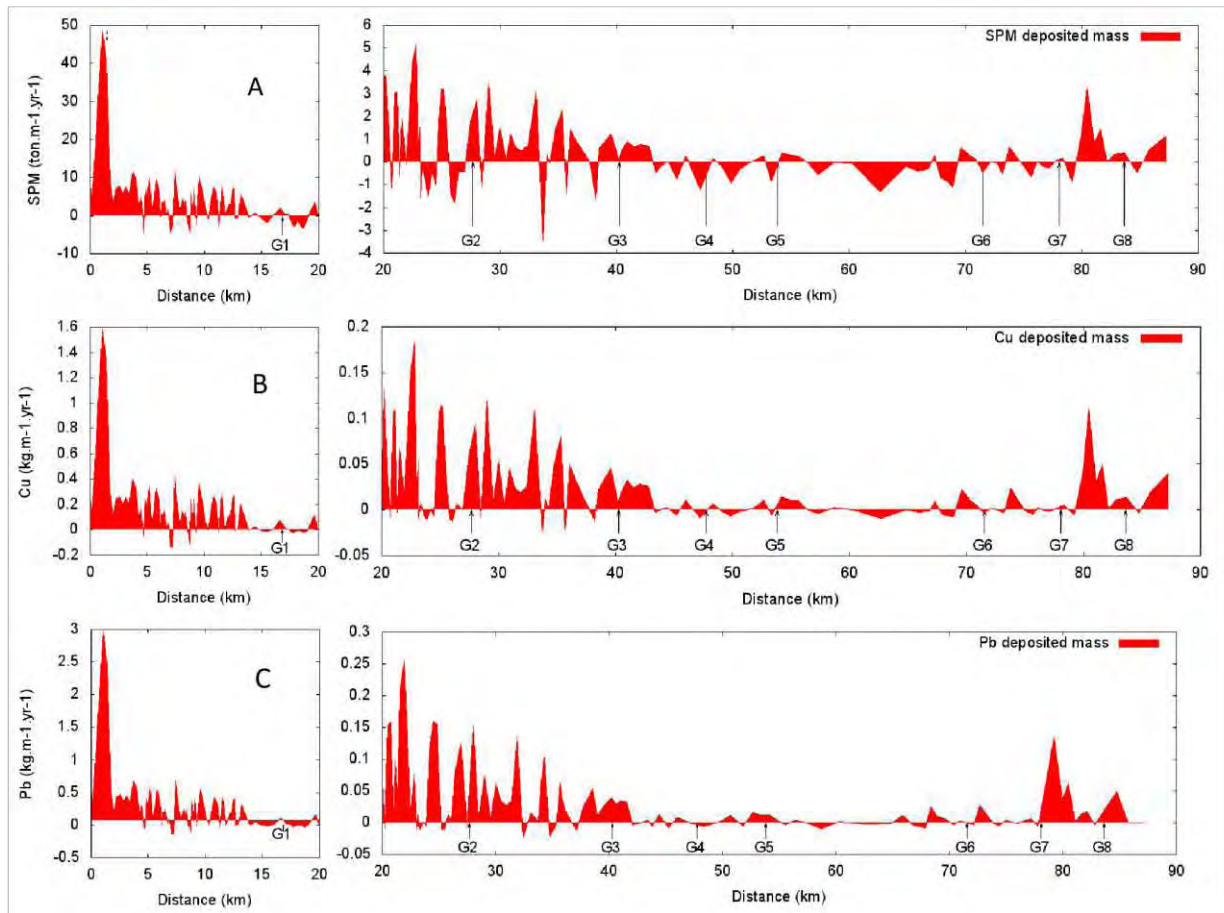


Figure 8: Accumulated (positive) or eroded (negative) mass of SPM (A), copper (B) and lead (C) along the river profile over the year 2005 according to the MOHID – WHAM model. The sampling points (from G1 to G8) are indicated. The river exits the city of Toulouse at sampling point G1, 3.7 km after the last hydraulic obstacle. The river crossing the city of Toulouse experienced high sedimentation rates. Therefore, the scale is different before and after the city.

The accumulated mass per meter of river allowed dividing the river in two sections: the crossing of Toulouse city from the inlet of the river down to kilometer 14, and the alluvial plain from kilometer 14 down to the outlet of the modeled river sector (km 87). With its numerous bridges and three dams, the city of Toulouse showed high accumulation zones compared to the rest of the studied sector. The alluvial plain could be divided into three additional sectors. The first one corresponded to kilometers 14 to 45, where high deposition rates occurred. The second was from kilometers 45 to 70, where the erosion processes and sedimentation were in balance, and the third from kilometer 70 to the outlet of the sector (km 87) and the start of the reservoir of Malause influence. The accumulation of copper followed the same pattern as the accumulation of lead, but the absolute fluxes were much lower, since copper exhibited a much larger dissolved fraction which did not sediment.

Table 7: Annual flux of SPM, Cu and Pb entering the river upstream of Toulouse and annual accumulated mass of each TM according to the three scenarios (MOHID – WHAM scenario, fixed Kd to the minimum observed value and to the maximum observed value). The SPM model was the same one for the three scenarios. The ratio of the accumulated mass divided by the annual flux is given within parentheses.

	Annual flux (kg.yr ⁻¹)	Total accumulated (kg.yr ⁻¹) (% of the annual flux)		
		MOHID – WHAM	Kd Min	Kd Max
SPM	1.61E+8	1.10E+8 (68%)		
Copper (Cu)	9230	4563 (49%)	3819 (41%)	5635 (61%)
Lead (Pb)	9779	7633 (83%)	6998 (76%)	7679 (83%)

Similar annual fluxes of lead and copper were provided as input to the model. However the mass of TM that accumulated on the riverbed depended on the scenario. The scenario of the MOHID – WHAM model suggested that 49% of copper and 78% of lead that enters the river would deposit within the river sector. In the case of copper, the accumulation corresponded roughly to the average of the two others scenarios (fixed Kd to a minimum and a maximum value), while the case of lead suggested that the total accumulated fluxes were similar in the three scenarios.

4 Discussion

4.1 Hydrodynamic model

The use of 1D hydraulic equations means that the water is fully homogenous within a finite volume element, has no lateral velocity and thus cannot represent the influence of the meanders. Furthermore, there is no coupling between the river and the groundwater apart from the conceptual transient storage zone of the OTIS equations. Nevertheless, the use of St-Venant equations allows computation of variable flow velocity and thus, variable shear stress with respect to the local slope of the river. In turn, this shear stress, computed with the help of hydraulic variables, drives the full erosion – sedimentation equations which account for the SPM concentration along the river. Therefore, the most important process affecting the transport of TMs is definitely the hydraulic description of the river.

The transport equations proved to be of lesser importance when calculating the annual flux of TMs. The transient storage model OTIS allows differentiation of the flow velocity and the transport velocity of suspended elements, the latter being slower (Bencala and Walters, 1983). It was also

successfully applied to tracer experiments simulating pollutant spill (Garneau et al., in press; Bencala and Walters, 1983; Runkel et al., 1999) but in absence of major disturbances (such as a spill), its influence was found to be negligible with respect to the other processes.

The erosion – sedimentation model based on the Partheniades (1965) equations allows the fine morphology of the river to be taken into account, and is more physically based than, for example, the Bagnold conceptual equations (1977) used in the SWAT model (Neitsch et al., 2009). The SWAT model also proposes erosion – sedimentation equations based on Partheniades equations and suggests separating the sediment into four size classes (gravel, sand, silt and clay). But, in the scope of TMs transport, only the two finest particle classes were chosen for consideration. Therefore, the two classes of particles included in the present model could be related to the silt and clay fractions.

4.2 Assessment of the modelling hypotheses

The coupled model MOHID – WHAM is driven by strong hypotheses. The most important in the scope of TM modelling is the actual TM concentration provided as input. In a complex watershed such as the one of the Garonne, the sources of TMs depend on the provenance of the water. Semhi (1996), for example, demonstrated that the chemical properties of the water coming from the different tributaries of the Garonne varied according to the geological composition of the sub-watersheds. The flow path of the water from rainfall to river also alters its chemical composition, as shown from stable isotopic studies (Siegel, 1983). Mixing between groundwater and runoff contributions to the river can be achieved by distributed hydrological modelling but was beyond the scope of this work. Therefore, estimating the initial water composition at the inlet of the study case is far from trivial. The hypotheses used were driven by field data and allowed a good estimation of the TM concentrations under most hydrological conditions. The concentrations of major ions were fixed to constant values throughout the year. Such an assumption has previously been used by Farley et al (2011) for similar modelling of trace metals in lakes. The carbonates, which are the main buffer in the Garonne River, show important concentrations (from 1 to 5 mmol.l⁻¹) (Probst and Bazerbachi, 1986; Semhi, 1996), but since their temporal variability is unknown, a fixed concentration was used.

The variation of the pH was recorded at the upstream of the study sector. Its variation between 7.2 and 9.2 is characteristic of a well buffered river, as already identified in many studies (Probst, 1983; Probst and Bazerbachi, 1986; Etchanchu, 1988; Semhi, 1996). A diel variation over more than one unit is characteristic of biological photosynthesis and respiration (Wright and Mills, 1967; Nimick et al., 2011) and according to Nimick et al. (2011), diel variations at pH between 8.0 and 9.0 exhibit the largest pH amplitude between day and night most likely due to a CaCO_{3(s)} – CO_{2(g)} buffer in the water.

During high waters, this diel variation is reduced by an increased turbidity and the detachment of biofilm which reduces photosynthesis (Uehlinger et al., 1996; Boulêtreau et al., 2006).

The POC concentration estimation was more important as many TMs are known to bind preferentially with organic material, and as the organic content is known to vary greatly with the hydrological conditions. Therefore, the use of an inverse function was deemed necessary. The relation between the fraction of POC and the SPM concentration is well known and has been observed on many rivers around the world (Meybeck, 1982; Ludwig et al., 1996). Therefore, the equation provided in Table 3 can be applied to most rivers, although the parameters should be recalibrated with respect to the river's watershed and dynamics (Boithias et al., 2014). The separation of the POC into humic and fulvic acids can be done with many different approaches. The approximation of a 50%-50% separation of the POC in humic and fulvic acids is suggested as the POC composition is usually unknown, although some studies did calibrate the concentration of "active" humic substances to improve the performances of the model (Dwane and Tipping, 1998; Tipping et al., 2003). In this work, though, the scarcity of data prevented the use of a calibration – validation procedure. Therefore, the default 50%-50% separation was used.

At the operating pH, the manganese oxide and the clays were predicted to play marginal roles in the transport of TMs. Therefore, their values could be fixed to their average concentration without significant impact on the global transport. The iron oxides, on the other hand, have been shown to be highly correlated to particulate lead (Lofts and Tipping, 2000). It was deemed reasonable to fix the iron oxide at the average concentration of iron, but providing a finer description of these oxides certainly would improve the fit between observations and simulation. Such finer description could include the colloidal iron oxides in the dissolved phase, as suggested by Lofts and Tipping (2000).

4.3 Application of the coupled model to the study case

The hydraulic model was constructed with the help of a simplified description of the morphology by including more than 200 profiles of the riverbed over the 87 km of the sector. However, the spacing between every profile ranged from 40 meters to 2.3 km. The scarce profile density between sampling points G5 and G6 can be seen on Figure 8. Therefore, some meanders and riffle – pool successions could not be accurately described in this section (Steiger et al., 2001). Since these hydraulic units are known to be an important sink for some nutrients (Bonvallet Garay et al., 2001) or to generate important water exchanges between the river and the groundwater (Peyrard et al., 2008), important attention should be given to a fine description of the riverbed through its cross-section profiles.

The OTIS model proved to add negligible information on the Garonne River. This effect is explained by the relatively short time influence of the transient storage with respect to the simulation time. It is likely that in some contexts, such as a dissolved pollutant spill, simulation of transient storage will allow for robust modelling at finer temporal and spatial scales. But in the actual context, it was not possible to detect its effect on the transport of TMs.

The SPM model is critical for a proper description of the TMs bound to the particulate phase. The parameterization of the SPM model provided optimal parameter sets similar to those presented in Garneau et al. (in press). The use of turbidity measurements to estimate the SPM concentration as input provided a consistent detailed input to the model. However, the contribution from the tributaries was neglected since they account for less than 2% of the flow and no SPM concentration data was available. However these contributions can, in the case of localised floods, be important (Oeurng et al., 2010). The detachment of epilithic biofilm is another known source of SPM which was not taken into account (Boulêtreau et al., 2006). These two processes are a possible explanation for the difference between the SPM modelled and observed. Nevertheless, the SPM model provided consistent representation of the SPM observations in various points of the river and was deemed sufficient for the TM modelling.

The simulation of copper and lead and their dissolved and particulate fractions in the Garonne River shows that the input hypotheses and the model are capable of representing the magnitude of the observations. Two main processes affect the concentrations and the different fractions of the lead and the copper: the hydrological conditions and the diurnal variation in the pH. The hydrological conditions were responsible for the highest concentrations of copper (dissolved and particulate) and for particulate lead. The dissolved lead was much more affected by the pH variation, with concentrations varying by up to 1000%. Because of its higher concentrations, the particulate fraction of the lead varied by less than 30% during the diurnal cycles. According to WHAM, carbonate complex formation with Pb and Cu is predicted to reduce Kds when the pH goes up to 9.0. This effect is in opposition to diurnal cycles usually observed (Nimick et al., 2011) and TMs and additional observations should be sought on the study case to confirm this simulation result. However, contrary of the works of Nimick et al. (2011), the Garonne River does not experience important metal contamination.

Although some modelling studies have simulated TM transport for a specific hydrological event or over a few days (Ji et al., 2002; Lindenschmidt et al., 2006), these simulations represent the first attempt to simulate the fate of TMs under contrasting hydrology and morphology based on physical and chemical models in a large river.

The variation of the K_d through the year is explained by two processes: the variation of POC concentrations with respect to the SPM concentrations, and the daily variation of the pH. The first process is highlighted in the case of the copper during the high waters period of May 2005, where the SPM concentrations are high and the daily variation of the pH is low, and during the summer low waters (August to October) where the SPM concentrations are minimal. These low SPM concentrations lead to a maximal POC fraction of 24% (see Table 3) and the K_d was controlled by the ratio $(\%POC \text{ in } SPM)/DOC$ since copper binds mostly on the organic carbon. The model WHAM predicts, however, that lead binds mostly to iron and manganese oxides. Therefore, the POC effect was not visible on the K_d of lead. Winter low water conditions differ from the summer ones. The river flow and biomass production are higher (Boulêtreau et al., 2006). Under these conditions, the proposed model suggests a much larger diurnal variation in K_d due to the diel variation of the pH and larger SPM concentrations. These results suggest an important variation in the sub-daily concentration of the dissolved and particulate phases that have been observed in some studies (Brick and Moore, 1996; Nimick et al., 2003, 2011; Kimball and Runkel, 2009; Tercier-Waeber et al., 2009). Brick and Moore (1996) reported increases in dissolved TMs concentrations (two to three times higher than daytime concentrations) at night in waters of similar pH and major ion concentrations, showing high concentrations of TMs. However, the modelling hypotheses must be borne in mind, as the major ions, the carbonates, the DOC and the metal oxides were kept constant throughout the simulation. These hypotheses led the WHAM model to predict desorption of both copper and lead with pH increases, as the formation of carbonate complexes increased. This effect is opposite to that seen by Brick and Moore (1996), however Tercier-Waeber et al. (2009) emphasized the importance of the complex chemistry of natural waters for explaining irregular diurnal cycles of dissolved trace metal concentration (Pb, Cu and Cd). Nevertheless, since the sub-daily behaviour of metals and trace metals was not characterized in the Garonne River, the simulation remains the best approximation available.

The “particle concentration effect”, described in numerous studies (Di Toro et al., 1986; Honeyman and Santschi, 1988; Guéguen and Dominik, 2003), is the reduced capacity of SPM to bind to TMs as the concentration of SPM rises. The coupled model presented represents this particle effect by the separation of the SPM into different fractions, thus modifying the chemical properties of the system. It is also possible to adjust the colloidal concentrations of DOC, metal oxides and major ions, as proposed by Tipping et al. (1998). The K_d perturbed by the SPM characterization can be observed in the case of the copper during the flood events. Since the copper binds mostly to organic matter, an increase in SPM results in a decrease of the POC fraction in the SPM and a decrease in the K_d . The simulated lead does not exhibit a particle effect, but once again, this can be related to the modelling

hypotheses. The lead binds mostly on iron and manganese oxides. Since their concentrations and the concentrations of competing major ions are kept constant, the equilibrium of dissolved and particulate lead is not affected through the simulation.

4.4 Comparison between the dynamic Kd and the fixed Kd simulation

The comparison of the fixed Kd simulation to the dynamic Kd (see Figure 7) allows assessment of the importance of the chemical model. At first, the dynamic Kd predicts a very dynamic behaviour of the dissolved phase of both TMs while the particulate phase is much more stable. The dynamic Kd scenario also allows the importance of the hydrology to be highlighted. In the case of copper, the fixed Kd scenarios suggested that the concentration in the dissolved phase remained more or less constant, with a noticeable dilution during the flood. The dynamic Kd scenario rather suggested that the dissolved copper would progressively move from the maximal Kd scenario to the minimal Kd scenario over a two months period. Since that period includes the highest fluxes of copper (important flows and SPM concentrations), the dynamics of the Kd plays an important role on the total mass balance of TMs.

The main advantage of a fixed Kd model is its simplicity. However, these simplifications in simulation force the modeller to stick to very constant conditions or very short (with respect to hydrology) time windows. The works of Ji et al. (2002) are in this case: they modelled the behaviour of trace metals over a flood. However, as shown by Figure 7, the fixed Kd model is not robust, as it cannot reliably be used to forecast TMs in conditions different from those used for its calibration.

The definition of the ratio of the particulate – dissolved fraction is also of prime importance. For example, Johansson et al. (2001) suggest using the particulate fraction (PF), i.e. the ratio of the particulate to the total concentration of TM with all concentrations in kg.l^{-1} instead of the Kd. If this choice can be justified in lakes where the SPM concentrations are low and do not vary significantly, SPM concentrations in rivers can increase by many orders of magnitude according to the hydrological conditions. The PF in these conditions would simulate a dissolved concentration of TM linearly dependent on the particulate concentration which, according to Figure 3 and Figure 4, is definitely not the case.

The choice of a fixed or variable Kd can therefore determine which control parameters will be highlighted. If the objective of a study is to assess the mass-balance of a TM over a river, a careful choice of fixed Kd will return a good approximation of reality, especially for highly particulate TMs such as lead. In the other hand, if a finer description of TM dynamics is desired, processes such as diurnal pH variation proved to be of great importance in some hydrological conditions and the

variation of the K_d significantly altered the concentration of both the dissolved and particulate fractions of TMs.

4.5 Spatial accumulation of TM and influence of the hydromorphology

Modelling the spatial accumulation of TM allows quantification of the importance of different zones of the river. In fact, Figure 8 suggests that the segment of the river passing through the city of Toulouse acts as the most important sink for TMs. Predicted sediment accumulation compares favourably with previous estimates of accumulation (Steiger et al., 2001; Steiger and Gurnell, 2003) that reached up to 160 kg.m^{-2} of sediment in the alluvial plain of the Garonne River during the flood of October 1992 (Q_{max} of $2620 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Considering an average riverbed width of 75 meters between Portet and Toulouse (the region which exhibits the largest sedimentation rates), such flood would lead to an accumulation of sediment up to 12 ton.m^{-1} . This last number is higher than the modelled accumulations (up to 5 ton.m^{-1}), but the floods studied by Steiger and Gurnell (2003) were significantly larger than the largest flood simulated in these works (Q_{max} of $800 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ in May 2005).

The maximal accumulation of SPM and TMs is observed in a sector affected by a weir, which generates deep waters (S.M.E.P.A.G., 1989) and thus an important sedimentation zone. The sedimentation rates in this sector are in the range of those in American reservoirs (Callender and Metre, 1997).

The model is therefore capable of predicting both the accumulation and the erosion of TMs in the sediment.

4.6 Most influential parameters and perspectives

The most important parameters determining the fate of TMs will depend on the TM studied. Therefore, a TM possessing a large particulate fraction will be much affected by the erosion and deposition processes. The model of the case study suggests that 78% of the lead entering the river will accumulate on the riverbed. This result depends directly on the hydraulic parameter (Manning coefficient) and deposition parameters (critical shear stress for deposition and falling velocity), thus giving them a capital importance. Furthermore, the presence of hydraulic obstacles such as dams or weirs emphasized the accumulation of lead in short sectors. Therefore, the description of the hydromorphology is a very important parameter.

The coupled MOHID – WHAM model is a first attempt to couple a physical-based model to a chemical-based model. Therefore, some limitations are still present. Among them, the large amount of inputs required to feed the chemical model lead to important simplifications as seen in the input hypotheses. Therefore, some inputs should be investigated with care, considering their important

influence on the binding of TMs over SPM. For copper, the most important inputs were the DOC, the POC and the pH. The carbonates concentrations were also found to be of importance as their complex formation with TMs increased with an increasing pH. Lead was found to be very dependent on the iron and manganese oxide concentrations as they are the most important binding phases. The pH also influences significantly the concentration of the dissolved phase and, similarly to the copper, the carbonates complex formation explains the dynamic of the K_d with respect to the pH.

The diurnal cycle of the pH also suggests that sub-daily processes might alter significantly the state of the TMs in the rivers.

Among the additional information provided by the dynamic K_d model is the possibility to separate further the dissolved fraction into its colloidal fraction and its truly dissolved fraction. This additional separation was of interest in many studies (Guéguen and Dominik, 2003; Nimick et al., 2003; Kimball and Runkel, 2009). And although this separation does not affect the path of TMs since they are considered to stay in the water column, the WHAM model computes these fractions natively by calculating the full speciation of the TMs and by explicitly considering the colloidal concentrations of organic matter and metal oxides. This information has been used in different water quality and ecotoxicology studies with success (Gandois et al., 2010; Farley et al., 2011; Balistrieri and Mebane, 2014).

5 Conclusion

The coupled model MOHID – WHAM has been developed as a mechanistic model capable of simulating the hydrodynamics of a large river, and SPM and trace metals behaviour associated with the transport of the inner material in the river channel, according to the water chemical composition.

The model showed its ability to be applied to a large, morphologically complex river under contrasting hydrological conditions, improving the understanding of TM dynamics and highlighting key controlling parameters. The dynamics of a TM such as the copper, which undergoes complex sorption – desorption, was highly influenced by the dynamic variation of the partition coefficient between particulate and dissolved fractions. The dynamics of lead, in turn, were much more influenced by its particulate fraction. However, its dissolved fraction showed large variations when diurnal cycles of the pH were stronger, highlighting the potential importance of this process. Considering the implication of TMs in ecotoxicology, the model could suggest new sampling strategies based on this diurnal cycle to assess their contamination.

The coupled model also suggested that a significant fraction of the TMs entering the river would sediment in the riverbed before reaching the outlet of the modelled sector. The description of the complex hydromorphology allowed identifying zones of important sedimentation and zones of erosion, thus allowing assessment of the potential contamination of the sediment. The case of lead showed that the large diurnal variation did not generate large variation in total fluxes to the sediment. In the case of copper, it was shown that using a dynamic K_d led to a very different accumulation pattern compared to the fixed K_d alternatives tested, highlighting the importance of a proper description of the water chemistry.

Being a physically and chemically mechanistic model, the coupled MOHID – WHAM model requires extensive databases and a large number of parameters. The sensitivity of these parameters still requires to be analysed in order to extract dominant parameters and processes. But in its current form, the model offers numerous potential applications, from mass-balance of TMs to pollution transfer scenarios.

6 Acknowledgments

These works were funded by the French Ministry for Higher Education and Research and the project ANR ADAPTEAU / ANR-11-CEPL-008. Travel expenses were funded by the Paul Sabatier University through the ATUPS program. Most of the data were collected in the scope of the project GIS Ecobag, including an important participation of Dominic Aubert.

7 References

- Allen, P.M., Arnold, J., Jakubowski, E., 1999. Prediction of stream channel erosion potential. *Environ. Eng. Geosci.* 5, 339–351.
- Allison, J.D., Allison, T.D., 2005. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste (No. EPA/600/R-05/074). U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, US.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual.
- Almås, Å.R., Lofts, S., Mulder, J., Tipping, E., 2007. Solubility of major cations and Cu, Zn and Cd in soil extracts of some contaminated agricultural soils near a zinc smelter in Norway: modelling with a multisurface extension of WHAM. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 1074–1086.
- Ambrose, R.B., Wool, T.A., Martin, J.L., 1993. The Water Quality Simulation Program, WASP5: Model Theory, User's Manual and Programmer's Guide. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, US.
- Aubert, D., Probst, J.-L., Probst, A., submitted. Influence of hydrological conditions on trace metal behaviour and dissolved/particulate partitioning in the upper Garonne and Ariège rivers (SW, France). *J. Hydrol.*
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2004. Cadmium transport in the Lot–Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation. *Sci. Total Environ.* 319, 197–213.

- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.* 19, 769–786.
- Bagnold, R.A., 1977. Bed load transport by natural rivers. *Water Resour. Res.* 13, 303.
- Balistrieri, L.S., Mebane, C.A., 2014. Predicting the toxicity of metal mixtures. *Sci. Total Environ.* 466–467, 788–799.
- Bencala, K.E., Walters, R.A., 1983. Simulation of solute transport in a mountain pool-and-riffle stream: A transient storage model. *Water Resour. Res.* 19, 718.
- Bianchi, T.S., Wysocki, L.A., Stewart, M., Filley, T.R., McKee, B.A., 2007. Temporal variability in terrestrially-derived sources of particulate organic carbon in the lower Mississippi River and its upper tributaries. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4425–4437.
- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J.-L., Sánchez Pérez, J.M., 2014. New insight into pesticide partition coefficient K_d for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 99, 134–142.
- Bonvallet Garay, S., Sauvage, S., Vervier, P., 2001. Hydromorphological control of phosphorus in a large free-flowing gravel bed river: the Garonne River (France). *Regul. Rivers Res. Manag.* 17, 461–472.
- Bottacin-Busolin, A., Marion, A., Musner, T., Tregnaghi, M., Zaramella, M., 2011. Evidence of distinct contaminant transport patterns in rivers using tracer tests and a multiple domain retention model. *Adv. Water Resour.* 34, 737–746.
- Boulêtreau, S., Garabetian, F., Sauvage, S., Sánchez Pérez, J.-M., 2006. Assessing the importance of a self-generated detachment process in river biofilm models. *Freshw. Biol.* 51, 901–912.
- Van Breukelen, B.M., Röling, W.F.M., Groen, J., Griffioen, J., van Verseveld, H.W., 2003. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.* 65, 245–268.
- Brick, C.M., Moore, J.N., 1996. Diel variation of trace metals in the Upper Clark Fork river, Montana. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1953–1960.
- Brunel, C., Munoz, M., Probst, A., 2003. Remobilisation of Zn and Pb in a mountain stream contaminated by mining wastes during a moderate flood event (Ariège, France). *J. Phys. IV Proc.* 107, 233–236.
- Callender, E., Metre, P.C.V., 1997. Environmental policy analysis, peer reviewed: reservoir sediment cores show U.S. lead declines. *Environ. Sci. Technol.* 31, 424A–428A.
- Cao, J., Xue, H., Sigg, L., 2006. Effects of pH and Ca competition on complexation of cadmium by fulvic acids and by natural organic ligands from a river and a lake. *Aquat. Geochem.* 12, 375–387.
- Caruso, B.S., 2004. Modeling metals transport and sediment/water interactions in a mining impacted mountain stream. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 40, 1603–1615.
- Caruso, B.S., Cox, T.J., Runkel, R.L., Velleux, M.L., Bencala, K.E., Nordstrom, D.K., Julien, P.Y., Butler, B.A., Alpers, C.N., Marion, A., Smith, K.S., 2008. Metals fate and transport modelling in streams and watersheds: state of the science and USEPA workshop review. *Hydrol. Process.* 22, 4011–4021.
- Chapman, B., Jones, D., Jung, R., 1983. Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1957–1973.
- Christensen, J.B., Christensen, T.H., 2000. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. *Water Res.* 34, 3743–3754.
- Coyne, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Appl. Geochem.* 22, 821–836.
- Dai, M.-H., Martin, J.-M., 1995. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 131, 127–141.

- Davide, V., Pardos, M., Diserens, J., Ugazio, G., Thomas, R., Dominik, J., 2003. Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Res.* 37, 2847–2864.
- Drever, J.I., 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments* - 3rd ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Dwane, G.C., Tipping, E., 1998. Testing a humic speciation model by titration of copper-amended natural waters. *Environ. Int.* 24, 609–616.
- E.A.T.C, SETUDE, 2008. *Etude de la propagation d'une nappe de pollution sur la Garonne*. Syndicat Mixte d'Etude et d'Aménagement de la Garonne.
- Etchanchu, D., 1988. *Géochimie des eaux du bassin de la Garonne : transferts de matières dissoutes et particulaires vers l'Océan Atlantique*. Toulouse 3.
- Farley, K.J., Carbonaro, R.F., Fanelli, C.J., Costanzo, R., Rader, K.J., Di Toro, D.M., 2011. TICKET-UWM: A coupled kinetic, equilibrium, and transport screening model for metals in lakes. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1278–1287.
- Farley, K.J., Rader, K.J., Miller, B.E., 2008. Tableau input coupled kinetic equilibrium transport (TICKET) model. *Environ. Sci. Technol.* 42, 838–844.
- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., Probst, A., 2010. Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: Speciation in throughfall. *Atmos. Environ.* 44, 824–833.
- Garay, S., Sauvage, S., Vervier, P., 2001. Hydromorphological control of phosphorus in a large free-flowing gravel bed river: The Garonne River (France). *Regul. RIVERS-Res. Manag.* 17, 461–472.
- Garneau, C., Sauvage, S., Probst, A., Sánchez Pérez, J.-M., in press. Modelling of trace metal transfer in a large river under different hydrological conditions (the Garonne River in southwest France). *Ecol. Model.*
- Graba, M., Kettab, A., Sauvage, S., Sánchez Pérez, J.M., 2012. On modeling chronic detachment of periphyton in artificial rough, open channel flow. *Desalination Water Treat.* 41, 79–87.
- 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). *Appl. Geochem.* 18, 457–470.
- Hatten, J.A., Goñi, M.A., Wheatcroft, R.A., 2012. Chemical characteristics of particulate organic matter from a small, mountainous river system in the Oregon Coast Range, USA. *Biogeochemistry* 107, 43–66.
- Hedges, J.I., Clark, W.A., Quay, P.D., Richey, J.E., Devol, A.H., Santos, U. de M., 1986. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* 31, 717–738.
- Hindmarsh, A.C., Brown, P.N., Grant, K.E., Lee, S.L., Serban, R., Shumaker, D.E., Woodward, C.S., 2005. SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers. *ACM Trans Math Softw* 31, 363–396.
- Honeyman, B.D., Santschi, P.H., 1988. Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 22, 862–871.
- Ji, Z.-G., Hamrick, J.H., Pagenkopf, J., 2002. Sediment and metals modeling in shallow river. *J. Environ. Eng.* 128, 105–119.
- Johansson, H., Lindström, M., Håkanson, L., 2001. On the modelling of the particulate and dissolved fractions of substances in aquatic ecosystems — sedimentological and ecological interactions. *Ecol. Model.* 137, 225–240.
- Kimball, B.A., Runkel, R.L., 2009. Spatially detailed quantification of metal loading for decision making: metal mass loading to American Fork and Mary Ellen Gulch, Utah. *Mine Water Environ.* 28, 274–290.
- Leleyter, L., Probst, J.-L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 73, 109–128.
- Lindenschmidt, K., 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 Qual. Res. J. Can.* 41, 24–36.

- Loeppert, R.H., Schwab, A.P., Goldberg, S., Santore, R.C., Driscoll, C.T., 1995. The CHESSE Model for Calculating Chemical Equilibria in Soils and Solutions, in: SSSA Special Publication. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy.
- Lofts, S., Tipping, E., 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2609–2625.
- Lofts, S., Tipping, E., 2000. Solid-solution metal partitioning in the Humber rivers: application of WHAM and SCAMP. *Sci. Total Environ.* 251-252, 381–399.
- Ludwig, J.A., Wilcox, B.P., Breshears, D.D., Tongway, D.J., Imeson, A.C., 2005. Vegetation patches and runoff-erosion as interacting ecohydrological processes in semiarid landscapes. *Ecology* 86, 288–297.
- Ludwig, W., Probst, J.-L., Kempe, S., 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Glob. Biogeochem. Cycles* 10, 23–41.
- Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am J Sci* 282, 401–450.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., 2009. Soil and Water Assessment Tool - Theoretical Documentation. Texas A&M University, USA, Agricultural Research Service and Blackland Research Centre, Texas, USA.
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Cleasby, T.E., Madison, J.P., Skaar, D., Brick, C.M., 2003. Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes. *Water Resour. Res.* 39, 1247.
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Parker, S.R., 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review. *Chem. Geol.* 283, 3–17.
- Nordstrom, D.K., 2011. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Appl. Geochem.* 26, 1777–1791.
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2010. Dynamics of suspended sediment transport and yield in a large agricultural catchment, southwest France. *Earth Surf. Process. Landf.* 35, 1289–1301.
- Oliver, M.A., 1997. Soil and human health: a review. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 573–592.
- Pardé, M., 1935. Le régime de la Garonne. *Rev. Géographie Pyrén. Sud-Ouest* 6, 105–262.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations (No. Water-Resources Investigations Report 99-4259). Denver, Co.
- Partheniades, E., 1965. Erosion and deposition of cohesive soils. *J. Hydraul. Eng. Div. ACSE* 91 105–139.
- Periáñez, R., 2004. The dispersion of ¹³⁷Cs and ^{239,240}Pu in the Rhone River plume: a numerical model. *J. Environ. Radioact.* 77, 301–324.
- Peyrard, D., Sauvage, S., Vervier, P., Sánchez Pérez, J.M., Quintard, M., 2008. A coupled vertically integrated model to describe lateral exchanges between surface and subsurface in large alluvial floodplains with a fully penetrating river. *Hydrol. Process.* 22, 4257–4273.
- Probst, A., Hernandez, L., Probst, J.L., 2003. Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. *J. Phys. IV Proc.* 107, 1103–1106.
- Probst, J.-L., 1983. Hydrologie de la Garonne, modèle de mélanges, bilan de l'érosion, exportation des phosphates et des nitrates (phd thesis (in French)).
- Probst, J.-L., 1990. Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années.
- Probst, J.-L., Bazerbachi, A., 1986. Transport en solution et en suspension par la Garonne supérieure. *Sci. Géologiques Bull.* 39, 79–98.
- Roussiez, V., Probst, A., Probst, J.-L., 2013. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *J. Hydrol.* 499, 71–81.
- Runkel, R.L., Bencala, K.E., Kimball, B.A., 1999. Modeling solute transport and geochemistry in streams and rivers using OTIS and OTEQ. Presented at the U.S. Geological Survey Toxic

- Substances Hydrology Program: Proceedings of The Technical Meeting, D. W. Morganwalp and H. T. Buxton, Charleston SC, pp. 120–127.
- Salvarredy-Aranguren, M.M., Probst, A., Roulet, M., Isaure, M.-P., 2008. Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Appl. Geochem.* 23, 1299–1324.
- Sánchez-Pérez, J.-M., Probst, A., Gerino, M., Sauvage, S., Aubert, D., Devault, D., Tackx, M., Boulêtreau, S., Dalger, D., Delmas, F., Dubernet, J.F., Durbe, G., Henry, M., Julien, F., Lim, P., Merlina, G., Mamoudou, M., Pinelli, E., Probst, J.-L., Vervier, P., 2006. Fluvial transport and transformation of heavy metals, pesticides and biogenic elements in the Garonne river continuum system. Presented at the Man and River System II, Interactions among Rivers, their Watershed and the Sociosystem, Paris, France, pp. 49–51.
- Sauvage, S., Teissier, S., Vervier, P., Améziane, T., Garabétian, F., Delmas, F., Caussade, B., 2003. A numerical tool to integrate biophysical diversity of a large regulated river: hydrobiogeochemical bases. The case of the Garonne River (France). *River Res. Appl.* 19, 181–198.
- Semhi, K., 1996. Erosion et transferts de matières sur le bassin versant de la Garonne. Influence de la sécheresse.
- Shi, Z., Allen, H.E., Di Toro, D.M., Lee, S.-Z., Flores Meza, D.M., Lofts, S., 2007. Predicting cadmium adsorption on soils using WHAM VI. *Chemosphere* 69, 605–612.
- Siegel, D.I., 1983. Isotope studies of hydrologic processes. *Eos Trans. Am. Geophys. Union* 64, 430.
- S.M.E.P.A.G., 1989. Atlas hydraulique de la Garonne: du Pont du Roy au Bec d'Ambès, (Schéma de protection contre les eaux de la Garonne ; 2). Syndicat mixte d'étude et de programmation pour l'aménagement de la Garonne, Toulouse, France.
- Steiger, J., Corenblit, D., Vervier, P., Tesseyre, D., 2001. Etude de la dynamique fluviale de la Garonne Toulousaine. Centre d'écologie des systèmes aquatiques continentaux - CESAC, Toulouse, France.
- Steiger, J., Gurnell, A.M., 2003. Spatial hydrogeomorphological influences on sediment and nutrient deposition in riparian zones: observations from the Garonne River, France. *Geomorphology* 49, 1–23.
- Stigter, T.Y., van Ooijen, S.P.J., Post, V.E.A., Appelo, C.A.J., Carvalho Dill, A.M.M., 1998. A hydrogeological and hydrochemical explanation of the groundwater composition under irrigated land in a Mediterranean environment, Algarve, Portugal. *J. Hydrol.* 208, 262–279.
- Teissier, S., Sauvage, S., Vervier, P., Garabétian, F., Sánchez-Pérez, J.-M., 2008. A mass-balance approach to estimate in-stream processes in a large river. *Hydrol. Process.* 22, 420–428.
- Tercier-Waeber, M.-L., Hezard, T., Masson, M., Schäfer, J., 2009. In Situ Monitoring of the Diurnal Cycling of Dynamic Metal Species in a Stream under Contrasting Photobenthic Biofilm Activity and Hydrological Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7237–7244.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Thorstenson, D.C., Parkhurst, D.L., 2002. Calculation of individual isotope equilibrium constants for implementation in geochemical models (No. 02-4172), U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations. Denver Co.
- Tipping, E., 1994. WHAMC—A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.* 20, 973–1023.
- Tipping, E., Lofts, S., Sonke, J.E., 2011. Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* 8, 225.
- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., 2003. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environ. Pollut.* 125, 213–225.
- Tipping, E., Lofts, S., Lawlor, 1998. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *Sci. Total Environ.* 210-211, 63–77.

- Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R., Santore, R.C., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2383–2396.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Kirchgraber, P.R., O’Byrne, A.L., Pasquale, L.R., Piccirilli, D.C., 1986. Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy-metal sorption. *Environ. Sci. Technol.* 20, 55–61.
- Trancoso, A.R., Braunschweig, F., Chambel Leitão, P., Obermann, M., Neves, R., 2009. An advanced modelling tool for simulating complex river systems. *Sci. Total Environ.* 407, 3004–3016.
- Uehlinger, U., Bühner, H., Reichert, P., 1996. Periphyton dynamics in a floodprone prealpine river: evaluation of significant processes by modelling. *Freshw. Biol.* 36, 249–263.
- Veyssy, E., Colas, C., Etcheber, H., Maneux, E., Probst, J.-L., 1996. Transports fluviaux de Carbone Organique par la Garonne à l’entrée de l’estuaire de la Gironde. *Sci. Géologiques Bull.* 49, 127–153.
- Weng, L., Temminghoff, E.J.M., Lofts, S., Tipping, E., Van Riemsdijk, W.H., 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4804–4810.
- Wright, J.C., Mills, I.K., 1967. Productivity studies on the Madison River, Yellowstone National Park. *Limnol. Oceanogr.* 12, 568–577.

8 Annex

8.1 The WHAM implementation

This section reviews the main properties of WHAM and the numerical solutions proposed to solve it.

The WHAM model includes three sub-models to simulate three SPM constituents:

- The Humic Ion-Binding Model VII (M7) for humic acids and fulvic acids
- A surface complexation model (SCM) for iron, manganese, aluminium oxides
- A cation exchange model for clay minerals

Two processes allow cations to be retained by the SPM. The first one is through binding of cation to discrete binding sites over the organic matter (humic and fulvic acids) and metal oxides. The second process considers that at equilibrium, the phase can still be charged. A diffuse layer is then computed in which counterions accumulate based on Donnan equilibrium. This diffuse layer is present around all three types of phases (organic matter, metal oxides and clay minerals).

The WHAM was represented as a set of implicit algebraic equations (equation 19).

$$0 = F(x, y, \theta) \quad 19$$

Where:

- F are the state equations

- x are the state variables of the model
- y are the input variables
- θ are the parameters.

The state variables were:

- For the whole solution
 - The free ionic concentration of each ion in solution
 - The ionic strength
 - The total volume of the diffuse layer
- For M7 and the SCM
 - The free binding sites concentration
 - The surface charge of the phase
- For the M7, the SCM and the clay model
 - The ratio of counterions in the diffuse layer versus ions in the true solution

The state functions are closely related to the state variables and were chosen such as their value at equilibrium is null:

- For the whole solution
 - The mass balance of each ion in solution
 - The difference between the estimated and the calculated ionic strength
 - The difference between the estimated and the calculated volume of the diffuse layer
- For M7 and the SCM
 - The mass balance of each binding site
 - The difference between the estimated and the calculated global charge of the phase
- For M7, the SCM and the clay model
 - The residual charge in the diffuse layer

The mass balance was defined as the difference between the input total concentration and the sum of each complex of the ion or binding site. Therefore, at equilibrium, the mass balance is zero.

In short, WHAM required 3 global state variables, 52 state variables per M7 instance, 5 state variables per SCM instance, 1 state variable per clay model instance and n state variables for the n chemical species for which mass-balance was required. Therefore, a model of trace metal which includes eight major ions, two M7 instances for humic and fulvic acids sorption, two SCM instances for adsorption on iron and manganese oxides and one clay model instance, requires the simultaneous solution of 122 state equations.

The input variables were:

- The total concentration of the ions
- The chemical state of the solution (pH, temperature, pCO₂)
- The concentration of each phase of the three submodels (M7, SCM and the clay model)

Finally, the submodels of WHAM require a large number of parameters

- M7: 10 parameters plus 2 per ion in solution
- SCM: 12 parameter plus one per ion in solution
- clay model: 1 parameter for cationic exchange capacity (CEC)

However, default parameterizations were proposed by Tipping et al. (2011) for M7, and Lofts and Tipping (1998) for the SCM, based on calibration and validation over a large number of datasets. The only exception was the CEC, which depended on the clay characteristics. In the scope of these works, we chose to use the default parameters proposed by Tipping et al. (2011) and Lofts and Tipping (1998),(2011) as they were calibrated over >300 datasets.

8.1.1 Numerical solution

The numerical solution of WHAM must be robust under a wide variation in the inputs. The robustness of the solution was ensured by the implementation of two solving techniques. The first one relayed on the numerical library KINSOL from the SUNDIALS library (Hindmarsh et al., 2005) which implements approximated Newton-Raphson solving strategies adapted to large systems of equations. However, as the Newton-Raphson method is known to be prone to failure when the initial estimate of the solution is far from the true solution, a second slower method was implemented to insure convergence even when the initial estimates were far from the solution. This second method is based on continued fractions (Tipping, 1994). It considers every state variable independently and proposes a new estimate of the solution based on the nature of the state variable. The free ions and binding sites concentrations were updated based on equation 20.

$$x_{estimate_{i+1}} = x_{estimate_i} \times \frac{X_{obs}}{X_{calc}} \quad 20$$

Where:

- $x_{estimate_i}$ is the actual estimate of the free ion concentration
- $x_{estimate_{i+1}}$ is the next estimate of the free ion concentration
- X_{obs} is the total ion concentration observed
- X_{calc} is the total ion concentration calculated by WHAM

In the scope of chemical equilibrium problem, equation 20 will converge asymptotically to the solution almost independently of the initial estimate. However, the convergence being asymptotic, a large number of iterations could be necessary. Nevertheless, the continued fraction algorithm proved to be efficient on chemical models (Tipping, 1994).

A strategy based on both the Newton-Raphson approach and this alternative solution proved to be a very robust numerical scheme, capable of converging slowly when the initial estimate was far from the solution, then quickly when the solution has been cornered. In practice, in the scope of river modelling, the slowly converging scheme was necessary for the first time that the model was solved and for important perturbations of the water quality. Then, the model was easily updated on the basis of the previous solution with the KINSOL algorithm.

5 Analyse de sensibilité du modèle

MOHID – WHAM

Ce chapitre étudie la complexité du modèle développé au chapitre 4 et identifie les paramètres et variables d'entrées (les facteurs) les plus importants à l'aide d'une étude de sensibilité. Cette étude permet d'une part d'identifier les facteurs les plus influents, et d'autre part, les facteurs altérant marginalement les sorties de simulation.

L'utilisation du modèle couplé MOHID – WHAM a démontré ses capacités à simuler le comportement d'ETMs en rivière sur le cas d'étude de la Garonne. Les simulations ont mis en évidence l'affinité du cuivre avec le carbone organique et celle du plomb avec les oxydes de fer, de même que l'influence très importante du pH. Cependant, le modèle et ses hypothèses sous-jacentes requièrent un nombre important de paramètres et de variables d'entrée, menant à des risques de sur-paramétrisation.

Une analyse de sensibilité a donc été réalisée pour identifier les facteurs dominant le calcul du K_d dans le contexte hydrologique contrasté de la Garonne. Cette analyse a également permis d'identifier les processus les plus importants.

Ce chapitre débute par un rappel (tiré du chapitre 2) du contexte général du cas d'étude (section 1.1) et de la méthodologie employée pour réaliser l'analyse de sensibilité (section 5.2). Les résultats sont ensuite présentés aux sections 5.3 et 5.4, puis une discussion des résultats obtenus est proposée à la section 5.5.

5.1 Contexte général du cas d'étude

L'analyse de sensibilité souhaite mettre en évidence les paramètres ayant une influence dominante sur une rivière similaire à la Garonne (voir Figure 18). C'est pourquoi le modèle de transport des ETMs appliqué à la Garonne a été utilisé ainsi que les hypothèses de modélisation. L'analyse de sensibilité est donc appliquée sur une rivière peu contaminée et dont les concentrations en ETMs restent proches des concentrations dues au fond géogénique. De plus, la période hydrologique considérée pour l'analyse contient un épisode de crue ainsi qu'un étiage.

5.1.1 Rappel des hypothèses fortes du modèle

Les hypothèses fortes constituent les facteurs qui ont été fixés dans l'analyse de sensibilité. Ainsi, le modèle de terrain, représenté par les successions de profils transversaux, est conservé sans modification. Les successions de radier – mouille sont donc actives. Les entrées dynamiques suivantes du modèle sont également conservées constantes (voir chapitre 2) :

- Débit entrant la rivière (entre $40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- Température de l'eau observée à l'entrée (entre $5 \text{ }^\circ\text{C}$ et $15 \text{ }^\circ\text{C}$)
- MES entrant dans la rivière ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) basées sur la turbidité
- Séparation des MES entre les MES fines (MES – F) et très fines (MES – TF)
- ETM entrant dans la rivière ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Au chapitre 4, le pH était une variable d'entrée dynamique ayant une variation journalière importante. Cependant, les simulations nécessaires à l'analyse de sensibilité ont été lancées avec une version antérieure du modèle requérant un pH fixe. De plus, considérant les temps de calcul de l'analyse de sensibilité importants (plus de 21 000 heures de calcul), il n'a pas été techniquement possible de relancer l'analyse avec la version la plus à jour du modèle. Ce faisant, le pH utilisé durant l'analyse de sensibilité est fixé à une constante pour la totalité d'une simulation.

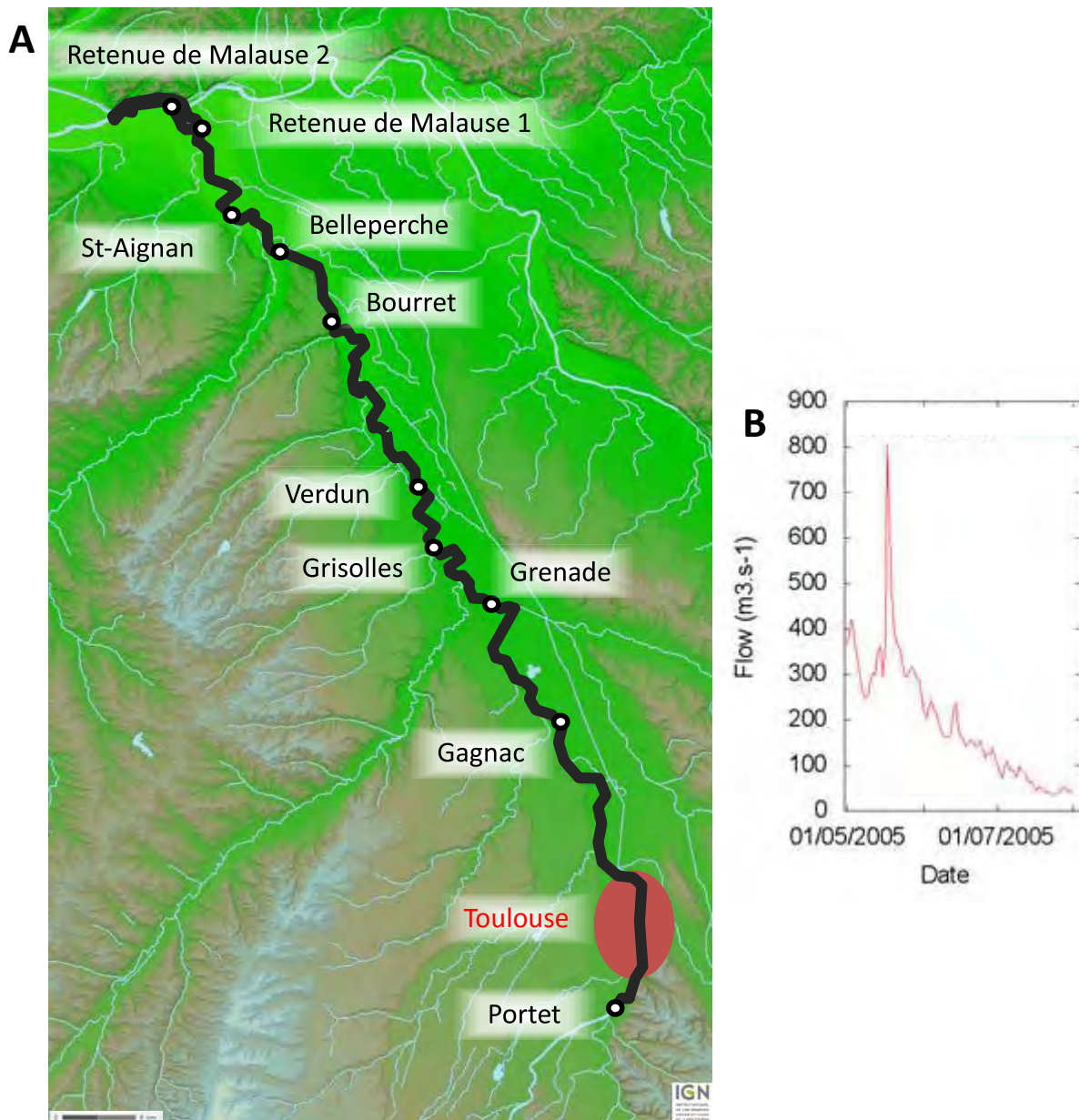


Figure 18 : A) Carte du site d'étude (©GEOPORTAIL). Le secteur étudié commence à Portet (au sud) et se termine à la retenue de Malause au nord. Les points échantillonnés lors des campagnes de mesure des ETMs sont utilisés comme sorties de l'analyse de sensibilité ainsi que deux points additionnels dans la retenue de Malause utilisés pour l'analyse de sensibilité. Le modèle de rivière MOHID – WHAM n'inclut que la Garonne (section large) et néglige les affluents sur le secteur. B) L'hydrogramme indique les conditions hydrologiques à Verdun (au centre du secteur) utilisées pour l'analyse de sensibilité.

5.1.2 Rappel des facteurs soumis à l'analyse de sensibilité

Les 34 facteurs soumis à l'analyse de sensibilité proviennent des différents modèles (hydraulique, de transport, d'érosion – sédimentation et de WHAM), des hypothèses fortes sur la séparation des MES en cinq phases et des variables d'entrées nécessaires au modèle WHAM.

De ces modèles, les équations menant à la séparation des MES sont, à notre connaissance, utilisées pour la première fois dans un modèle hydrodynamique. Elles sont donc rappelées aux équations [142] à [147].

$$COP = MES \times \left(\frac{COP_{NUM}}{MES - MES_{MIN}} + f_{COP_{Min}} \right) \quad [142]$$

$$AH = fr_{AH} \times COP \quad [143]$$

$$AF = (1 - fr_{AH}) \times COP \quad [144]$$

$$FeOx = fr_{FeOx} \times MES \quad [145]$$

$$MnOx = fr_{MnOx} \times MES \quad [146]$$

$$Argiles = fr_{Argiles} \times (MES - COP - FeOx - MnOx) \quad [147]$$

Où les concentrations des différentes phases en $mg.l^{-1}$ sont :

- *AH* Concentration en acides humiques
- *AF* Concentration en acides fulviques
- *FeOx* Concentration en oxydes de fer
- *MnOx* Concentration en oxydes de manganèse
- *Argiles* Concentration en argiles

Et les paramètres inclus dans l'analyse de sensibilité sont :

- *COP_{NUM}* Paramètre au numérateur de la relation MES – COP
- *MES_{MIN}* Concentration minimale de MES observée dans la rivière
- *f_{COP_{Min}}* Fraction minimale en COP dans les MES
- *fr_{AH}* Fraction du COP composant les acides humiques
- *fr_{FeOx}* Fraction d'oxydes de fer dans les MES
- *fr_{MnOx}* Fraction d'oxydes de manganèse dans les MES
- *fr_{Argiles}* Fraction d'argiles dans les MES

Les facteurs choisis sont rappelés au Tableau 7 et une brève explication des implications de chaque facteur est fournie. Tous ces facteurs sont décrits en détail au chapitre 2.

Tableau 7 : Facteurs inclus dans l'analyse de sensibilité. L'équation ou le processus dans lequel apparaît le facteur est donné. Les colonnes Min et Max décrivent les limites données aux facteurs dans l'analyse de sensibilité. Le type d'échantillonnage indique si un échantillonnage uniforme (log == 0) ou l'exponentiel d'un échantillonnage uniforme (log == 1) a été utilisé. Un rappel de la définition de chaque facteur est indiqué dans les notes.

	No.	Facteur	Unités	Min	Max	log	Note
St-Venant	1	Manning	$s \cdot m^{-1/3}$	0,01	0,04	0	Décrit le frottement du lit de la rivière. Influence les vitesses d'écoulement.
Transport	2	Diffusivité	$m^2 \cdot s^{-1}$	1,0E-07	3. 0E+01	1	Paramètre de dispersion
	3	α	(adim)	1,0E-06	1,0E-03	1	OTIS : Décrit les échanges entre la rivière et la zone de stockage
	4	A_S	m^2	10	130	0	OTIS : Définit la section transversale de la zone de stockage
Érosion et sédimentation	5	$ETM_{sediment}$	$g \cdot g^{-1}$	1,0E-08	3,0E-03	1	Concentration en ETM dans le sédiment érodé
	6	$\tau_{ero} - F$	Pa	20	60	0	Contrainte de cisaillement critique d'érosion des MES fines
	7	$E - F$	$g \cdot m^{-2}$	1,0E-06	1,0E-03	1	Constante d'érosion des MES fines
	8	$W_C - F$	$m \cdot s^{-1}$	1,0E-06	1,0E-03	1	Vitesse de chute des MES fines
	9	$\tau_{sed} - F$	Pa	10	20	0	Contrainte de cisaillement critique de sédimentation des MES fines
	10	$\tau_{ero} - TF$	Pa	8	15	0	Contrainte de cisaillement critique d'érosion des MES très fines
	11	$E - TF$	$g \cdot m^{-2}$	1,0E-06	1,0E-04	1	Constante d'érosion des MES très fines
	12	$W_C - TF$	$m \cdot s^{-1}$	1,0E-05	1,0E-03	1	Vitesse de chute des MES très fines
	13	$\tau_{sed} - TF$	Pa	0,1	8	0	Contrainte de cisaillement critique de sédimentation des MES très fines
Séparation des MES	14	f_{AH}	(adim)	0,1	0,9	0	Fraction d'acides humiques dans le carbone organique
	15	f_{FeOx}	%	0,01	0,1	0	Fraction d'oxydes de fer dans les MES
	16	COP_{NUM}	(adim)	8	200	0	Numérateur de l'équation du calcul de la fraction de COP dans les MES. Détermine les fractions intermédiaires du COP
	17	MES_{Min}	(adim)	0,5	5	0	Concentration minimale en MES à laquelle la fraction de COP est maximale
	18	$f_{COP_{Min}}$	%	0,2	5	0	Fraction minimale de COP dans les MES
	19	$f_{argiles}$	%	0,1	1	0	Fraction d'argiles dans les MES
	20	f_{MnOx}	%	1,0E-04	1,0E-02	1	Fraction d'oxydes de manganèse dans les MES

Tableau 7 (suite)

	No.	Facteur	Unités	Min	Max	exp	Note
Chimie de l'eau	21	[COD]	mg.l ⁻¹	0,5	5,0	0	Concentration en COD dans l'eau
	22	$F_{résiduelle}$	(adim)	0,2	0,8	0	Fraction d'ETM résiduels, donc inclus dans les réseaux cristallins de la phase particulaire
	23	[Na]	mg.l ⁻¹	3	66	0	Concentration en sodium dans l'eau
	24	[Mg]	mg.l ⁻¹	0,001	8	0	Concentration en magnésium dans l'eau
	25	[Al]	mg.l ⁻¹	1,3E-04	3,8E-02	0	Concentration en aluminium dans l'eau
	26	[K]	mg.l ⁻¹	0,6	3,6	0	Concentration en potassium dans l'eau
	27	[Ca]	mg.l ⁻¹	10	73,5	0	Concentration en calcium dans l'eau
	28	[Fe]	mg.l ⁻¹	0,05	0,415	0	Concentration en fer dans l'eau
	29	[Cl]	mg.l ⁻¹	3	65	0	Concentration en chlorure dans l'eau
	30	[NO ₃]	mg.l ⁻¹	1	60	0	Concentration en nitrate dans l'eau
	31	[SO ₄]	mg.l ⁻¹	6	75	0	Concentration en sulfate dans l'eau
	32	pH	(adim)	6	9	0	pH de l'eau
	33	pCO ₂	ppm	600	1600	0	Concentration en CO ₂ dans l'eau
	34	ΔT	Kelvin	-2	2	0	Variation de température

5.2 Rappel méthodologique

L'analyse de sensibilité a été réalisée selon la technique décrite par van Griensven et al. (2006) décrite à la section 2.7.

En résumé, la méthode de Morris (1991) utilisée analyse les effets élémentaires (EE) de chaque facteur (paramètre ou variable d'entrée du modèle). La méthode est réappliquée à de nombreux jeux de facteurs choisis aléatoirement par un échantillonnage par hypercube latin tel que suggéré par Morris (1991) et par van Griensven et al. (2006). Les facteurs ont été normalisés entre 0 et 1 selon deux lois d'échantillonnage (uniforme ou exponentiel) pour que tous aient des EE similaires.

Lorsque tous les effets élémentaires sont calculés, la moyenne [148] et l'écart-type [149] sont calculés pour chaque facteur.

$$\mu_j^* = \text{moyenne}(|EE(:,j)|) \quad [148]$$

$$\sigma_j = \text{écart - type}(EE(:,j)) \quad [149]$$

La moyenne μ^* correspond à la moyenne des valeurs absolues des effets élémentaires. Elle permet d'évaluer l'amplitude moyenne d'un EE indépendamment de son signe.

Une moyenne des effets élémentaires élevée est synonyme d'un paramètre dominant tandis qu'un écart-type important indique que les effets non-linéaires et les interactions entre les paramètres sont importants.

Finalement, la méthode de Morris permet de trier les facteurs du plus influent au moins influent. La méthode usuelle est de considérer le facteur ayant la moyenne μ^* la plus élevée comme étant le plus influent. Cependant, dans le cadre de ces travaux, les effets élémentaires sont mesurés en 10 points de la rivière pour deux ETMs. Ainsi, la méthode de tri proposée par van Griensven et al. (2006) a été

utilisée. Cette méthode propose de calculer tous les rangs locaux des facteurs où le rang 1 indique le facteur le plus influent et le rang $No_{Facteur}$ étant le rang du facteur le moins influent. Le rang global de chaque facteur est ensuite posé comme étant le rang le plus élevé observé sur les dix points (équation [150]).

$$R_{global} = \min(R_{locaux}) \quad [150]$$

Les facteurs sont ensuite triés en trois catégories. Les facteurs très influents sont ceux dont le rang global est de 1, les facteurs influents ont un rang global de 2, 3 ou 4 et les facteurs peu influents ont un rang global égal ou supérieur à 5. Le choix des limites est arbitraire, mais cohérent avec les résultats observés, de même qu'avec la méthode de van Griensven (2006). Cette méthode a l'avantage de favoriser les facteurs qui ont été influents en au moins un secteur pour au moins un ETM.

5.3 Représentation sigma - mu*

Les deux scores retenus pour l'analyse de sensibilité sont le Kd moyen (moyenne des Kd horaires calculés) sur la période considérée et la dispersion des Kd, estimée par l'écart-type des Kd horaires calculés. Le premier score met en évidence les paramètres influant le Kd moyen sur toute la période et est appelé « Kd Moyen », tandis que le second permet de détecter les paramètres ayant une influence sur l'amplitude des variations du Kd en fonction des conditions hydrologiques dynamiques données en entrée du modèle et est appelé « Variabilité Temporelle ».

Les valeurs de σ et μ^* ont été générées à partir de 100 jeux de facteurs pour le cuivre et pour le plomb. Pour chaque jeu de facteur, 35 simulations ont été nécessaires pour calculer les effets élémentaires, ce qui a donc nécessité l'exécution de 7000 simulations au total $((100+100)*35)$.

Les intervalles de confiance 95% de la moyenne μ^* et de l'écart-type σ ont été calculés par la méthode du bootstrap.

Finalement, l'influence des facteurs a été évaluée à l'entrée du modèle, à tous les points de prélèvement des différentes campagnes de mesures de même qu'en deux endroits de la retenue de Malause (Figure 18).

5.3.1 Analyse du score du Kd moyen

Les résultats $\sigma - \mu^*$ du score du Kd moyen pour chaque facteur sont représentés aux 10 points de calculs à la Figure 19.

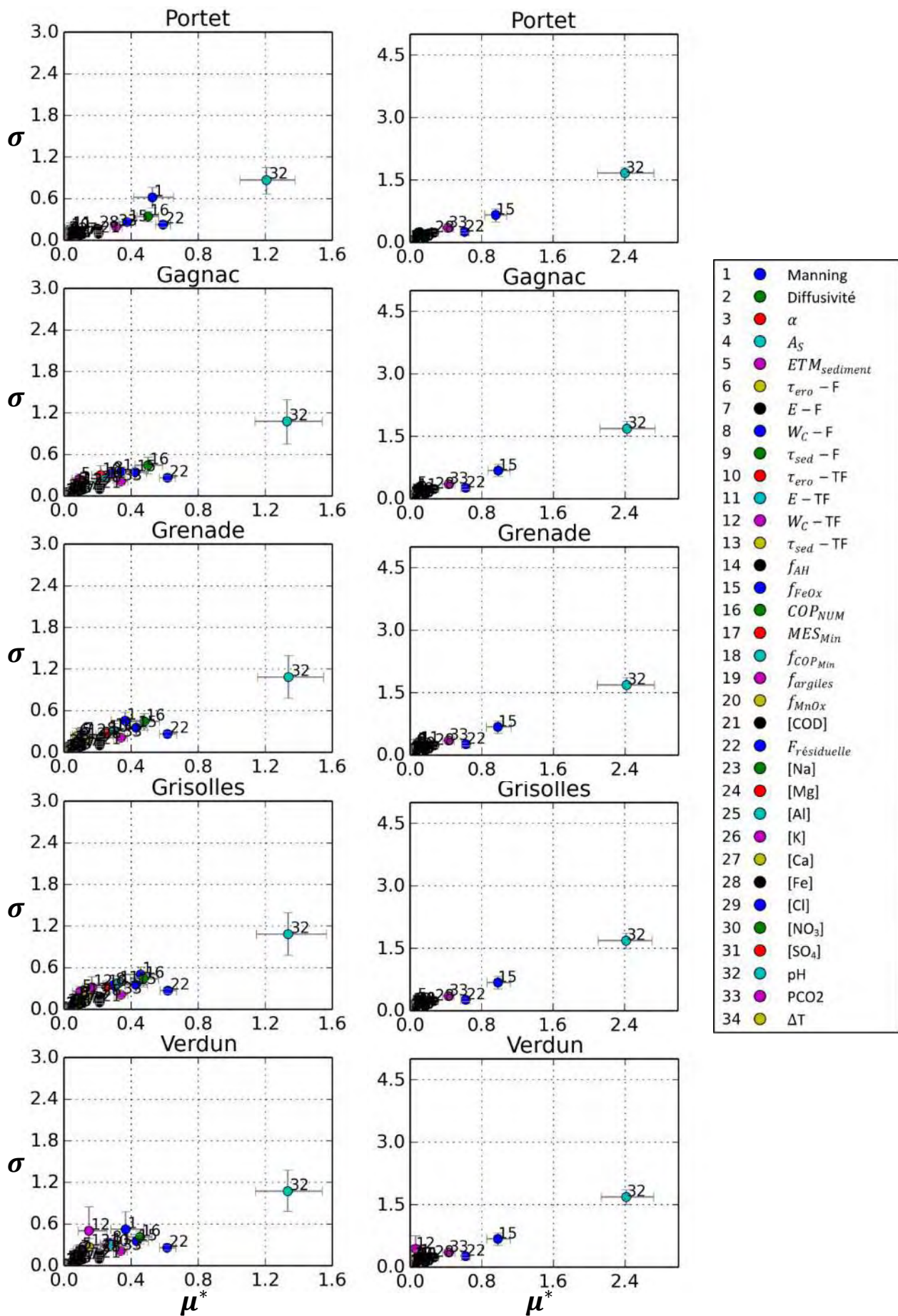


Figure 19 : Graphiques $\sigma - \mu^*$ de la sensibilité du K_d moyen pour le cuivre (gauche) et le plomb (droite).

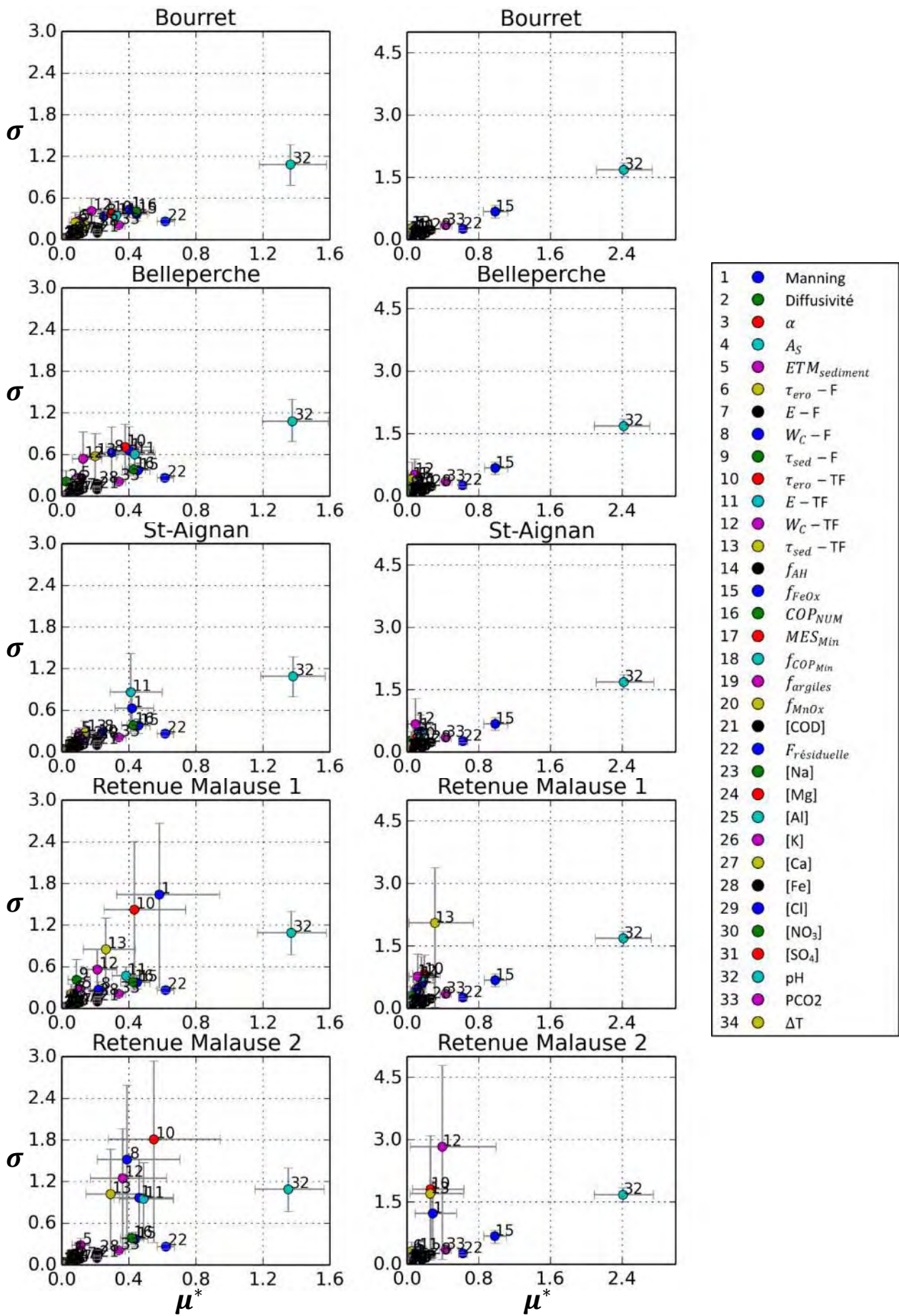


Figure 19 (suite)

Le facteur offrant la plus importante réponse linéaire, défini par la valeur maximale de μ^* , est la variation du pH. Ainsi, aux dix points étudiés et dans le cas des deux ETMs testés, le pH démontre un μ^* très constant entre 1,2 et 1,3 pour le cuivre et entre 2,1 et 2,8 pour le plomb. Une telle valeur de μ^* signifie qu'en négligeant les effets non-linéaires et les interactions entre les facteurs, il serait possible de voir une variation du Kd du cuivre de l'ordre de 1,2 à 1,3 si le pH passait de sa valeur minimale à sa valeur maximale. Toutefois, les effets non-linéaires sont importants, comme le confirme l'écart-type des effets élémentaires du pH, autour de 1,0 pour le cuivre et de 1,8 pour le plomb. Trois autres paramètres ont une grande influence sur tout le secteur : la fraction résiduelle en ETM (facteur no. 22, $f_{r_{résiduelle}}$), la fraction des oxydes de fer (facteur no. 15, $f_{r_{FeOx}}$) et le numérateur de l'équation calculant la fraction de COP (facteur 16, COP_{NUM}). L'effet de la fraction résiduelle est prévisible sur le Kd moyen puisque plus elle est importante, plus la fraction capable de changer de phase est faible, ce qui augmente automatiquement le Kd. La présence de la fraction des oxydes de fer, observée principalement sur les résultats du plomb, confirmerait plutôt son importance dans le transport du plomb. Finalement le paramètre COP_{NUM} décrit l'évolution de la concentration de COP en fonction de la concentration de MES. Son importance sur l'analyse du Kd moyen du cuivre témoigne de l'importance du COP sur son adsorption.

Peu d'autres facteurs offrent des résultats aussi clairs sur tout le secteur. Cependant, il est possible de mettre en évidence l'influence spatiale du modèle sur la progression des ETMs dans le secteur d'étude en regardant l'évolution des facteurs influents depuis Portet (à l'amont) et la retenue Malause (à l'aval). Les facteurs liés à l'érosion et à la sédimentation (facteurs no. 6 à 13) sont très peu influents à l'amont du secteur et deviennent dominants à l'aval, jusqu'à laminier l'influence des autres facteurs dans la retenue de Malause. Le coefficient de Manning (facteur no. 1) suit une progression similaire.

L'aval du secteur montre également les intervalles de confiance prendre des proportions très importantes. Ces intervalles de confiance ont été calculés en utilisant la méthode du bootstrap sur les 100 expériences de Morris réalisées. Les très grands intervalles de confiance s'expliquent par une ou deux expériences qui ont montré des effets élémentaires très importants. Ainsi, ces quelques expériences tirent les valeurs de μ^* et de σ vers le haut. Ce comportement suggère l'existence d'une région de l'espace des paramètres où le modèle est moins stable. Et comme ce sont les paramètres liés à l'érosion qui sont en jeu (voir st Aignan ou Malause), ces résultats suggèrent que certaines combinaisons de paramètre sont capables de générer une érosion très dynamique qui, en fonction des hypothèses physico-chimiques retenues, entraîne une grande variabilité du Kd moyen.

La variation spatiale des écart-types, de Portet à la retenue de Malause, montre deux types de progressions spatiales des valeurs $\sigma - \mu^*$. Les coordonnées $\sigma - \mu^*$ de paramètres tels que le pH ne varient pas spatialement. Leur influence est similaire du début du secteur à la fin. Ainsi, les coordonnées du pH dans le cas du cuivre sont autour de [1,4, 1,2] aux huit points analysés. Les autres principaux facteurs réagissant selon ce schéma incluent la fraction en oxydes de fer (facteur no. 15), la fraction résiduelle en ETM (facteur no. 22), le paramètre COP_{NUM} (facteur no. 16) ou encore la pression en CO₂ (facteur no. 33). Ces facteurs ont tous en commun de décrire la physico-chimie de l'eau ou des MES. À l'inverse, certains facteurs sont peu influents à l'amont de la rivière et très influents à l'aval, montrant plutôt un schéma d'amplification de cette influence avec la distance. Ces facteurs incluent la vitesse de chute des MES – F (facteur no. 8), les paramètres d'érosion – sédimentation des MES – TF (facteurs no. 10 à 13) et le coefficient de Manning (facteur no. 1). Ces facteurs ont en commun de décrire les relations entre la morphologie de la rivière et les concentrations en MES totales.

5.3.2 Analyse du score de la Dispersion du Kd

La Figure 20 montre le résultat de l'analyse de sensibilité de Morris sous la forme de graphiques $\sigma - \mu^*$ pour le score de la Dispersion du Kd observée durant la période simulée.

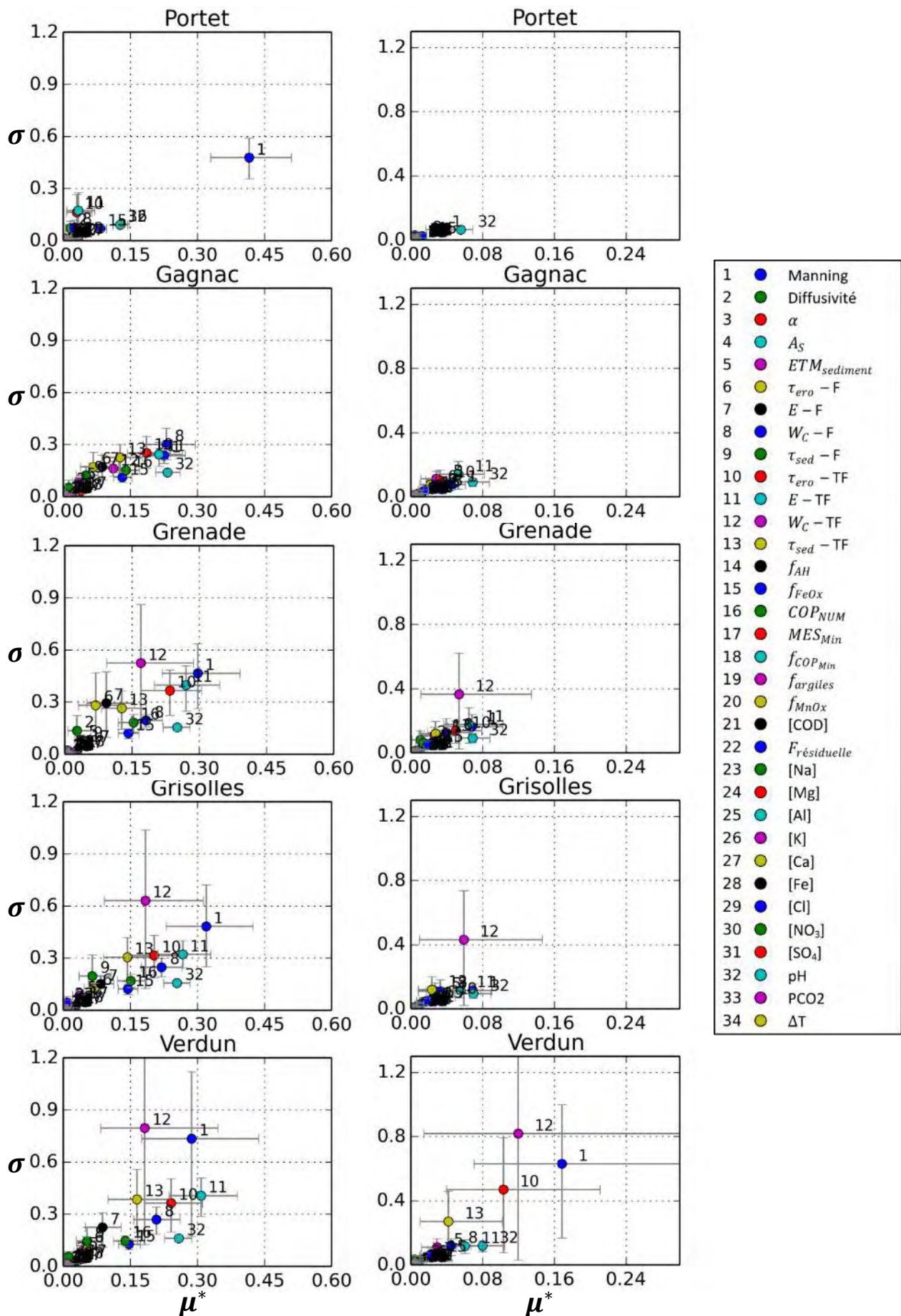


Figure 20 : Graphiques $\sigma - \mu^*$ de la sensibilité de la Dispersion du Kd pour le cuivre (gauche) et le plomb (droite).

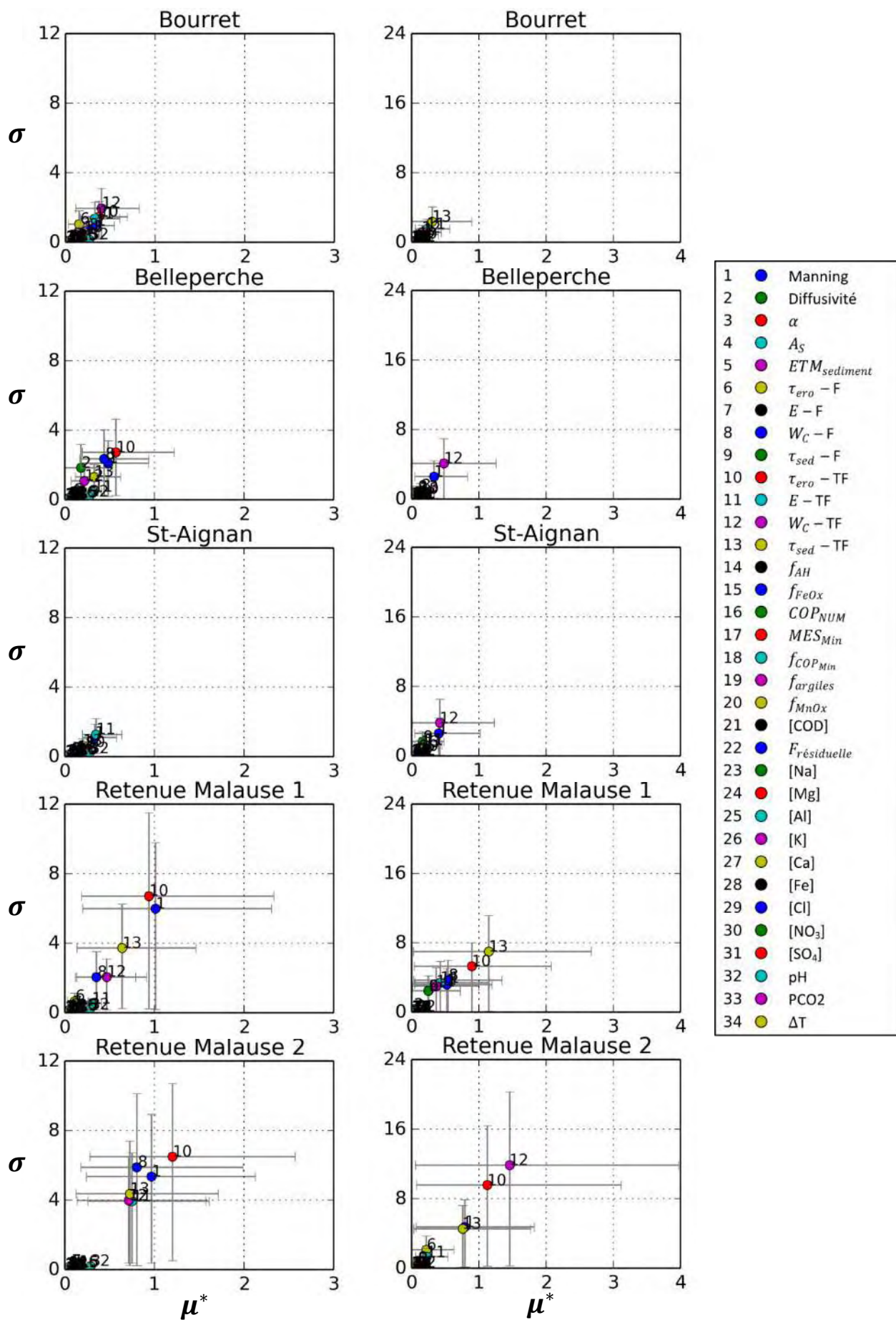


Figure 20 (suite). Un changement d'échelle a été effectué pour améliorer la lisibilité.

La dispersion du K_d est estimée par l'écart-type des K_d calculés. Dans ce contexte, un grand écart-type est synonyme d'une variation temporelle importante du K_d entre la période de crue et l'étiage. Par exemple, l'évolution temporelle du K_d du cuivre et du plomb sur la période considérée avec les paramètres par défaut est donnée à la Figure 21.

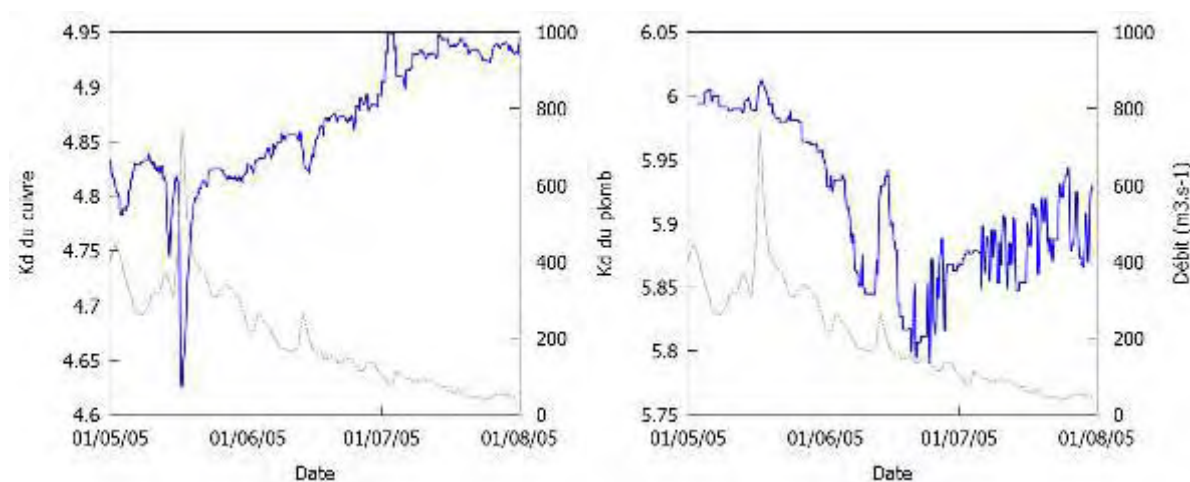


Figure 21 : Évolution temporelle du $\log(K_d)$ du cuivre (gauche) et du plomb (droite) pour un jeu de paramètre calibré sur la Garonne. Ces simulations ont été réalisées à pH constant.

Le score de la dispersion du K_d permet donc d'intégrer autant les K_d minimaux et maximaux observés que la transition entre ces extrema. Si seul un effet linéaire est observé (valeur de μ^* élevée et valeur de σ nulle), il est possible d'en déduire une expansion de l'ensemble des points. À l'inverse, les effets non-linéaires sont caractéristiques d'une perturbation localisée de la courbe des K_d .

La Figure 20 montre que le pH est un paramètre sensible dans la section amont du modèle (de Portet à Verdun). Dans la section aval, ce sont les paramètres liés à l'érosion des MES très fines ($\tau_{ero} - TF$, $\tau_{sed} - TF$, $W_C - TF$) de même qu'à l'hydraulique (coefficient de Manning). Encore une fois, les très grands intervalles de confiance peuvent être interprétés par l'identification d'une région de l'espace des paramètres où le modèle devient instable.

La comparaison des deux éléments traces utilisés dans l'analyse suggère que le comportement du plomb est beaucoup plus stable sous les hypothèses utilisées. En effet, sur les secteurs amont de l'étude (de Portet à Grisolles), les valeurs de μ^* ne dépassent pas 0,08 pour le plomb tandis qu'elles atteignent 0,40 pour le cuivre. À partir de Verdun, les valeurs de $\sigma - \mu^*$ augmentent avec la distance par rapport à Portet. Il faut noter que dans les deux cas (le cas du cuivre et du plomb), les facteurs montrant les plus fortes variations sont les paramètres d'érosion et sédimentation liés aux MES – TF (facteurs no. 9 à 13), le coefficient de Manning (facteur no. 1) ainsi que la vitesse de chute des MES – F (facteur no. 8).

Les écarts-types des EE de plusieurs facteurs sont très élevés, lorsque comparés aux valeurs de μ^* de ces mêmes facteurs. Ce résultat suggère que le score de dispersion du K_d possède de très fortes non-linéarités. Ainsi, les paramètres fortement non-linéaires sont susceptibles d'avoir un effet important sur une durée finie de la simulation. Par exemple, la vitesse de chute des MES très fines (facteur 12, $W_C - TF$) est un paramètre influent et actif uniquement lorsqu'une sédimentation des MES très fines est possible. Sur la période simulée, ces conditions sont réunies principalement à l'étiage, soit au mois de juillet. Durant le reste de la simulation, il est peu probable que ce facteur ait une influence.

5.4 Rang des paramètres

Les Tableau 8 et Tableau 9 mettent en évidence le rang des paramètres sur les deux scores étudiés, soit le Kd moyen des ETMs et l'amplitude de la variation des Kd décrite par l'écart-type des Kd. La variable μ^* a été utilisée pour trier les paramètres.

Les calculs réalisés à Portet ont été retirés de l'analyse parce qu'ils présentent trop d'effets de bord. Puisque ces effets résultent en une instabilité numérique, le rang des paramètres associés est biaisé. Finalement, les facteurs sont séparés en trois groupes de facteurs : les facteurs très influents, les facteurs influents et les facteurs peu influents.

5.4.1 Analyse du rang des facteurs en fonction du score du Kd moyen

Le Tableau 8 indique clairement que le seul facteur très influent du score du Kd moyen est le pH (facteur no. 32) puisque, pour les deux métaux simulés et pour tous les points de calcul considérés, il se retrouve en tête des facteurs les plus influents. Ce résultat était déjà évident à la Figure 19. Les autres facteurs influents (donc possédant un rang global de 2, 3 ou 4) sont la fraction résiduelle, la fraction d'oxydes de fer, le coefficient de Manning, la contrainte de cisaillement critique d'érosion $\tau_{ero} - TF$, le paramètre COP_{NUM} , le coefficient d'érosion $E - TF$, et la pression de CO_2 (facteurs no. 22, 15, 1, 10, 16, 11, 33). Les 26 autres facteurs sont considérés comme peu influents.

Les facteurs mis en évidence par l'analyse de sensibilité montrent l'importance de la physico-chimie avec la présence du pH, de la pression de CO_2 , de la fraction résiduelle, de la fraction d'oxydes de fer ainsi que du paramètre COP_{NUM} . Les processus d'érosion et sédimentation sont également très importants, puisque la contrainte de cisaillement critique d'érosion et le coefficient d'érosion des MES - TF, ainsi que le coefficient de Manning sont présents.

Seul le Kd moyen du cuivre est sensible au paramètre COP_{NUM} . En effet, le plomb n'a montré aucune sensibilité puisque son Kd dépend peu des concentrations en matière organique.

Enfin, peu de différences amont - aval sont observables au Tableau 8. Parmi les facteurs influents, le COP_{NUM} montre une plus grande influence à l'amont du secteur sur le cuivre, avec un rang local de 3 jusqu'à Verdun, avant de descendre graduellement au rang local 7 au point de la Retenue de Malause 2 (RM2). Le comportement inverse peut être observé pour la constante d'érosion $E - TF$, qui atteint le rang 4 également au point de la Retenue de Malause 2.

Tableau 8 : Rang des facteurs associés au score du Kd moyen. Le cuivre et le plomb sont représentés et le rang global inclut les rangs des deux métaux.

Facteur	No Facteur	Cuivre									Plomb									Global	
		Gagnac	Grenade	Grisolles	Verdun	Bourret	Belleperche	St-Aignan	RM1	RM2	Gagnac	Grenade	Grisolles	Verdun	Bourret	Belleperche	St-Aignan	RM1	RM2		
pH	32	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$f_{résiduelle}$	22	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
f_{FeOx}	15	4	4	5	4	3	3	3	4	6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Manning	1	5	5	4	5	5	6	5	3	5	8	7	6	6	6	7	8	6	6	6	3
$\tau_{ero} - TF$	10	9	8	9	9	8	7	11	5	3	11	9	9	8	9	8	8	7	8	8	3
COP_{NUM}	16	3	3	3	3	4	5	4	6	7	22	23	23	23	23	23	23	23	23	23	3
$E - TF$	7	8	7	7	7	7	4	6	7	4	6	6	7	7	7	6	9	10	10	10	4
PCO ₂	33	6	6	6	6	6	8	7	8	10	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$W_C - TF$	12	13	13	12	13	12	13	13	11	9	19	14	16	10	15	10	9	10	5	5	5
$\tau_{sed} - TF$	13	12	12	13	12	13	12	12	9	11	18	17	18	15	12	12	14	5	9	9	5
[Fe]	28	10	10	10	10	10	11	9	12	12	5	5	5	5	5	5	5	6	7	7	5
$W_C - F$	8	7	9	8	8	9	9	8	10	8	12	10	10	12	14	11	15	11	12	12	7
$ETM_{sédimen}$	5	14	15	14	14	14	14	14	14	14	7	8	8	9	8	9	10	12	11	11	7
[Al]	25	21	21	21	21	21	21	21	21	21	9	11	11	11	10	13	11	14	14	14	9
[COD]	21	11	11	11	11	11	10	10	13	13	13	13	13	14	13	15	16	17	16	16	10
[Mg]	24	20	20	20	20	20	20	20	20	19	10	12	12	13	11	14	12	15	15	15	10
$\tau_{sed} - F$	9	19	19	18	17	19	17	18	15	20	23	20	20	19	19	16	13	13	20	13	13
$\tau_{ero} - F$	6	17	17	17	18	15	16	19	18	16	17	19	19	20	20	20	21	16	13	13	13
[SO ₄]	31	24	24	24	24	23	24	23	23	23	14	15	14	16	16	17	17	18	17	17	14
$E - F$	7	16	14	15	15	16	18	16	17	18	15	18	15	18	17	19	19	20	19	19	14
[Ca]	27	15	16	16	16	17	15	15	16	15	16	16	17	17	18	18	18	19	18	18	15
MES_{Min}	17	18	18	19	19	18	19	17	19	17	27	27	26	27	26	27	27	27	26	26	17
[Cl]	29	26	26	26	26	26	26	26	25	26	20	21	21	21	21	21	20	21	21	21	20
[Na]	23	25	25	25	25	24	25	24	24	24	21	22	22	22	22	22	22	22	22	22	21
f_{AH}	14	22	23	22	22	22	23	22	22	22	24	25	24	24	24	24	24	24	24	24	22
Diffusivité	2	23	22	23	23	25	22	25	26	25	26	24	27	26	27	26	26	26	27	27	22
[NO ₃]	30	27	27	27	27	27	27	27	27	27	25	26	25	25	25	25	25	25	25	25	25
[K]	26	28	29	32	29	29	30	29	32	29	28	28	28	28	28	28	28	28	29	29	28
$f_{argiles}$	19	29	28	28	28	28	28	28	28	28	30	30	29	29	29	29	29	29	28	28	28
As	4	32	33	30	31	32	32	32	30	33	29	29	29	30	30	30	28	30	30	30	28
ΔT	34	30	31	31	30	30	31	31	29	30	30	30	29	30	30	30	29	30	30	30	29
α	3	32	30	32	31	32	33	33	32	32	30	30	29	30	30	30	29	30	30	30	29
f_{MnOx}	20	32	32	29	31	31	29	30	31	31	30	30	29	30	30	30	29	30	30	30	29
$f_{COP_{Min}}$	18	31	33	32	31	32	33	33	32	33	30	30	29	30	30	30	29	30	30	30	29

Tableau 9 : Rang des facteurs associés au score de la variation des Kds. Le cuivre et le plomb sont représentés et le rang global inclut les rangs des deux métaux.

Facteur	No Facteur	Cuivre									Plomb								Global	
		Gagnac	Grenade	Grisolles	Verdun	Bourret	Belleperche	St-Aignan	RM1	RM2	Gagnac	Grenade	Grisolles	Verdun	Bourret	Belleperche	St-Aignan	RM1		RM2
Manning	1	3	1	1	2	3	2	2	1	2	3	2	2	1	3	2	2	4	3	1
$\tau_{ero} - TF$	10	5	4	5	4	2	1	4	2	1	4	5	5	3	5	4	6	2	2	1
$E - TF$	11	4	2	2	1	4	5	1	6	4	2	3	4	5	2	8	3	5	5	1
$W_C - TF$	12	9	6	6	6	1	7	9	4	6	11	4	3	2	4	1	1	6	1	1
$\tau_{sed} - TF$	13	8	9	9	7	7	4	6	3	5	10	7	8	7	1	5	5	1	4	1
pH	32	1	3	3	3	5	6	3	7	7	1	1	1	4	6	7	7	9	9	1
$W_C - F$	8	2	5	4	5	6	3	5	5	3	6	6	6	6	8	3	8	3	7	2
$\tau_{sed} - F$	9	12	12	12	11	12	12	12	12	15	12	11	12	12	11	6	4	8	8	4
$ETM_{sédimen}$	5	14	14	14	13	14	14	13	13	12	5	8	7	8	7	9	9	11	10	5
COP_{NUM}	16	6	7	7	9	10	10	8	9	9	16	18	17	18	17	18	17	18	16	6
$\tau_{ero} - F$	10	11	11	11	12	8	11	11	10	11	8	10	10	11	12	12	12	7	6	6
f_{FeOx}	15	7	8	8	8	9	9	7	8	8	9	9	9	9	10	10	10	12	11	7
$E - F$	11	10	10	10	10	11	13	10	11	10	7	13	11	10	9	11	11	13	13	7
Diffusivité	2	17	16	18	17	18	8	21	18	19	18	12	24	17	22	16	20	10	20	8
$f_{résiduelle}$	22	22	21	19	22	22	22	22	19	18	13	14	13	13	13	13	13	14	12	12
MES_{Min}	17	13	13	13	14	13	15	14	14	13	21	21	20	21	20	21	22	22	22	13
[Fe]	28	15	15	15	15	15	16	15	15	14	14	15	14	14	14	14	15	14	14	14
[Ca]	27	16	17	16	16	16	17	16	16	16	15	16	15	15	15	15	16	15	15	15
PCO ₂	33	19	19	20	19	19	19	18	20	20	17	17	16	16	16	17	16	17	17	16
f_{AH}	14	18	18	17	18	17	18	17	17	17	22	22	21	22	21	22	21	21	21	17
[Mg]	24	20	20	21	20	20	20	19	21	21	19	19	18	19	18	19	18	19	18	18
[Al]	25	21	22	22	21	21	21	20	22	22	20	20	19	20	19	20	19	20	19	19
[COD]	21	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	22	23	23	23	23	23	23	22
[SO ₄]	31	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	23	24	24	24	24	24	24	23
[Na]	23	25	25	25	25	25	25	25	25	25	27	27	27	27	27	27	28	27	27	25
[Cl]	29	26	26	26	26	26	26	26	26	26	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
α	3	30	32	32	31	29	30	32	31	34	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
[NO ₃]	30	28	27	28	27	28	28	28	27	27	28	28	28	28	28	28	27	28	28	27
$f_{argiles}$	19	27	28	27	28	27	27	27	28	28	30	30	29	32	30	31	30	30	31	27
f_{MnOx}	20	31	29	30	30	30	29	30	30	30	33	33	33	33	33	33	33	33	33	29
[K]	26	32	30	29	32	32	32	31	34	29	32	32	32	30	32	32	31	32	32	29
A_S	4	29	31	31	29	31	31	29	29	31	29	29	30	29	29	29	29	29	29	29
$f_{COP_{Min}}$	18	34	34	34	34	33	34	34	33	33	31	31	31	31	31	30	32	31	30	30
ΔT	34	33	33	33	33	34	33	33	32	32	33	33	33	33	33	33	33	33	33	32

5.4.2 Analyse du rang des facteurs en fonction du score de la dispersion du Kd

Le Tableau 9 montre le rang des facteurs associé au score de la dispersion du Kd aux différents points de la rivière.

Ce score met en évidence plusieurs facteurs très sensibles, soit le coefficient de Manning, l'ensemble des paramètres d'érosion – sédimentation associés aux MES – TF et le pH. Ces six facteurs sont dominants en au moins deux points du modèle pour le cuivre ou le plomb. De plus, ces facteurs très sensibles mettent en évidence une influence morphologique puisque le coefficient de Manning et le pH occupent le premier rang dans les secteurs amont du modèle (Gagnac, Grenade et Grisolles) pour les deux ETMs, tandis que les paramètres d'érosion – sédimentation des MES – TF occupent le premier rang dans les secteurs aval (de Verdun à la retenue de Malause 2). Les facteurs sensibles, dont le rang global est compris entre 2 et 4, sont la vitesse de chute et la contrainte de cisaillement critique de sédimentation des MES – F. Ainsi, la dispersion du Kd est sensible au processus de sédimentation des MES – F. Finalement, la dispersion du Kd est peu sensible aux 26 facteurs restants.

Ces résultats montrent que la dispersion du Kd est très sensible à un seul facteur chimique : le pH. Tous les autres facteurs physicochimiques influencent peu la dispersion du Kd durant une simulation. À l'inverse, le processus d'érosion – sédimentation est déterminant pour la dispersion du Kd.

5.5 Discussion

La méthode de Morris a fait ses preuves pour séparer les facteurs sensibles des facteurs peu sensibles à faible coût de calcul (Holvoet et al., 2005; van Griensven et al., 2006). Cependant, elle n'a pas pour objectif de quantifier les interrelations entre les facteurs. Cette quantification requiert des méthodes plus complexes telles que la méthode de SOBOL ou FAST (Faivre et al., 2013). Les méthodes de Monte-Carlo peuvent également décrire ces interactions, mais elles nécessitent de très nombreuses simulations Sincock et al. (2003) en ont utilisé 20 000 sur un modèle de qualité de l'eau appliqué en rivière). Ainsi, l'analyse des écart-types des effets élémentaires calculés par la méthode de Morris permet d'estimer les effets non-linéaires induits par un facteur sur le modèle, mais ne permettent pas d'identifier les facteurs corrélés ou de quantifier les effets non-linéaires. Cependant, cette analyse de sensibilité est réalisée dans un contexte exploratoire. L'identification de facteurs corrélés sera envisagée davantage dans une optique de réduction du nombre des facteurs.

5.5.1 Hypothèse de modélisation du pH

Tel que mentionné en début de chapitre, l'analyse de sensibilité a été réalisée avec une version du modèle acceptant un pH constant plutôt que variable. Ce choix implique, entre autre, la disparition des variations diurnales. Néanmoins, la méthode de Morris étudie la variation d'un score plutôt que son amplitude. Ainsi, il est possible d'estimer que l'utilisation d'un pH variable aurait généré une solution similaire de la part de l'analyse de sensibilité et que le pH serait resté un paramètre dominant sur les deux scores utilisés.

5.5.2 Analyse des deux scores utilisés

Les deux scores choisis permettent de mettre en évidence les facteurs ayant une influence sur la valeur moyenne du Kd de même que sur sa dispersion temporelle. Ce type de score est inhabituel puisqu'il est plutôt coutume de choisir un score comparant les résultats de simulation à des observations (Holvoet et al., 2005; van Griensven et al., 2006), bien que des études de sensibilités aient également été appliquées sur des modèles purement théoriques (Dubus et al., 2003).

5.5.3 Kd moyen

La relation entre le Kd d'un ETM et le pH de la solution est bien connue et est intégrée à un grand nombre de modèles de sorption (Allison et al., 1991; Lofts and Tipping, 1998; Radovanovic and Koelmans, 1998; Parkhurst and Appelo, 1999; Christensen and Christensen, 2000). Ainsi, il n'est pas surprenant que le Kd moyen soit très sensible au pH. Les facteurs sensibles restants sont classés en deux catégories, à savoir les facteurs physicochimiques (fraction résiduelle, fraction d'oxyde de fer, pression de CO₂, paramètre COP_{NUM}) et les paramètres d'érosion (contrainte de cisaillement critique d'érosion et constante d'érosion) des MES – TF. La présence de la fraction résiduelle n'est pas surprenante puisqu'elle est directement responsable d'une partie de la valeur du Kd. Puisque son action est similaire sur les deux ETMs testés (cuivre et plomb), il est intéressant de noter que ses valeurs de $\sigma - \mu^*$ sont d'environ (0,3, 0,6) pour les deux éléments en tout point de la rivière. Le Kd moyen du plomb est davantage sensible à la fraction d'oxyde de fer que celui du cuivre (bien qu'une grande sensibilité puisse être observée). Sa présence s'explique par la forte affinité du plomb pour les oxydes de fer (Swallow et al., 1980; Dzombak and Morel, 1990; Bargar et al., 1997; Lofts and Tipping, 1998). Le cuivre possède également une affinité avec les oxydes de fer, mais cette dernière est moins importante qu'avec le carbone organique (Allen and Hansen, 1996; Lofts and Tipping, 1998; Sarathy and Allen, 2005). Cette affinité avec le carbone organique explique la présence des paramètres d'érosion ainsi que du paramètre COP_{NUM} . En effet, dans le cadre des hypothèses de séparation des MES en cinq phases, la concentration totale en MES est utilisée pour estimer son contenu en COP. Ainsi, le paramètre COP_{NUM} permet de décrire la variation en COP en fonction de la concentration en MES tandis que les paramètres d'érosion ($\tau_{ero} - TF, E - TF$) viennent faire varier la concentration en MES. Les MES – TF sont les plus susceptibles d'être érodées dans la simulation utilisée puisque la contrainte de cisaillement nécessaire pour les éroder est plus basse que celle des MES – F. Il est donc normal que le Kd moyen soit plus sensible aux paramètres des MES – TF qu'aux paramètres des MES – F. Finalement, la pression en CO₂ est le dernier facteur auquel est sensible le Kd moyen des deux ETMs. La présence de ce facteur s'explique du fait que la concentration en carbonates est estimée sur la base de la pression en CO₂ et par l'importance du système des carbonates dans les eaux de surface (Drever, 1997).

L'analyse de sensibilité du Kd moyen démontre également que deux ETMs peuvent être sensibles à des processus distincts. Ainsi, si le Kd moyen du cuivre dépend grandement des paramètres contrôlant le COP, l'analyse a montré que le paramètre COP_{NUM} a une influence très limitée sur le Kd moyen du plomb, avec un rang médian de 23.

Finalement, l'estimation des intervalles de confiance des différents $\sigma - \mu^*$ par la méthode du bootstrap a mis en lumière le caractère fortement non-linéaire du modèle. En effet, les grands intervalles de confiance estimés dans la retenue de Malause sont principalement dus à une ou deux expériences de Morris qui ont mesuré des effets élémentaires d'un ou deux ordres de grandeur supérieurs aux autres expériences. Ces grands intervalles sont causés par des combinaisons de facteurs générant des variations rapides du Kd moyen lorsque les facteurs sont légèrement perturbés. Les résultats obtenus montrent une réalité mathématique du modèle. Cependant, l'analyse de sensibilité ne donne pas d'indication quant à la probabilité d'observer une rivière décrite par ces combinaisons de facteurs. L'analyse met donc en lumière l'importance de bien calibrer les paramètres liés à l'hydrodynamique (coefficient de Manning, facteur no. 1) et à l'érosion – sédimentation des MES – TF (facteurs no. 10 à 13) ainsi que la vitesse de chute des MES – F (facteur no. 8).

5.5.4 Dispersion du Kd

L'analyse de sensibilité du score de dispersion du Kd permet de mettre en évidence les facteurs ayant une influence sur la variabilité temporelle du Kd. Puisque la période de simulation choisie pour l'analyse de sensibilité inclut une crue ($800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ainsi qu'un étiage ($40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), le score de dispersion met également en évidence l'influence de l'hydrologie sur la variation du Kd. Un facteur qualifié d'influent ou très influent est donc un facteur capable de faire varier fortement le Kd d'un ETM en fonction des variations hydrologiques, physiques et chimiques auxquelles est soumise la rivière. Alternativement, un facteur influent peut également n'influencer qu'un ensemble restreint de conditions hydrologiques, physiques et chimiques, par exemple, les périodes de crue ou les périodes d'étiage.

Cinq des six facteurs qualifiés de très influents par l'analyse de sensibilité de la dispersion du Kd sont liés à l'érosion – sédimentation des MES – TF : les quatre paramètres du modèle d'érosion – sédimentation des MES – TF ainsi que le coefficient de Manning. Ce dernier est très important puisqu'il détermine la vitesse de l'eau qui, à son tour, permet de calculer la contrainte de cisaillement sur laquelle sont basées les équations de Partheniades (Partheniades, 1965; Chow et al., 1988). La description des MES – TF constitue donc le processus dominant permettant de simuler les variations de Kd. Ce résultat s'explique entre autre par le fait que le Kd est lié à la concentration en COP, elle-même dépendant de la concentration en MES totales qui, à l'étiage, dépend presque exclusivement des MES – TF (les MES – F sédimentant rapidement). L'influence de la concentration en MES sur le Kd a été abondamment étudiée et démontrée (Aubert et al., soumis; Di Toro et al., 1986; Honeyman and Santschi, 1988; Guéguen and Dominik, 2003). De voir le Kd varier en fonction de la concentration en MES est donc un comportement prévisible. Le sixième facteur est le pH et, à nouveau, sa présence parmi les facteurs très influents n'est pas étonnante. Le pH utilisé dans le cadre de l'analyse de sensibilité était maintenu constant tout au long d'une simulation.

Les facteurs influents, soit la vitesse de chute et la contrainte de cisaillement critique de sédimentation des MES – F ($W_C - F$ et $\tau_{sed} - F$, facteurs no 8 et 9) démontrent l'importance de la sédimentation des MES – F en période de crue. Leur présence parmi les facteurs influents et non parmi les facteurs très influents peut être due au fait qu'ils ne sont actifs qu'en période de crue puisqu'en période de décrue et à l'étiage, la concentration en MES – F est négligeable par rapport à la concentration en MES – TF.

Finalement, il est intéressant de noter que les facteurs influents et très influents ne sont pas beaucoup influencés par le choix de l'ETM. En effet, des six facteurs très influents, un seul facteur ne montre aucun rang 1 pour l'analyse de sensibilité du cuivre ($\tau_{sed} - TF$) et deux facteurs sont dans la même situation pour l'analyse de sensibilité du plomb ($\tau_{ero} - TF$ et $E - TF$). Cependant, ces trois facteurs présentent tout de même des rangs élevés (inférieurs ou égal à 4) sur plusieurs secteurs de la rivière. Seul le paramètre $\tau_{sed} - F$ est de rang 4 dans l'analyse du plomb et descend au 11^e rang dans l'analyse du cuivre.

5.5.5 Analyse hydromorphologique

Enfin, l'analyse de sensibilité met en évidence l'influence croissante de l'hydromorphologie vers l'aval de la rivière sur l'influence des facteurs liés à l'érosion et à la sédimentation (coefficient de Manning, facteur no.1 et les paramètres d'érosion et sédimentation, facteurs no. 6 à 13). Cette influence peut être expliquée par deux processus : un effet intégrateur de l'érosion – sédimentation sur la rivière ou un effet de la morphologie locale de la rivière. Dans le premier cas, une variation du taux d'érosion

moyen serait synonyme d'une plus grande variation de charge en MES à l'aval qu'à l'amont de la rivière, influençant du même coup le calcul du Kd des ETMs. Cependant, la ligne d'eau calculée par Steiger et Corenblit (1999) suggère que la pente moyenne de la rivière est régulière entre Gagnac et St-Aignan. Ainsi, l'intégration de l'érosion – sédimentation de la rivière entière peut difficilement expliquer les très grands effets non-linéaires (les écart-types des effets élémentaires) de la Figure 20 dans la retenue de Malause (points 1 et 2). La morphologie locale très contrastée de la retenue (vitesses d'écoulements très lentes du réservoir) suggère donc que l'influence des paramètres est principalement due à l'effet du réservoir plutôt qu'à la traversée du reste de la rivière.

Finalement, il est important de souligner que l'hydromorphologie influence davantage la dispersion du Kd des ETMs que leur valeur moyenne. Ce résultat suggère que les facteurs influents le sont durant des conditions hydrologiques spécifiques, n'influençant pas l'ensemble de la courbe du Kd telle que présentée à la Figure 21, mais seulement des périodes hydrologiques spécifiques telles que la montée de crue, la décrue ou encore l'étiage.

5.6 Conclusion

L'analyse de sensibilité a permis de trier les facteurs en trois catégories en fonction de leur influence sur le Kd moyen calculé en rivière et sur la dispersion de ce dernier lorsque la rivière est soumise à une hydrologie contrastée et à des conditions physico-chimiques variables. Les facteurs qualifiés de « très influents » et « influents » sont résumés au Tableau 10.

Tableau 10 : Résumé des facteurs influents et très influents en fonction du score considéré et de la classe de processus sur laquelle le facteur a une influence.

	Kd moyen		Dispersion du Kd	
	Facteur physico-chimique	Facteur hydrodynamique	Facteur physico-chimique	Facteur hydrodynamique
Facteurs très influents	pH		pH	Manning $\tau_{ero} - TF$ $E - TF$ $W_C - TF$ $\tau_{sed} - TF$
Facteurs influents	$f_{résiduelle}$ f_{FeOx} COP_{NUM} pCO_2	Manning $\tau_{ero} - TF$ $E - TF$		$W_C - F$ $\tau_{sed} - F$

Ces résultats indiquent clairement l'importance du pH sur la physico-chimie des ETMs dans les eaux de surface. Ils permettent également d'isoler quatre facteurs physico-chimiques additionnels. Ces facteurs indiquent les paramètres physico-chimiques à étudier en priorité pour décrire le transport des ETMs. Ainsi, la fraction résiduelle donne des informations sur la mobilité des ETMs et sur la fraction capable de passer de la phase particulaire à la phase dissoute. Les paramètres f_{FeOx} et COP_{NUM} décrivent la composition des MES et la capacité de ces derniers à adsorber des ETMs. Enfin, la pression du dioxyde de carbone (pCO_2) permet d'estimer la concentration des carbonates en solution et peut être reliée à l'alcalinité de l'eau.

La seconde catégorie de facteurs, les facteurs hydrodynamiques, inclut de nombreux paramètres du modèle d'érosion – sédimentation ainsi que le paramètre de Manning. Cet ensemble de facteur a mis en évidence l'importance de l'érosion de MES sur la physico-chimie de la rivière puisque les hypothèses de composition des MES reposent uniquement sur la concentration totale en MES dans l'eau.

L'analyse de sensibilité a également fait ressortir une variation des résultats en fonction de l'ETM choisi. Ainsi, le Kd moyen du cuivre est jugé sensible au paramètre COP_{NUM} , qui définit la concentration en carbone organique particulaire. Par contre, le Kd moyen du plomb n'y est pas du tout sensible. Ce résultat suggère qu'un choix différent d'ETMs mènera à un nouveau jeu de facteurs sensibles, limitant la portée de cette étude aux éléments autres que le cuivre et le plomb.

De plus, une variation spatiale de l'influence de certains facteurs a été observée. En effet, certains facteurs liés à l'érosion et à la sédimentation voient leur influence augmenter significativement vers l'aval de la rivière. Ces résultats doivent tenir compte des importants intervalles de confiance associés, mais permettent tout de même d'identifier un effet intégrateur sur la rivière.

Enfin, ces résultats suggèrent de nombreuses pistes de réflexion quant au changement d'échelle de la modélisation du transport des ETMs. En effet, l'analyse de sensibilité a mis en évidence les facteurs ayant la plus grande influence sur le Kd moyen d'un ETM ainsi que sur la dispersion de ce dernier. Ainsi, un modèle parcimonieux, incluant un minimum d'entrées et de paramètres, pourrait n'inclure que les facteurs influents et fixer tous les paramètres non influents. Une telle approche empirique ou statistique permettrait de réduire considérablement la complexité du modèle tout en conservant un maximum d'information.

Résumé des principaux résultats

Cette section résume les principaux résultats obtenus lors de ces travaux

L'objectif de ce travail a été de développer des approches de modélisation permettant de décrire et de prédire le transport des ETMs en rivière et d'identifier les principaux processus affectant ces transferts à diverses échelles spatiales et temporelles. Dans un contexte de contamination modérée comme l'est la Garonne dans son cours moyen entre Toulouse et la retenue de Malause, les approches de modélisation ont permis d'améliorer la compréhension du transport des ETMs en rivière. Ces approches ont inclus quatre processus, soit l'hydraulique, le transport avec stockage transitoire des matières dissoutes et particulaires, l'érosion – sédimentation et la séparation des ETMs entre les phases dissoutes et particulaires.

Une première approche de modélisation du transport des ETMs a été réalisée à l'aide d'un modèle de rivière discrétisé en régime stationnaire (à débit et apport en MES et ETMs constants) et appliquée à deux conditions hydrologiques contrastées (hautes eaux et étiage). Ce modèle a utilisé un modèle d'adsorption – désorption à K_d fixe. Cette approche a démontré l'importance des quatre processus dans le transport des ETMs et a mis en évidence la possibilité de simuler ce transport à l'aide de modèles simples en régime stationnaire tout en soulignant les difficultés à passer au régime dynamique. Ces difficultés se trouvaient dans la description des processus d'érosion – sédimentation ainsi que dans le modèle d'adsorption – désorption utilisé. Ces résultats ont orienté les travaux suivants en régime dynamique, durant lesquels des modifications ont été apportées à la modélisation des MES ainsi qu'au modèle d'adsorption – sédimentation.

La seconde approche de modélisation a utilisé un couplage en Fortran 90 de trois modèles différents, soit les modèles MOHID, OTIS et WHAM. Le premier a fourni les modules hydrauliques et d'érosion – sédimentation. Le second, le module de transport par advection – dispersion et stockage transitoire. Enfin, le troisième a fourni le modèle physico-chimique d'adsorption – désorption. Le modèle couplé résultant permet donc la simulation du transport des ETMs en rivière soumis aux quatre processus en utilisant les modèles de pointe existant dans la littérature. Les paragraphes qui suivent reprennent chaque processus modélisé et rappellent les principales conclusions en découlant quant au transport des ETMs.

Module hydraulique

Dans les approches de modélisation développées, le modèle hydraulique est la base décrivant le comportement des ETMs. Dans un premier temps, une implémentation développée localement des équations complètes de St-Venant a été utilisée comme base. Ensuite, l'environnement de modélisation MOHID a été utilisé.

Les équations de St-Venant n'ont qu'un seul paramètre à calibrer : le coefficient de Manning (ou son inverse, le coefficient de Strickler). Bien que deux implémentations différentes des équations de St-Venant aient été utilisées aux chapitres 3 et 4, ce paramètre a été calibré avec succès dans les deux cas à la même valeur et cette valeur numérique a pu être comparée à celles colligées par Chow et al (1988), soit une rivière ayant un lit de gravier et des berges enrochées. Cette description s'applique très bien à de grandes sections de la Garonne décrites par Steiger et al. (2001).

Le modèle hydraulique a permis de calculer les vitesses d'écoulement en tout point de la rivière. Puisque le débit entrant dans le secteur de rivière modélisée est constant, ces vitesses d'écoulement n'ont pas d'influence sur les bilans de masse. Les vitesses d'écoulement permettent cependant d'estimer les contraintes de cisaillement sur le lit de la rivière qui, à leurs tours, servent au calcul de l'érosion et de la sédimentation. Ainsi, une description réaliste des vitesses d'écoulement a été

essentielle à une bonne description du processus d'érosion – sédimentation. Cette importance a été mise en valeur par l'analyse de sensibilité, où le coefficient de Manning a été inclus dans les catégories des facteurs influents et très influents, selon le score considéré.

Module de transport et de stockage transitoire

Lorsque l'hydraulique de la rivière a été simulée de façon satisfaisante, il a été possible d'y coupler le module de transport et de stockage transitoire. Ce module a utilisé les équations de transport d'advection et dispersion. Cependant, les premières tentatives de calibration à partir de données de traçage sous différentes conditions hydrologiques ont démontré que ces équations étaient insuffisantes et qu'un modèle de stockage transitoire était nécessaire pour bien décrire le transport d'un élément conservatif, dissous ou particulaire (voir chapitre 3). Le besoin d'utiliser un modèle de stockage transitoire a été mis en évidence par la calibration indépendante du modèle hydraulique puisque les vitesses d'écoulement moyennes de l'eau sont supérieures à la vitesse du traceur. Le modèle de stockage transitoire OTIS (Bencala and Walters, 1983) a été utilisé pour tenir compte de l'hétérogénéité de la rivière, notamment de la zone hyporhéique. Ce modèle a montré au chapitre 3 une excellente capacité de reproduction des observations. Cependant, le passage à l'échelle de temps annuelle a réduit son importance. En effet, le modèle de stockage transitoire appliqué au cas d'étude a permis de ralentir le passage du pic de concentration du traceur de quelques heures sur des secteurs de 12 à 28 kilomètres. Cependant, bien qu'il permette d'estimer les dimensions de la zone hyporhéique en l'assimilant à la zone de stockage transitoire, le modèle OTIS n'a démontré aucune influence sur les flux d'ETMs annuels ou sur les concentrations simulées en continu. Ce fait s'est expliqué principalement par la faiblesse des variations de concentrations en ETMs. En effet, les modèles de stockage transitoire sont utiles pour représenter la réponse d'une rivière à une injection ponctuelle importante. Lorsque les concentrations sont à l'équilibre entre la rivière et la zone de stockage transitoire, ou qu'elles varient lentement, la zone de stockage ne possède pas de capacité de stockage excédentaire pour faire varier significativement les concentrations en rivière.

Cette absence d'influence a également été observée lors de l'analyse de sensibilité. En effet, les facteurs associés au modèle OTIS (l'aire de la section transversale de stockage A_S et le taux d'échange α) n'ont démontré aucune influence. Ces résultats doivent cependant être interprétés en fonction des scores testés. En effet, les deux scores ont étudié le K_d moyen et l'amplitude de sa variation en fonction de l'hydrologie. Puisque le modèle de stockage transitoire n'a aucun lien avec la physico-chimie, il était prévisible de ne pas observer de sensibilité.

Enfin, si le stockage transitoire n'a pas d'effet sur des événements à l'échelle annuelle, il reste un processus très important pour des événements ayant lieu à des échelles de temps plus courtes comme, par exemple, un déversement important de contaminant associé à des métaux.

Module d'érosion – sédimentation

Puisque de nombreux ETMs sont associés aux MES, le sort de ces deux éléments est intimement lié. C'est pourquoi un modèle d'érosion – sédimentation basé sur les équations de Partheniades (1965) a été couplé aux deux modèles précédents. Le premier modèle construit sur la base d'une seule classe de MES, décrit au chapitre 3, a mis en évidence la variation de la composition des MES en fonction des conditions hydrologiques. Ainsi, les paramètres permettant de décrire les concentrations de MES à l'étiage sont très différents de ceux décrivant la période de crue. Ce résultat, suggérant que la nature des MES soit différente selon les conditions hydrologiques, a été étudié sur la Garonne (Probst, 1983;

Veyssy et al., 1996, 1998; Steiger and Gurnell, 2003) et sur de nombreuses rivières à travers le monde (Meybeck, 1982; Walling, 1983; Rachold et al., 1996). Il a donc orienté les choix de modélisation pour la simulation des MES à un pas de temps infra-journalier sur une échelle annuelle. C'est pourquoi deux classes de MES ont été utilisés au chapitre 4. La première, composée de MES sédimentant facilement, existe principalement en période de crue, tandis que la seconde sédimente très peu et est présente en tout temps, incluant les périodes d'étiage.

L'utilisation des équations de Partheniades a également mis en évidence l'importance de la morphologie de la rivière dans la description des processus d'érosion – sédimentation. En effet, l'utilisation de profils transversaux de la Garonne a permis de modéliser les zones de radiers (sujets à l'érosion) et de mouilles (plus propices à la sédimentation). La simulation des MES a également permis de retrouver les zones morphologiquement actives définies par Steiger et al. (2001). Enfin, la modélisation a mis en évidence les zones d'accumulation de sédiments ainsi que d'ETMs.

Les calculs de flux de MES sédimentés sont principalement dus aux MES fines (première classe) puisque l'essentiel du flux de MES traverse la rivière lors des périodes de crues, tel que démontré par de nombreuses études (Walling and Webb, 1982; Milliman and Syvitski, 1992; Coynel et al., 2004; Oeurng et al., 2010). Cependant, les MES très fines (seconde classe) ont démontré une grande influence sur la physico-chimie de la rivière durant l'analyse de sensibilité (voir chapitre 5). Cette influence dépend des hypothèses physico-chimiques employées et dans le cas de la Garonne, c'est du lien entre la concentration en MES dans l'eau et le pourcentage de carbone organique particulaire que découle cette influence. Ce lien a d'ailleurs été démontré par de nombreuses études (Probst, 1983; Semhi, 1996; Veyssy et al., 1996).

Il faut finalement noter que le lien entre la physico-chimie et les MES ne dépend que de la concentration totale en MES. Ainsi, les choix de modélisation effectués peuvent faire l'objet de modifications dans d'autres contextes. Cependant, compte-tenu de l'importance de la concentration en MES sur les flux d'ETMs et compte-tenu de l'influence des paramètres d'érosion – sédimentation sur l'analyse de sensibilité, tout modèle de transport d'ETMs est très sensible au modèle d'érosion – sédimentation. La nature (granulométrie, minéralogie) et la composition physique et chimique des MES doit donc faire l'objet d'études très attentives. Enfin, le processus d'érosion – sédimentation est intrinsèquement spatialisé, l'érosion ayant lieu dans des zones très distinctes et différentes des zones de sédimentation. L'analyse de sensibilité a également mis en évidence cette spatialisation.

Module d'adsorption – désorption

Le dernier maillon de la chaîne de modèles a consisté en un modèle d'adsorption – désorption séparant les ETMs en deux phases : dissoute et particulaire. L'utilisation d'un modèle de K_d fixe a permis, à l'aide d'un seul paramètre, de représenter un ETM sous ces deux phases. Cependant, la séparation entre ces deux phases est linéaire, ce qui sous-entend une capacité d'adsorption infinie et une indépendance entre le comportement des ETMs et la physico-chimie de l'eau. Bien que les ETMs soient présents en concentration loin de la saturation, les conditions physico-chimiques des eaux de surface démontrent une grande variabilité. C'est pourquoi un modèle de spéciation chimique tel que WHAM a été couplé aux équations pour permettre de simuler le comportement dynamique des ETMs.

Le modèle du K_d fixe a été utilisé sur tous les modèles développés. Dans le contexte des conditions hydrologiques stables du chapitre 3, la valeur du K_d a été fixée à la moyenne des K_d observés sur le secteur. Ce faisant, des K_d très similaires ont été utilisés pour la simulation à l'étiage et la simulation

en crue. Cependant, une telle proximité entre les K_d à l'étiage et en crue n'est pas habituelle et de nombreuses études signalent une forte variation du K_d en fonction des conditions hydrologiques et de la concentration en MES (Aubert et al., soumis; Di Toro et al., 1986; Honeyman and Santschi, 1988; Guéguen and Dominik, 2003; Roussiez et al., 2013). C'est pourquoi le modèle de spéciation chimique WHAM a été couplé au modèle hydrodynamique MOHID.

Le modèle MOHID – WHAM a exigé l'ajout de nombreuses variables d'entrées en plus des nombreux paramètres requis par le modèle WHAM et la formulation de certaines hypothèses physico-chimiques. Cet ajout de complexité a cependant permis de mettre en évidence des variations importantes du K_d à deux échelles : l'échelle événementielle (telle qu'une crue ou un étiage) et l'échelle annuelle.

Le modèle MOHID – WHAM a, entre autre, nécessité l'ajout du pH parmi les variables d'entrées. Puisque des séries temporelles de pH à haute résolution étaient disponibles, elles ont été utilisées en entrée de modèle. Dans le contexte des hypothèses de modélisations utilisées, ces variations de pH ont généré des variations importantes du K_d des ETMs simulés. L'effet a été maximal sur la phase dissoute du plomb puisque les concentrations simulées du plomb dissous ont varié d'un facteur 10 durant ces épisodes avec, toutefois, un effet beaucoup moins senti sur la concentration en plomb de la phase particulaire. Le cuivre a été soumis aux mêmes variations avec des effets tout aussi visibles, quoique moins importants. Ce résultat a mis en évidence un processus imprévu, soit une variation importante du K_d des ETMs due à l'importante variation de pH, elle-même due à la respiration des algues en rivière. Ce processus a été observé sur différentes rivières (Brick and Moore, 1996; Nimick et al., 2003), mais les travaux similaires sont embryonnaires sur la Garonne (Coutaud et al., 2014). Ainsi, il est fort probable que certaines hypothèses chimiques posées dans le cadre de ces simulations doivent être modulées par la prise en compte de ce processus. Son importance pourra ensuite être analysée en fonction des conditions saisonnières et hydrologiques. Parmi ces hypothèses, notons :

- L'utilisation d'une concentration en bicarbonates constante bien que les processus biologiques puissent en consommer ou en émettre
- L'absence de processus faisant varier le pH en rivière
- L'instantanéité des réactions chimiques par rapport aux processus hydrodynamiques
- L'absence d'oxydes de fer et de manganèse sous forme colloïdales qui pourraient tamponner les variations journalières.

Néanmoins, le modèle suggère que la variation journalière du pH est une réalité ayant un effet potentiel important sur la spéciation des ETMs et plus d'information sur la variation journalière de la physico-chimie (ions majeurs et carbonates, par exemple) de l'eau sera nécessaire pour permettre de quantifier son effet sur les ETMs.

À l'échelle annuelle, la physico-chimie de la Garonne est influencée par les saisons (Probst, 1983; Etchanchu, 1988; Semhi, 1996). Le K_d simulé du cuivre aux étiages d'été a été plus élevé de près d'un demi-point par rapport aux valeurs moyennes calculées le reste de l'année. L'hypothèse de simulation expliquant cette observation est la teneur en COP des MES. En effet, cette teneur est inversement proportionnelle à la concentration en MES. Or, les MES prélevées lors des événements d'étiage sévère sont en très faible concentration, suggérant une très forte fraction de carbone organique. Ainsi, puisque le cuivre montre une grande affinité avec le carbone organique (Xue and Sigg, 1993; Xue et al., 2000) et que le modèle WHAM suggère une sensibilité très forte entre le cuivre et la matière organique (Lofts and Tipping, 2000; Tipping et al., 2003), les MES présentes à l'étiage sont en mesure

de fixer davantage de cuivre que le reste de l'année. Cette hypothèse a été supportée par les travaux d'Aubert et al. (soumis) qui ont observé une relation inverse entre le K_d du cuivre et la concentration en MES.

Aubert et al. (soumis) ont observé une relation similaire pour le K_d du plomb, mais le modèle n'a pas été en mesure de la reproduire. Cet écart entre les observations et la simulation s'est expliqué par l'adsorption préférentielle du plomb aux oxydes de fer. En effet, WHAM suggère que la quasi-totalité du plomb se fixe aux oxydes de fer. Or, puisque la fraction de ces oxydes a été gardée constante quelle que soit la concentration en MES, l'adsorption du plomb a été affectée marginalement par les autres fractions de MES et son K_d a dépendu beaucoup plus de la physico-chimie que des conditions hydrodynamiques du modèle. Ce résultat suggère cependant que la compréhension des processus affectant les oxydes de fer pourrait grandement affecter les résultats de simulation.

Le modèle MOHID – WHAM a tout de même permis d'estimer les flux annuels de deux ETMs, le cuivre et le plomb, et de comparer ces flux à ceux calculés par le modèle MOHID couplé à un modèle de sorption – désorption classique à K_d fixe. Ces calculs ont suggéré que le flux annuel traversant un secteur de rivière d'un ETM à phase particulaire dominante comme le plomb est similaire quel que soit le modèle de sorption – désorption choisi. À l'inverse, une variation importante de flux peut être calculée dans le cas d'ETM ayant une importante phase dissoute (le cuivre, par exemple) en fonction du modèle choisi.

L'analyse de sensibilité a mis en évidence l'importance relative des différents facteurs nécessaires au modèle WHAM. Elle a bien sûr rappelé l'importance fondamentale du pH sur les réactions chimiques, mais également l'importance du carbone organique particulaire sur le K_d . En effet, les différents paramètres d'érosion – sédimentation apparaissant comme sensible ne l'ont été qu'à cause de leur importance dans la détermination du taux de COP dans les MES. Une autre conclusion très intéressante de l'analyse de sensibilité a été la faible sensibilité du K_d aux concentrations des différents ions majeurs. Ce résultat suggère que le modèle WHAM n'a pas besoin d'une connaissance précise des variations de concentration des ions majeurs lorsqu'il est appliqué à des eaux douces à pH neutre à élevé (pH entre 6 et 9, soit les limites de l'étude de sensibilité). Le passage à des pH plus acides pourrait être envisagé puisque le modèle WHAM a été développé à l'origine pour des eaux acides (pH descendant jusqu'à 3) et peu tamponnées (Tipping and Hurley, 1992). Cependant, le modèle WHAM estime la force ionique d'une solution à l'aide de la théorie de Debye-Hückel (Tipping, 1994). Or ce modèle n'est valide qu'à de faibles forces ioniques, donc à de faibles concentrations en sels dissous. Il ne faudrait donc pas transposer ce résultat à des eaux beaucoup plus chargées en ions majeurs telles que celles retrouvées en estuaire ou en conditions marines sans recherches supplémentaires.

Analyses de sensibilité

Le modèle couplé MOHID-OTIS-WHAM ne permet pas de quantifier directement l'importance de chacun des processus modélisés. Cette quantification a donc été réalisée à l'aide d'une étude de sensibilité utilisant la méthode de Morris.

L'analyse de sensibilité a mis en évidence l'importance de facteurs physico-chimiques tels que le pH ou la concentration en carbonates sur le partitionnement dissous – particulaire des ETMs modélisés (cuivre et plomb). Cependant, en plus des facteurs physico-chimiques, de nombreux facteurs liés au processus d'érosion – sédimentation ont pu être mis en évidence. Dans le cadre des hypothèses de simulation utilisées, l'importance du processus d'érosion – sédimentation sur le partitionnement des

ETMs a été lié directement à la composition des matières en suspension, lien observé lors de nombreuses études sur la Garonne.

Enfin, les nouvelles connaissances tirées du modèle couplé MOHID – OTIS – WHAM ainsi que de ses analyses de sensibilité permettent de concevoir une simplification du modèle d'adsorption – désorption basée sur le site d'étude (la Garonne ou une autre rivière) et le comportement physico-chimique de l'ETM considéré. Par exemple, la modélisation du transfert du plomb dans le secteur étudié du fleuve Garonne pourrait être réalisée par un modèle d'adsorption très simple à K_d fixe puisque le K_d modélisé par le modèle couplé a varié avec une très faible amplitude. De plus, les différents choix de modélisation (K_d fixe ou K_d variable) ont permis le calcul de flux très similaires. Ainsi, une relation empirique simple entre le K_d et le pH moyen de la rivière considérée permettrait l'utilisation d'un modèle très simple d'adsorption – désorption et il est possible de poser l'hypothèse qu'une telle relation sera suffisante pour tout élément voyageant principalement sous forme particulaire. À l'inverse, le K_d du cuivre a été soumis à des variations de grande amplitude lors des simulations dynamiques et les différents scénarios de transferts de cuivre (K_d fixe ou variable) ont montré une grande variation dans les flux de cuivre à l'exutoire du secteur d'étude. Ainsi, une relation forte a été observée entre le K_d et le pH de la rivière, mais également entre le K_d et les concentrations en MES. Des relations empiriques simples peuvent donc être construites entre le K_d , le pH et la concentration en MES, mais le modèle de transport gagnera beaucoup en précision à utiliser un modèle d'adsorption – désorption à K_d variable.

Conclusions et perspectives

Cette section intègre les principales conclusions tirées de ces travaux, les limitations associées à la construction du modèle ainsi qu'à sa calibration avant d'offrir des perspectives de travaux futurs.

Conclusion générale

Ces travaux ont porté sur la modélisation des éléments traces métalliques (ETM) dans les eaux de surface. L'absence de modèle capable de décrire le transport d'ETM soumis à une hydrologie dynamique et à une physico-chimie complexe nous a mené à développer des modèles couplant différents sous-modules représentant des processus distincts, à savoir l'hydraulique, le transport d'espèces en suspension dans l'eau, l'érosion – sédimentation ainsi que l'adsorption – désorption des ETMs. Nous avons testé le modèle développé sur le fleuve Garonne dans son cours moyen, soit entre Toulouse et la retenue de Malause (70 km). Ce secteur, soumis à une morphologie très contrastée, a été utilisé en conditions hydrodynamiques variables.

L'utilisation d'un modèle hydrodynamique basé sur les équations de Saint-Venant en une dimension et sur les équations de transport (advection et dispersion) ont tout d'abord permis d'identifier l'importance de l'hydrologie sur le transport des ETMs. Ces résultats se sont traduits par des calibrations du modèle très différentes en fonction des conditions hydrologiques qui nous ont permis d'estimer les caractéristiques des matières en suspensions (MES) en fonction de la condition hydrologique considérée. Suite à ces premiers résultats, l'influence de l'hydrologie dynamique a été représentée à l'aide d'un modèle hydraulique dynamique, MOHID River Network (MRN), et d'un modèle d'érosion et sédimentation considérant deux classes de particules distinctes : une classe de particules très fines et une classe plus grossière. Ces deux classes ont représenté l'hétérogénéité des MES dans les rivières et ont permis de simuler autant les forts taux de sédimentation observés en période de crue que l'érosion de particules très fines en période d'étiage. Enfin, avant d'appliquer ce modèle au transport des ETMs, le processus d'adsorption – désorption a été décrit à l'aide de deux modèles distincts. Le premier, un modèle à K_d fixe, considère le rapport entre les ETMs dissous et particulaires constant. Le second, le modèle physico-chimique complexe WHAM, intègre la variation dynamique de la physico-chimie de l'eau pour calculer un coefficient d'adsorption – désorption variant en fonction des conditions hydrodynamiques de la rivière. Le couplage du modèle MOHID – WHAM, appliqué aux flux de plomb et de cuivre sur le secteur concerné a permis de mettre en évidence d'une part la capacité du modèle à simuler la dynamique des ETMs et d'autre part l'influence des variations physico-chimiques sur les transferts d'ETMs. Cette influence sur les flux a été visible principalement sur le cuivre, un ETM possédant une fraction dissoute importante, tandis qu'elle était beaucoup moins visible sur le plomb, un ETM présent très majoritairement sous forme particulaire. De plus, le modèle MOHID – WHAM a permis de simuler les variations du K_d infra-journalières dues principalement à la variation du pH générée par la biologie de la rivière.

Le modèle MOHID – WHAM développé est un modèle mécanistique très complexe et nécessitant de très nombreux paramètres et variables d'entrée. Nos travaux ont pu, à l'aide d'une analyse de sensibilité, quantifier l'importance relative des différents processus simulés et des facteurs spécifiques les plus influents dans le cadre des hypothèses de modélisation utilisées. Ces facteurs ont pu être réduits à deux classes : les facteurs physico-chimiques (pH et concentration en carbonates) et les facteurs hydrodynamiques, principalement liés à l'érosion et la sédimentation.

Ces travaux suggèrent que la complexité des modèles d'adsorption – désorption peut être réduite en fonction du comportement de l'ETM considéré. Ainsi, les flux d'ETMs très particuliers comme le plomb peuvent être simulés à l'aide de modèles simples comme le modèle à K_d fixe. À l'inverse, les flux d'ETMs possédant une fraction dissoute importante comme le cuivre seront simulés plus précisément à l'aide de modèles physico-chimiques plus complexes.

De façon plus générale, ces travaux montrent encore une fois l'utilité des approches de modélisation pour aider à comprendre les processus dynamiques dans le temps et l'espace et arriver à mieux les représenter. Cette compréhension pourra ensuite être utilisée pour concevoir des campagnes de mesure capable d'observer des phénomènes spécifiques. Enfin, les modèles constituent d'excellents outils de communication permettant l'intégration de connaissances provenant de disciplines différentes. Cependant, certaines limitations importantes doivent être soulignées pour une application plus large de l'outil développé.

Limites de la modélisation

Développer un modèle sans données pour le valider est un exercice périlleux. Cependant, même avec peu de données, il est possible d'en tirer des enseignements intéressants. Dans le cadre de ces travaux, un jeu de données intéressant a pu être utilisé (90 mesures ponctuelles à l'amont du modèle tirées d'Aubert et al. (soumis) et 85 mesures lors des quatre campagnes de 2004-2005 sur la Garonne (Sánchez-Pérez et al., 2006)). Ainsi, les résultats géochimiques présentés dans ces travaux ont tous été calibrés avec des données mesurées, mais le modèle n'a pu être validé sur des jeux de données indépendants. Néanmoins, l'analyse des paramètres calibrés a révélé que ces derniers étaient cohérents avec les mesures réalisées par diverses études indépendantes. Il reste cependant nécessaire, afin de valider la robustesse du modèle, de le confronter à des cas d'études différents.

De plus, la collecte de données a été réalisée de façon indépendante au développement du modèle. Dans ces conditions, les données de terrain n'ont pas été réfléchies pour être en adéquation avec les besoins de modélisation. Néanmoins, ces premières données ont permis le développement de modèles qui, à leur tour, pourront suggérer de nouvelles campagnes de mesure pour en raffiner les hypothèses.

Le choix des ETMs utilisés dans les simulations du modèle couplé MOHID – WHAM constitue également une limite des approches de modélisation employées. En effet, les deux ETMs ont été choisis pour maximiser le contraste dans leur transport, le cuivre étant présent principalement sous forme dissoute et le plomb principalement sous forme particulaire. Cependant, le modèle WHAM suggère des phases d'adsorption préférentielles pour chaque ETM. Cela signifie que le modèle doit être validé pour tous les ETMs d'intérêt avant de lancer des simulations. À titre d'exemple, cette étape n'a pu être réalisée pour l'uranium puisque sa chimie est très complexe et le modèle WHAM en fait une description trop incomplète (Lofts, communication personnelle). De plus, le modèle WHAM ne permet l'adsorption que des cations puisque tous les sites d'adsorption simulés sont chargés négativement. Ce faisant, des éléments souvent problématiques tels que l'arsenic ou l'antimoine ne peuvent être simulés par le modèle couplé MOHID – WHAM. Une expansion des bases de données devrait donc être envisagée pour ces éléments.

Le choix a également été fait de simuler le transport de chaque ETM indépendamment. Ainsi, le transport de deux ETMs est complètement découplé alors qu'en réalité, une compétition peut exister entre les deux ETMs en plus de la compétition avec les ions majeurs présents pour les différents sites d'adsorption. Dans le cadre de ces travaux, l'hypothèse que les concentrations en ETMs soient suffisamment faibles pour ne pas entraîner de compétition entre deux métaux a été jugée satisfaisante, cette hypothèse ayant déjà été utilisée dans la littérature (Koelmans and Luklema, 1992; Radovanovic and Koelmans, 1998). Cependant, dans le contexte d'une contamination importante en ETMs, certains éléments traces pourraient intervenir en concentrations suffisantes pour entraîner une

compétition sur les différentes phases adsorbantes, en fonction des conditions physico-chimiques. L'hypothèse d'indépendance doit donc être validée pour chaque cas d'étude.

Le modèle WHAM a également été utilisé sur une plage différente de ses applications habituelles. Ainsi, il a été détecté qu'à des pH élevés tels que ceux observés sur la Garonne, la complexation des carbonates est problématique et peut remettre en question les estimations de concentration et flux d'ETMs.

La précipitation des phases minérales est un processus qui a été négligé dans l'élaboration des hypothèses physico-chimiques. Les carbonates et les oxydes de fer ou d'aluminium n'ont donc pas été produits par le modèle WHAM. La précipitation est une réaction possible dans l'implémentation originale du modèle WHAM, mais elle n'a pas été introduite dans le modèle couplé MOHID – WHAM. Cette absence s'explique entre autre par la dynamique de la précipitation beaucoup plus lente que les autres réactions d'équilibre chimique. En effet, le modèle WHAM ne calculant que l'équilibre chimique, aucune réaction chimique dynamique n'est possible.

Enfin, dans les résultats de simulation présentés, si l'hypothèse d'un taux de COP dans les MES inversement proportionnel à la concentration en MES a été validée par un grand nombre d'études de terrain (Meybeck, 1982; Veyssy et al., 1996), les hypothèses formulées concernant la fraction d'oxydes de fer et de manganèse sont beaucoup moins fortes. Dans ces conditions, mesurer la concentration en oxydes de fer dans les eaux naturelles pourrait améliorer la prédiction de la mobilité entre les phases dissoutes et particulières des différents ETMs.

Perspectives

La modélisation d'éléments présents en très faibles concentrations tels que les ETMs dans les eaux de surface n'est pas encore un champ de recherche arrivé à maturité. C'est pourquoi ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives abordées dans cette section.

L'un des principaux défis de la modélisation des ETMs dans les eaux de surface est la difficulté d'obtenir des observations en quantités suffisantes pour permettre la calibration d'un modèle et, surtout, sa validation. De plus, les fleuves et rivières étant des milieux très dynamiques, la meilleure stratégie de prélèvement pour alimenter un modèle reste la constitution de séries temporelles d'observations. Idéalement, un minimum de deux séries temporelles est nécessaire : une première pour définir les conditions amont de la physico-chimie de la rivière ainsi qu'une seconde plus à l'aval pour comparer le modèle à la réalité observée. De telles séries doivent avoir une résolution temporelle suffisante pour bien décrire les processus modélisés. La résolution minimale est souvent définie comme étant la moitié de l'événement à échantillonner (théorème de Nyquist-Shannon). Sur un fleuve comme la Garonne, un épisode de crue peut durer de quelques jours pour un événement ponctuel à quelques semaines pour la crue de fonte. Ainsi, un taux d'échantillonnage minimal peut être d'un échantillon par semaine pour les processus lents comme la fonte à un échantillon par jour pour une crue typique, bien que les processus d'hystérésis hydrologiques ou les caractéristiques physiques du bassin versant puissent requérir un échantillonnage plus fin (Coynel et al., 2004, 2007; Oeurng et al., 2011). Enfin, les variations de pH observées sur la Garonne suggèrent une variation diurnale importante. Ce phénomène devrait faire l'objet d'une étude en soit pour valider les sorties de modèle observées.

La modélisation du stockage transitoire n'a pas été un processus important dans le cadre de ces travaux. Cependant, certains travaux ont testé l'utilité d'inclure des processus physico-chimiques dans la zone de stockage transitoire (Bencala and Walters, 1983; Runkel, 2009) et cette avenue pourrait permettre d'observer une nouvelle dynamique des ETMs similaire à celle déjà observée pour le phosphore (Bonvallet Garay et al., 2001; Vervier et al., 2009). Enfin, le stockage transitoire pourrait être simulé à l'aide d'un modèle hydrodynamique tridimensionnel incluant des échanges avec la zone hyporhéique. Cependant, un modèle conceptuel tel qu'OTIS demeurera toujours beaucoup plus simple à mettre en œuvre et à utiliser.

Les éléments traces métalliques possèdent une physico-chimie qui leur est propre. De ce fait, le modèle WHAM permet d'identifier les variables clés permettant de décrire leur physico-chimie. Dans le cadre de ces travaux, il a été possible d'identifier les oxydes de fer comme étant un adsorbant très important du plomb aux pH considérés. Ainsi, une connaissance approfondie de la dynamique de ces oxydes de fer permettrait fort probablement d'améliorer la description du transport du plomb dans les rivières. Cependant, bien que la chimie du fer soit bien connue, peu d'études à l'échelle du réseau hydrographique ou du bassin versant ont été réalisées pour en décrire les transferts.

Le transport d'un ETM tel que le cuivre est contrôlé principalement par la matière organique. Dans ce cas, de nombreux modèles de bassin versant incluent le transport du COP ou du COD. Il serait intéressant de comparer leurs résultats à ceux obtenus par l'équation empirique simple utilisée dans nos travaux. De plus, la croissance de biofilm peut offrir une surface de contact importante capable d'adsorber des ETMs. Ce stock est-il important? Négligeable? Des mesures in-situ permettraient de répondre à cette question. En effet, des mesures de concentrations des ETMs dans les biofilms avaient été réalisées à titre exploratoires dans le cadre du programme P1 Ecobag (2004) sur ce tronçon de

Garonne montrant notamment pour le cuivre des concentrations significatives, en raison de l'affinité de cet élément pour la matière organique (A. Probst, communication personnelle). En cas de stock important, il s'agirait d'un processus intéressant à modéliser puisqu'il a été démontré que le détachement de biofilm pouvait être très localisé dans le temps (Boulêtreau et al., 2006).

Il reste également de nombreuses zones d'ombre quant à la chimie de certains ETMs. Ainsi, les tentatives de modéliser le transport de l'uranium se sont butées à un échec du à une chimie trop complexe (S. Lofts, communication personnelle) que le modèle WHAM n'est pas arrivé à représenter. Les facteurs de contrôle de la chimie de l'uranium n'ont donc pas pu être isolés et ne peuvent être décrits actuellement pas le modèle WHAM. Une expansion de la base de données chimique de WHAM sera donc nécessaire avant que cet ETM ne puisse être modélisé en rivière. En outre, de nombreux éléments traces ne sont pas pris en compte par le modèle chimique WHAM. Les plus notables sont les éléments présents sous forme anionique et cationique tels que l'arsenic et l'antimoine. Ainsi, bien que ces deux éléments possèdent une toxicité avérée, il n'est pas possible d'en modéliser le transfert en rivière en fonction de la physico-chimie de l'eau. Pour l'heure, la seule option de modélisation consiste à utiliser le modèle de sorption – désorption à K_d fixe.

Le modèle couplé MOHID – WHAM a permis de mettre en évidence l'influence de la physico-chimie et de l'hydromorphologie sur le transport des ETMs. Cependant, d'autres utilisateurs peuvent être intéressés par ce modèle. Par exemple, il a été possible d'estimer les flux et concentrations d'ETMs traversant tous les secteurs étudiés. Ainsi, le modèle peut estimer les périodes hydrologiques présentant les flux minimaux d'ETMs ou encore les périodes où la concentration en ETMs dépasse un seuil donné par l'utilisateur, permettant d'optimiser l'utilisation de l'eau par pompages, par exemple.

Le modèle WHAM calcule également une spéciation complète des ETMs. Puisque certains ETMs ont une toxicité variable en fonction de leur spéciation, il serait possible d'adapter le modèle MOHID – WHAM pour estimer la toxicité de l'eau en fonction des conditions hydrologiques et physico-chimiques.

L'analyse de sensibilité a mis en évidence les facteurs les plus importants du modèle couplé MOHID – WHAM. Elle a également isolé les facteurs peu influents. Les facteurs peu influents peuvent voir leur valeur être fixée à une constante, être regroupés en un méta-facteur, ou encore simplement être éliminés du modèle.

Ainsi, certains facteurs tels que la fraction d'acide humique (f_{AH}), la fraction d'argiles ($f_{argiles}$) ou la fraction d'oxydes de manganèse (f_{MnOx}) dans les MES ont révélé une très faible influence. Des valeurs par défaut peuvent être proposées à ces paramètres pour réduire le nombre de paramètres à fixer par calibration.

Une seconde approche conceptuelle consiste à regrouper des variables ou paramètres en facteurs génériques. Par exemple, dans le modèle WHAM, les cations peuvent occuper trois positions : être sous forme d'ion libre, former des sels avec les anions présents en solution ou être adsorbés à l'une ou l'autre des phases de carbone organique, d'oxydes métalliques ou d'argiles. Ainsi, les cations n'interagissent jamais directement entre eux, mais entrent en compétition pour se lier aux anions ou aux différents sites d'adsorption disponibles. Ces cations sont également nécessaires pour estimer la force ionique de la solution. Le modèle WHAM pourrait ainsi être simplifié grandement en considérant deux cations génériques. Ces deux cations auraient une charge de +1 et +2, puisque certains processus

chimiques courants dépendent uniquement de la charge des cations, par exemple, la force ionique ou les équations d'échange d'ions (Drever, 1997).

Enfin, l'équation reliant la teneur en carbone organique à la concentration en MES totales comporte trois paramètres (équation [151]). Or, seul le paramètre COP_{NUM} est influent. Les deux paramètres supplémentaires ont une signification physique (concentration minimale en MES dans les eaux MES_{Min} et taux de carbone sur les sols érodables du bassin versant $f_{COP_{Min}}$), mais le modèle n'est pas sensible à leur valeur. L'analyse de sensibilité suggère que de fixer leur valeur à zéro ne perturberait pas significativement le comportement du modèle tout en lui enlevant deux paramètres.

$$\%COP = \frac{COP_{NUM}}{MES - MES_{Min}} + f_{COP_{Min}} \quad [151]$$

Le modèle couplé MOHID – WHAM a tenté d'inclure un maximum de processus physiques et chimiques pour représenter le plus finement possible le transport des ETMs. Cependant, le résultat est un modèle d'une grande complexité et l'analyse de sensibilité a démontré que de nombreux facteurs ont une influence minimale sur les sorties. Ainsi, le passage du modèle à l'échelle du bassin versant peut profiter de certaines hypothèses simplificatrices listées ci-dessus pour réduire la complexité des processus ajoutés.

L'utilisation d'un modèle d'adsorption – désorption à K_d fixe constitue sans doute l'hypothèse la plus contraignante. Cependant, ces travaux ont démontrés que les flux totaux d'un ETM simulés étaient similaires peu importe le modèle d'adsorption – désorption lorsque l'ETM en question avait une phase particulaire importante, comme le plomb. Les modèles de K_d variables deviennent pertinents lorsque la phase dissoute doit être modélisée précisément.

L'un des avantages de travailler à l'échelle du bassin versant plutôt qu'à l'échelle d'un tronçon de rivière est la connaissance de la provenance de l'eau. Ainsi, il a été démontré que le bassin versant de la Garonne comprenait différentes formations géologiques et que les eaux issues de chaque formation avaient une physico-chimie qui lui était propre (Etchanchu, 1988). Or certaines approches de modélisation à l'échelle du bassin versant ont simulé avec succès la qualité physico-chimique (pH, cations, alcalinité, etc.) de l'eau des affluents en fonction de son origine géographique (Krysanova et al., 1998; Wade et al., 1999; Tong and Chen, 2002; Evans et al., 2006). Par exemple, Wade et al. (1999) sont parvenu à relier l'acidité, l'alcalinité et la concentration en calcium à l'occupation des sols à l'aide de simples modèles de mélange et de chimie simple. Si ces approches sont intégrées à des modèles de bassin versants, une telle approche permettrait de réduire les hypothèses chimiques à poser pour le modèle.

Une autre approche consiste à dégrader le modèle chimique d'adsorption et de lui trouver un analogue conceptuel ou empirique, aussi nommé un méta-modèle (modèle de modèle). Les résultats rapportés dans ces travaux suggèrent qu'un modèle d'adsorption – désorption simplifié nécessite une connaissance fine des variables d'entrées suivantes : concentrations en MES, pH ainsi que les carbonates (exprimées sous forme de pression CO_2 , de concentration en ion carbonate ou d'alcalinité). Les autres variables d'entrées chimiques (contenu en carbone organique, concentrations en ions majeurs, température, composition des MES) peuvent être rassemblées dans quelques paramètres intégrateurs. Un modèle de régression statistique pourrait alors être appliqué à un jeu de données généré à l'aide du modèle WHAM original. Une littérature abondante existe sur la construction de

méta-modèle (Reichert et al., 2011; Faivre et al., 2013). Cependant, une technique semble particulièrement prometteuse, soit l'entraînement d'un réseau de neurone à l'aide d'un modèle chimique mécanistique tel que WHAM (Antony et al., 2006). Cette approche pourrait permettre une modélisation empirique applicable à une très grande variété de cas d'étude en permettant de coupler une approche mécanistique, donc robuste, à une approche statistique, donc très économe en temps de calcul.

Finalement, le modèle MOHID – WHAM a été développé dans l'optique de la modélisation du transfert des ETMs en rivière. Or, de nombreux micropolluants (produits phytosanitaires, pharmaceutiques, polluants organiques, etc.) ont une dynamique similaire aux ETMs. Comme ces derniers, ils sont sujets aux différents processus hydrodynamiques (hydraulique, transport et stockage transitoire, érosion – sédimentation). Leur physico-chimie, par contre, peut être très différente de celle observée pour les ETMs. Ainsi, les processus d'adsorption dépendent davantage de leur caractère hydrophile ou hydrophobe que de leur charge cationique. De même certaines molécules organiques peuvent être dégradées en métabolites dont les impacts sont encore indéterminés. Cela dit, les approches de modélisation proposées peuvent être appliquées à ces molécules. Ainsi, deux ajustements devraient être suffisants pour proposer un modèle de transfert de micropolluant : l'adaptation du modèle de sorption – désorption en fonction de la molécule considérée ainsi que l'ajout d'un modèle de dégradation lorsque nécessaire. Des modèles d'adsorption adaptés aux produits phytosanitaires ont déjà été proposés (Boithias et al., 2014) et pourraient être inclus au modèle MOHID – WHAM.

Bibliographie

- Abdel-Moati, A.R., 1990. Behaviour and fluxes of copper and lead in the Nile River estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 30, 153–165.
- Akcil, A., Koldas, S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Clean. Prod.* 14, 1139–1145.
- Allen, H.E., Hansen, D.J., 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environ. Res.* 68, 42–54.
- Allison, J.D., Allison, T.D., 2005. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste (No. EPA/600/R-05/074). U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, US.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J., 1991. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual.
- Almås, Å.R., Lofts, S., Mulder, J., Tipping, E., 2007. Solubility of major cations and Cu, Zn and Cd in soil extracts of some contaminated agricultural soils near a zinc smelter in Norway: modelling with a multisurface extension of WHAM. *Eur. J. Soil Sci.* 58, 1074–1086.
- Ambrose, R.B., Wool, T.A., Martin, J.L., 1993. The Water Quality Simulation Program, WASP5: Model Theory, User's Manual and Programmer's Guide. U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, US.
- Ameziane, T., Garabetian, F., Dalger, D., Sauvage, S., Dauta, A., Capblancq, J., 2002. Epilithic biomass in a large gravel-bed river (the Garonne, France): a manifestation of eutrophication? *River Res. Appl.* 18, 343–354.
- Antony, S.J., Zhou, C.H., Wang, X., 2006. An integrated mechanistic-neural network modelling for granular systems. *Appl. Math. Model.* 30, 116–128.
- Aubert, D., Probst, J.-L., Probst, A., soumis. Influence of hydrological conditions on trace metal behaviour and dissolved/particulate partitioning in the upper Garonne and Ariège rivers (SW, France). *J. Hydrol.*
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2004. Cadmium transport in the Lot–Garonne River system (France) – temporal variability and a model for flux estimation. *Sci. Total Environ.* 319, 197–213.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.* 19, 769–786.
- Bagnold, R.A., 1977. Bed load transport by natural rivers. *Water Resour. Res.* 13, 303.
- Balistrieri, L.S., Mebane, C.A., 2014. Predicting the toxicity of metal mixtures. *Sci. Total Environ.* 466–467, 788–799.
- Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 2001. WATEQ4F -- User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters (No. U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129).
- Balseiro, C.F., Carracedo, P., Gómez, B., Leitão, P. c., Montero, P., Naranjo, L., Penabad, E., Pérez-Muñuzuri, V., 2003. Tracking the Prestige oil spill: An operational experience in simulation at MeteoGalicia. *Weather* 58, 452–458.
- Bargar, J.R., Brown Jr., G.E., Parks, G.A., 1997. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2639–2652.
- Baumgartner, A., Reichel, E., Lee, R., 1975. The world water balance: mean annual global, continental and maritime precipitation, evaporation and run-off. Elsevier scientific publishing company.
- Bednarova, Z., Kuta, J., Kohut, L., Machat, J., Klanova, J., Holoubek, I., Jarkovsky, J., Dusek, L., Hilscherova, K., 2013. Spatial patterns and temporal changes of heavy metal distributions in river sediments in a region with multiple pollution sources. *J. Soils Sediments* 13, 1257–1269.
- Bencala, K.E., Walters, R.A., 1983. Simulation of solute transport in a mountain pool-and-riffle stream: A transient storage model. *Water Resour. Res.* 19, 718.

- Berenbrock, C., Tranmer, A.W., 2008. Simulation of flow, sediment transport, and sediment mobility of the Lower Coeur d'Alene River, Idaho: U.S (No. 2008-5093), Geological Survey Scientific Investigations.
- Blake, W.H., Walsh, R.P.D., Barnsley, M.J., Palmer, G., Dyrinda, P., James, J.G., 2003. Heavy metal concentrations during storm events in a rehabilitated industrialized catchment. *Hydrol. Process.* 17, 1923–1939.
- Boithias, L., Sauvage, S., Merlina, G., Jean, S., Probst, J.-L., Sánchez Pérez, J.M., 2014. New insight into pesticide partition coefficient K_d for modelling pesticide fluvial transport: Application to an agricultural catchment in south-western France. *Chemosphere* 99, 134–142.
- Boithias, L., Sauvage, S., Taghavi, L., Merlina, G., Probst, J.-L., Sánchez Pérez, J.M., 2011. Occurrence of metolachlor and trifluralin losses in the Save river agricultural catchment during floods. *J. Hazard. Mater.*
- Bonvallet Garay, S., Sauvage, S., Vervier, P., 2001. Hydromorphological control of phosphorus in a large free-flowing gravel bed river: the Garonne River (France). *Regul. Rivers Res. Manag.* 17, 461–472.
- Boulêtreau, S., Garabetian, F., Sauvage, S., Sánchez Pérez, J.-M., 2006. Assessing the importance of a self-generated detachment process in river biofilm models. *Freshw. Biol.* 51, 901–912.
- Boutier, B., Chiffolleau, J.F., Auger, D., Truquet, I., 1993. Influence of the Loire River on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of Brittany. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 36, 133–145.
- Boutier, B., Chiffolleau, J.-F., Gonzalez, J.-L., Lazure, P., Auger, D., Truquet, I., 2000. Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France). *Oceanol. Acta* 23, 745–757.
- Boutier, B., Chiffolleau, J.-F., Jouanneau, J.-M., Latouche, C., Philipps, I., 1989. La contamination de la Gironde par le cadmium: origine, extension, importance.
- Braunschweig, F., Fernandes, L., Galvão, P., Pina, P., Neves, R., 2005. Mohid GIS-A geographical information system for water modeling software, in: *Geophysical Research Abstracts*. p. 08213.
- Brick, C.M., Moore, J.N., 1996. Diel variation of trace metals in the Upper Clark Fork river, Montana. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1953–1960.
- Brunel, C., Munoz, M., Probst, A., 2003. Remobilisation of Zn and Pb in a mountain stream contaminated by mining wastes during a moderate flood event (Ariège, France). *J. Phys. IV Proc.* 107, 233–236.
- Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P., Remy, J.C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.* 102, 151–161.
- Brunner, G.W., 2010. HEC-RAS River Analysis System - Users Manual (No. 4.1). Institute for Water Resources, Hydrologic Engineering Center, Davis, CA.
- Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., Probst, A., 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Appl. Geochem.* 24, 1324–1338.
- Cancino, L., Neves, R., 1999. Hydrodynamic and sediment suspension modelling in estuarine systems: Part I: Description of the numerical models. *J. Mar. Syst.* 22, 105–116.
- Cao, J., Xue, H., Sigg, L., 2006. Effects of pH and Ca competition on complexation of cadmium by fulvic acids and by natural organic ligands from a river and a lake. *Aquat. Geochem.* 12, 375–387.
- Cardenas, M.B., 2009. A model for lateral hyporheic flow based on valley slope and channel sinuosity: TECHNICAL NOTE. *Water Resour. Res.* 45, n/a–n/a.
- Carnell, R., 2012. Ihs: Latin Hypercube Samples.
- Caruso, B.S., 2004. Modeling metals transport and sediment/water interactions in a mining impacted mountain stream. *JAWRA J. Am. Water Resour. Assoc.* 40, 1603–1615.
- Caruso, B.S., Cox, T.J., Runkel, R.L., Velleux, M.L., Bencala, K.E., Nordstrom, D.K., Julien, P.Y., Butler, B.A., Alpers, C.N., Marion, A., Smith, K.S., 2008. Metals fate and transport modelling in streams

- and watersheds: state of the science and USEPA workshop review. *Hydrol. Process.* 22, 4011–4021.
- Chambel-Leitão, P., Braunschweig, F., Obermann, M., Trancoso, R., Galvão, P., Porto, A.L., 2006. Coupling SWAT and tempQsim Mohid River Network, in: *Geophysical Research Abstracts*. p. 10104.
- Chiffolleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Mar. Chem.* 47, 145–158.
- Chowdhury, U.K., Biswas, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G., Mandal, B.K., Basu, G.C., Chanda, C.R., Lodh, D., Saha, K.C., Mukherjee, S.K., others, 2000. Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environ. Health Perspect.* 108, 393.
- Chow, V., Maidment, D., Mays, L., 1988. *Applied Hydrology*, 1st ed, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, New-York, NY, US.
- Christensen, J.B., Botma, J.J., Christensen, T.H., 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTQA2). *Water Res.* 33, 3231–3238.
- Christensen, J.B., Christensen, T.H., 2000. The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. *Water Res.* 34, 3743–3754.
- Cole, T.M., Wells, S.A., 2008. CE-QUAL-W2: A Two-Dimensional, Laterally Averaged, Hydrodynamic and Water Quality Model, Version 3.6. Department of Civil and Environmental Engineering, Portland State University, Portland, OR.
- Coutaud, A., Viers, J., Pokrovsky, G., Glatzel, P., Rols, J.L., Pokrovsky, O.S., 2014. Contribution des biofilms phototrophes de rivière au fractionnement isotopique des oligo-éléments métalliques (Cu et Zn). Presented at the Colloque Gagilau : Quels fleuves et estuaires pour demain ?, Toulouse, France.
- Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Appl. Geochem.* 22, 821–836.
- Coynel, A., Schäfer, J., Hurtrez, J.-E., Dumas, J., Etcheber, H., Blanc, G., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Sci. Total Environ.* 330, 233–247.
- Crittenden, J.C., Hutzler, N.J., Geyer, D.G., Oravitz, J.L., Friedman, G., 1986. Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: model development and parameter sensitivity. *Water Resour. Res.* 22, 271–284.
- Dai, M.-H., Martin, J.-M., 1995. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 131, 127–141.
- Dai, M., Martin, J.-M., Cauwet, G., 1995. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). *Mar. Chem.* 51, 159–175.
- Datry, T., Dole-Olivier, M.-J., Marmonier, P., Claret, C., Perrin, J.-F., Lafont, M., Breil, P., others, 2008. La zone hyporhéique, une composante à ne pas négliger dans l'état des lieux et la restauration des cours d'eau. *Ingénieries-EAT*.
- Dauta, I., Dauta, A., Cereghino, R., Coynel, A., Dauba, F., Delmas, F., Dutartre, A., Etcheber, H., Gonthier, P., Joachim, J., Probst, A., Sánchez Pérez, J.M., Sauvage, S., Tabacchi, E., Vervier, P., 2009. The Adour-Garonne Basin, in: *Rivers of Europe*. Tockner K., Robinson C.T., Uehlinger Urs, p. 700.
- Davide, V., Pardos, M., Diserens, J., Ugazio, G., Thomas, R., Dominik, J., 2003. Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Res.* 37, 2847–2864.
- Delas, J., 1963. La toxicité du cuivre accumulé dans les sols. *Agrochimica* 7, 258–288.
- Deng, Z.-Q., Jung, H.-S., 2009. Variable residence time-based model for solute transport in streams. *Water Resour. Res.* 45, 15 PP.

- Doyle, M.W., Stanley, E.H., Harbor, J.M., 2003. Hydrogeomorphic controls on phosphorus retention in streams. *Water Resour. Res.* 39, 1147, 17 pages.
- Drever, J.I., 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments - 3rd ed.* Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Duan, Q., Gupta, V.K., Sorooshian, S., 1993. Shuffled complex evolution approach for effective and efficient global minimization. *J. Optim. Theory Appl.* 76, 501–521.
- Dubus, I.G., Brown, C.D., Beulke, S., 2003. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. *Pest Manag. Sci.* 59, 962–982.
- Dwane, G.C., Tipping, E., 1998. Testing a humic speciation model by titration of copper-amended natural waters. *Environ. Int.* 24, 609–616.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide.* Wiley, New York.
- E.A.T.C, SETUDE, 2008. *Etude de la propagation d'une nappe de pollution sur la Garonne.* Syndicat Mixte d'Etude et d'Aménagement de la Garonne.
- EC, 2000. Directive n° 2000/60/CE du 23/10/00 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- Efron, B., 1979. Bootstrap methods: another look at the jackknife. *Ann. Stat.* 7, 1–26.
- El Azzi, D., Viers, J., Guireesse, M., Probst, A., Aubert, D., Caparros, J., Charles, F., Guizien, K., Probst, J.L., 2013. Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: New insights from combined chemical extraction and $\delta^{65}\text{Cu}$ isotopic composition. *Sci. Total Environ.* 463–464, 91–101.
- Etchanchu, D., 1988. *Géochimie des eaux du bassin de la Garonne : transferts de matières dissoutes et particulaires vers l'Océan Atlantique.* Toulouse 3.
- Evans, C.D., Cooper, D.M., Juggins, S., Jenkins, A., Norris, D., 2006. A linked spatial and temporal model of the chemical and biological status of a large, acid-sensitive river network. *Sci. Total Environ.* 365, 167–185.
- Eyrolle, F., Benedetti, M.F., Benaim, J.Y., Février, D., 1996. The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 3643–3656.
- Faivre, R., Iooss, B., Mahévas, S., Makowski, D., Monod, H., 2013. *Analyse de sensibilité et exploration de modèles: Application aux sciences de la nature et de l'environnement.* Editions Quae.
- Farley, K.J., Rader, K.J., Miller, B.E., 2008. Tableau Input Coupled Kinetic Equilibrium Transport (TICKET) Model. *Environ. Sci. Technol.* 42, 838–844.
- Fernandez Luque, R., Van Beek, R., 1976. Erosion and transport of bed-load sediment. *J. Hydraul. Res.* 14, 127–144.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10.
- Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Z. Für Phys.*
- Galán, E., Gómez-Ariza, J., González, I., Fernández-Caliani, J., Morales, E., Giráldez, I., 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Appl. Geochem.* 18, 409–421.
- Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L., McLean, R.A.N., 1982. Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmospheric Environ.* 1967, Precipitation chemistry 16, 1677–1700.
- Gandois, L., Tipping, E., Dumat, C., Probst, A., 2010. Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems: Speciation in throughfall. *Atmos. Environ.* 44, 824–833.
- Garnier, J., Billen, G., Coste, M., 1995. Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: Observations and modeling. *Limnol. Oceanogr.* 40, 750–765.
- Gibson, M.J., Farmer, J.G., 1986. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.* 11, 117–135.

- Gilbert, D., Sundby, B., Gobeil, C., Mucci, A., Tremblay, G.-H., 2005. A seventy-two-year record of diminishing deep-water oxygen in the St. Lawrence estuary: The northwest Atlantic connection. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1654–1666.
- Gooseff, M.N., Bencala, K.E., Scott, D.T., Runkel, R.L., McKnight, D.M., 2005. Sensitivity analysis of conservative and reactive stream transient storage models applied to field data from multiple-reach experiments. *Adv. Water Resour.* 28, 479–492.
- Gooseff, M.N., Wondzell, S.M., Haggerty, R., Anderson, J., 2003. Comparing transient storage modeling and residence time distribution (RTD) analysis in geomorphically varied reaches in the Lookout Creek basin, Oregon, USA. *Adv. Water Resour.* 26, 925–937.
- Grady Jr, C.L., Daigger, G.T., Love, N.G., Filipe, C.D., Leslie Grady, C., others, 2011. *Biological wastewater treatment*. IWA Publishing.
- Van Griensven, A., Meixner, T., Grunwald, S., Bishop, T., Diluzio, M., Srinivasan, R., 2006. A global sensitivity analysis tool for the parameters of multi-variable catchment models. *J. Hydrol.* 324, 10–23.
- 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). *Appl. Geochem.* 18, 457–470.
- Haggerty, R., Wondzell, S.M., Johnson, M.A., 2002. Power-law residence time distribution in the hyporheic zone of a 2nd-order mountain stream. *Geophys. Res. Lett.* 29, 18–1–18–4.
- Hanson, G.J., Simon, A., 2001. Erodibility of cohesive streambeds in the loess area of the midwestern USA. *Hydrol. Process.* 15, 23–38.
- Hans Wedepohl, K., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1232.
- Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald, M.G., 2000. MODFLOW-2000, the US Geological Survey modular ground-water model: User guide to modularization concepts and the ground-water flow process. US Geological Survey Denver, CO, Reston, VA.
- Hauduc, H., Neumann, M., Muschalla, D., Gamerith, V., Gillot, S., Vanrolleghem, P., 2011. Towards quantitative quality criteria to evaluate simulation results in wastewater treatment—A critical review. *Watermatex* 11, 46.
- Heathwaite, A.L., Johnes, P.J., Peters, N.E., 1996. Trends in nutrients. *Hydrol. Process.* 10, 263–293.
- Hindmarsh, A.C., Brown, P.N., Grant, K.E., Lee, S.L., Serban, R., Shumaker, D.E., Woodward, C.S., 2005. SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers. *ACM Trans Math Softw* 31, 363–396.
- Holvoet, K., van Griensven, A., Seuntjens, P., Vanrolleghem, P.A., 2005. Sensitivity analysis for hydrology and pesticide supply towards the river in SWAT. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 30, 518–526.
- Honeyman, B.D., Santschi, P.H., 1988. Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 22, 862–871.
- House, W., Leach, D., Armitage, P., 2001. Study of dissolved silicon, and nitrate dynamics in a fresh water stream. *Water Res.* 35, 2749–2757.
- Ip, C.C.M., Li, X.-D., Zhang, G., Wai, O.W.H., Li, Y.-S., 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environ. Pollut., Environmental Pollution in China* 147, 311–323.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167–182.
- Jauch, E., Chambel-Leitao, P., Carina, A., Brito, D., Cherif, I., Alexandridis, T., Neves, R., 2013. A watershed model to integrate EO data, in: EGU General Assembly Conference Abstracts. p. 14013.
- Ji, Z.-G., Hamrick, J.H., Pagenkopf, J., 2002. Sediment and metals modeling in shallow river. *J. Environ. Eng.* 128, 105–119.
- Johansson, H., Lindström, M., Håkanson, L., 2001. On the modelling of the particulate and dissolved fractions of substances in aquatic ecosystems — sedimentological and ecological interactions. *Ecol. Model.* 137, 225–240.

- John, S.G., Mendez, J., Moffett, J., Adkins, J., 2012. The flux of iron and iron isotopes from San Pedro Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 93, 14–29.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B., Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Sci.* 165, 277–304.
- Kang, J.-H., Lee, S.W., Cho, K.H., Ki, S.J., Cha, S.M., Kim, J.H., 2010. Linking land-use type and stream water quality using spatial data of fecal indicator bacteria and heavy metals in the Yeongsan river basin. *Water Res.* 44, 4143–4157.
- King, D.L., 1970. The role of carbon in eutrophication. *J. Water Pollut. Control Fed.* 42, 2035–2051.
- Kirchner, J.W., 2006. Getting the right answers for the right reasons: Linking measurements, analyses, and models to advance the science of hydrology. *Water Resour. Res.* 42, W03S04.
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Bishop, K., Emteryd, O., Renberg, I., 2006. Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in Northern Sweden and their implications for future stream water quality. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4639–4645.
- Koelmans, A.A., Luklema, L., 1992. Sorption of 1,2,3,4-tetrachlorobenzene and cadmium to sediments and suspended solids in Lake Volkerak/Zoom. *Water Res.* 26, 327–337.
- Kraus, U., Wiegand, J., 2006. Long-term effects of the Aznalcóllar mine spill—heavy metal content and mobility in soils and sediments of the Guadiamar river valley (SW Spain). *Sci. Total Environ.* 367, 855–871.
- Kryanova, V., Müller-Wohlfeil, D.-I., Becker, A., 1998. Development and test of a spatially distributed hydrological/water quality model for mesoscale watersheds. *Ecol. Model.* 106, 261–289.
- Lanceleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M., Blanc, G., 2011. Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. *Appl. Geochem.* 26, 797–808.
- Leleyter, L., Probst, J.-L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 73, 109–128.
- Léonard, J., Richard, G., 2004. Estimation of runoff critical shear stress for soil erosion from soil shear strength. *CATENA* 57, 233–249.
- Lindenschmidt, K., Poser, K., Rode, M., 2005. Impact of morphological parameters on water quality variables of a regulated lowland river. *Water Sci. Technol.* 52, 187–194.
- Lindenschmidt, K., 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 Qual. Res. J. Can.* 41, 24–36.
- Liu, H., Probst, A., Liao, B., 2005. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Sci. Total Environ.* 339, 153–166.
- Li, X., Coles, B.J., Ramsey, M.H., Thornton, I., 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem. Geol., Analytical Spectroscopy in the Earth Sciences* 124, 109–123.
- Lofts, S., 2012. User's Guide to WHAM7. NERC Centre for Ecology and Hydrology.
- Lofts, S., Tipping, E., 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2609–2625.
- Lofts, S., Tipping, E., 2000. Solid-solution metal partitioning in the Humber rivers: application of WHAM and SCAMP. *Sci. Total Environ.* 251-252, 381–399.
- Louchart, X., Voltz, M., Andrieux, P., Moussa, R., 2001. Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a mediterranean vineyard area. *J. Environ. Qual.* 30, 982.
- Ludwig, W., Probst, J.-L., Kempe, S., 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Glob. Biogeochem. Cycles* 10, 23–41.
- Mamoudou, M., 2008. Dynamique de transfert des matières organiques et inorganiques le long du continuum fluvial de la Garonne : impact de la retenue de Malause.
- Marion, A., Zaramella, M., Bottacin-Busolin, A., 2008. Solute transport in rivers with multiple storage zones: The STIR model. *Water Resour. Res.* 44, W10406.
- Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* 7, 173–206.

- Matsunaga, T., Tsuduki, K., Yanase, N., Kritsananuwat, R., Ueno, T., Hanzawa, Y., Naganawa, H., 2014. Temporal variations in metal enrichment in suspended particulate matter during rainfall events in a rural stream. *Limnology* 15, 13–25.
- McKay, M.D., Beckman, R.J., Conover, W.J., 1979. A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. *Technometrics* 21, 239–245.
- Meybeck, M., 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am J Sci* 282, 401–450.
- Meyer, J.L., 1979. The role of sediments and bryophytes in phosphorus dynamics in a headwater stream ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* 24, 365–375.
- Milliman, J.D., Syvitski, J.P., 1992. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *J. Geol.* 525–544.
- Miranda, R., Braunschweig, F., Leitão, P., Neves, R., Martins, F., Santos, A., 2000. MOHID 2000-A coastal integrated object oriented model. Eighth Int. Conf. Hydraul. Eng. Softw. WIT Press Southampt. UK.
- Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29, 543–566.
- Morris, M.D., 1991. Factorial sampling plans for preliminary computational experiments. *Technometrics* 33, 161–174.
- Neitsch, S.L., Arnold, J.G., Kiniry, J.R., Williams, J.R., 2009. Soil and Water Assessment Tool - Theoretical Documentation. Texas A&M University, USA, Agricultural Research Service and Blackland Research Centre, Texas, USA.
- Nelder, J.A., Mead, R., 1965. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* 7, 308–313.
- N'guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Sci. Total Environ.* 407, 2939–2952.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., Chambers, B.J., 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Sci. Total Environ.* 311, 205–219.
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Cleasby, T.E., Madison, J.P., Skaar, D., Brick, C.M., 2003. Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes. *Water Resour. Res.* 39, 1247.
- Ning, L., Liyuan, Y., Jirui, D., Xugui, P., 2011. Heavy metal pollution in surface water of Linglong gold mining area, China. *Procedia Environ. Sci.* 10, 914–917.
- Nordstrom, D.K., 2011. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Appl. Geochem.* 26, 1777–1791.
- Oeurng, C., Sauvage, S., Coynel, A., Maneux, E., Etcheber, H., Sánchez-Pérez, J.-M., 2011. Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events in a large agricultural catchment in southwest France. *Hydrol. Process.* 25, 2365–2378.
- Oeurng, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., 2010. Dynamics of suspended sediment transport and yield in a large agricultural catchment, southwest France. *Earth Surf. Process. Landf.* 35, 1289–1301.
- Olivie-Lauquet, G., Gruau, G., Dia, A., Riou, C., Jaffrezic, A., Henin, O., 2001. Release of trace elements in wetlands: role of seasonal variability. *Water Res.* 35, 943–952.
- Van der Oost, R., Beyer, J., Vermeulen, N.P.E., 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13, 57–149.
- Pardé, M., 1935. Le régime de la Garonne. *Rev. Géographie Pyrén. Sud-Ouest* 6, 105–262.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations (No. Water-Resources Investigations Report 99-4259). Denver, Co.
- Partheniades, E., 1965. Erosion and deposition of cohesive soils. *J. Hydraul. Eng. Div. ACSE* 91 105–139.

- Perrin, C., Michel, C., Andréassian, V., 2003. Improvement of a parsimonious model for streamflow simulation. *J. Hydrol.* 279, 275–289.
- Pettine, M., Camusso, M., Martinotti, W., Marchetti, R., Passino, R., Queirazza, G., 1994. Soluble and particulate metals in the Po River: Factors affecting concentrations and partitioning. *Sci. Total Environ.* 145, 243–265.
- Peyrard, D., Delmotte, S., Sauvage, S., Namour, P., Gerino, M., Vervier, P., Sánchez Pérez, J.M., 2011. Longitudinal transformation of nitrogen and carbon in the hyporheic zone of an N-rich stream: A combined modelling and field study. *Phys. Chem. Earth Parts ABC, Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status* 36, 599–611.
- Peyrard, D., Sauvage, S., Vervier, P., Sánchez Pérez, J.M., Quintard, M., 2008. A coupled vertically integrated model to describe lateral exchanges between surface and subsurface in large alluvial floodplains with a fully penetrating river. *Hydrol. Process.* 22, 4257–4273.
- Pokrovsky, O.S., Shirokova, L.S., Zabelina, S.A., Vorobieva, T.Y., Moreva, O.Y., Klimov, S.I., Chupakov, A.V., Shorina, N.V., Kokryatskaya, N.M., Audry, S., Viers, J., Zoutien, C., Freydier, R., 2012. Size fractionation of trace elements in a seasonally stratified boreal lake: control of organic matter and iron colloids. *Aquat. Geochem.* 18, 115–139.
- Press, W.H., 2007. *Numerical recipes: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, UK; New York.
- Probst, J.-L., 1983. Hydrologie de la Garonne, modèle de mélanges, bilan de l'érosion, exportation des phosphates et des nitrates.
- Probst, J.-L., Bazerbachi, A., 1986. Transport en solution et en suspension par la Garonne supérieure. *Sci. Géologiques Bull.* 39, 79–98.
- Rachold, V., Alabyan, A., Hubberten, H.-W., Korotaev, V.N., Zaitsev, A.A., 1996. Sediment transport to the Laptev Sea—hydrology and geochemistry of the Lena River. *Polar Res.* 15, 183–196.
- Radovanovic, H., Koelmans, A.A., 1998. Prediction of in situ trace metal distribution coefficients for suspended solids in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 32, 753–759.
- Razo, I., Carrizales, L., Castro, J., Díaz-Barriga, F., Monroy, M., 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, Soil Pollut.* 152, 129–152.
- Redon, P.-O., Bur, T., Guirese, M., Probst, J.-L., Toiser, A., Revel, J.-C., Jolivet, C., Probst, A., 2013. Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. *Geoderma* 206, 112–122.
- Reichert, P., White, G., Bayarri, M.J., Pitman, E.B., 2011. Mechanism-based emulation of dynamic simulation models: Concept and application in hydrology. *Comput. Stat. Data Anal.* 55, 1638–1655.
- Renard, K.G., Foster, G.R., Weesies, G.A., McCool, D., Yoder, D., others, 1997. Predicting soil erosion by water: a guide to conservation planning with the revised universal soil loss equation (RUSLE). *Agric. Handb. Wash.*
- Rossi, L., 2004. Modélisation des matières en suspension (MES) : Dans les rejets urbains en temps de pluie. *GWA* 84, 753–761.
- Roussiez, V., Probst, A., Probst, J.-L., 2013. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *J. Hydrol.* 499, 71–81.
- Runkel, R.L., 2009. One-dimensional transport with equilibrium chemistry (OTEQ) — A reactive transport model for streams and rivers, in: *U.S. Geological Survey Techniques and Methods Book 6, Chapter B6*. p. 101 p.
- Runkel, R.L., Bencala, K.E., Kimball, B.A., 1999. Modeling solute transport and geochemistry in streams and rivers using OTIS and OTEQ. Presented at the U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program: Proceedings of The Technical Meeting, D. W. Morganwalp and H. T. Buxton, Charleston SC, pp. 120–127.
- Runkel, R.L., Broshears, R.E., 1991. One-dimensional transport with inflow and storage (OTIS): A solute transport model for small streams. Center for Advanced Decision Support for Water and Environmental Systems.

- Ryther, J.H., Dunstan, W.M., 1971. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment. *Science* 171, 1008–1013.
- Saltelli, A., Ratto, M., Tarantola, S., Campolongo, F., 2006. Sensitivity analysis practices: Strategies for model-based inference. *Reliab. Eng. Syst. Saf.* 91, 1109–1125.
- Salvarredy-Aranguren, M.M., Probst, A., Roulet, M., Isaure, M.-P., 2008. Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Appl. Geochem.* 23, 1299–1324.
- Sánchez Pérez, J.M., Probst, A., Gerino, M., Sauvage, S., Aubert, D., Devault, D., Julien, F., Delmas, F., Tackx, M., Muylaer, K., Mamoudou, M., Boulêtreau, S., Dauta, A., Durbe, G., Thebault, J.M., Mazzella, N., Mialet, B., Dauba, F., Dalger, D., Merlina, G., Lim, P., Pinelli, E., Probst, J.-L., Vervier, P., in prep. Nutrient and contaminant fluxes in a large river with different hydrological conditions : characterisation of the anthropogenic impact (Garonne river, SW France).
- Sánchez-Pérez, J.-M., Probst, A., Gerino, M., Sauvage, S., Aubert, D., Devault, D., Tackx, M., Boulêtreau, S., Dalger, D., Delmas, F., Dubernet, J.F., Durbe, G., Henry, M., Julien, F., Lim, P., Merlina, G., Mamoudou, M., Pinelli, E., Probst, J.-L., Vervier, P., 2006. Fluvial transport and transformation of heavy metals, pesticides and biogenic elements in the Garonne river continuum system. Presented at the Man and River System II, Interactions among Rivers, their Watershed and the Sociosystem, Paris, France, pp. 49–51.
- Sánchez Pérez, J.M., Vervier, P., Garabétian, F., Sauvage, S., Loubet, M., Rols, J.L., Bariac, T., Weng, P., 1999. Nitrogen dynamics in the shallow groundwater of a riparian wetland zone of the Garonne, SW France: nitrate inputs, bacterial densities, organic matter supply and denitrification measurements. *Hydrol Earth Syst Sci* 7, 97–107.
- Sansalone, J.J., Buchberger, S.G., 1997. Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *J. Environ. Eng.* 123, 134–143.
- Santore, R.C., Driscoll, C.T., 1995. The CHESS model for calculating chemical equilibria in soils and solutions. *SSSA Spec. Publ.*
- Sarathy, V., Allen, H.E., 2005. Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 61, 337–344.
- Sartor, J.D., Boyd, G.B., Agardy, F.J., 1974. Water pollution aspects of street surface contaminants. *J. Water Pollut. Control Fed.* 46, pp. 458–467.
- Sauvage, S., Teissier, S., Vervier, P., Améziane, T., Garabétian, F., Delmas, F., Caussade, B., 2003. A numerical tool to integrate biophysical diversity of a large regulated river: hydrobiogeochemical bases. The case of the Garonne River (France). *River Res. Appl.* 19, 181–198.
- Schäfer, J., Blanc, G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Sci. Total Environ.* 298, 103–118.
- Schäfer, J., Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Maneux, E., Etcheber, H., 2002. Ten-year observation of the Gironde tributary fluvial system: fluxes of suspended matter, particulate organic carbon and cadmium. *Mar. Chem.* 79, 229–242.
- Schwarzenbach, R.P., Westall, J., 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ. Sci. Technol.* 15, 1360–1367.
- Semhi, K., 1996. Erosion et transferts de matières sur le bassin versant de la Garonne. Influence de la sécheresse.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D., Webb, D., 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chem. Geol.* 136, 71–97.
- Shannon, C.E., 1949. Communication in the Presence of Noise. *Proc. IRE* 37, 10–21.
- Sharpley, A.N., Williams, J.R., 1990. EPIC-erosion/productivity impact calculator: 1. Model documentation. *Tech. Bull.-U. S. Dep. Agric.*

- Shiowatana, J., Tantidanai, N., Nookabkaew, S., Nacapricha, D., 2001. A novel continuous-flow sequential extraction procedure for metal speciation in solids. *J. Environ. Qual.* 30, 1195.
- Shi, Z., Allen, H.E., Di Toro, D.M., Lee, S.-Z., Flores Meza, D.M., Lofts, S., 2007. Predicting cadmium adsorption on soils using WHAM VI. *Chemosphere* 69, 605–612.
- Simeoni-Sauvage, S., 1999. Modélisation hydrobiogéochimique de la Garonne à l'étiage estival : cas de l'azote entre Toulouse et Agen (120 kilomètres). Toulouse, INPT.
- Sincock, A.M., Wheeler, H.S., Whitehead, P.G., 2003. Calibration and sensitivity analysis of a river water quality model under unsteady flow conditions. *J. Hydrol.* 277, 214–229.
- Singh, V.P., 1995. Computer models of watershed hydrology. Water Resources Publications, Highlands Ranch, Colo.
- Steiger, J., Corenblit, D., 1999. La sectorisation géomorphologique de la Garonne entre Toulouse et la confluence avec le Tarn, Rapport final du programme GIS ECOBAG P1 1995-1999. Hydro-Ecologie du fleuve Garonne à l'étiage.
- Steiger, J., Corenblit, D., Vervier, P., Tesseyre, D., 2001. Etude de la dynamique fluviale de la Garonne Toulousaine. Centre d'écologie des systèmes aquatiques continentaux - CESAC, Toulouse, France.
- Steiger, J., Gurnell, A.M., 2003. Spatial hydrogeomorphological influences on sediment and nutrient deposition in riparian zones: observations from the Garonne River, France. *Geomorphology* 49, 1–23.
- Strady, E., Blanc, G., Schäfer, J., Coynel, A., Dabrin, A., 2009. Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 83, 550–560.
- Strady, E., Kervella, S., Blanc, G., Robert, S., Stanisiere, J.Y., Coynel, A., Schaefer, J., 2011. Spatial and temporal variations in trace metal concentrations in surface sediments of the Marennes Oleron Bay. Relation to hydrodynamic forcing. *Cont. SHELF Res.* 31, 997–1007.
- Stringfellow, W., Herr, J., Litton, G., Brunell, M., Borglin, S., Hanlon, J., Chen, C., Graham, J., Burks, R., Dahlgren, R., Kendall, C., Brown, R., Quinn, N., 2009. Investigation of river eutrophication as part of a low dissolved oxygen total maximum daily load implementation. *Water Sci. Technol.* 59, 9–14.
- Swallow, K.C., Hume, D.N., Morel, F.M.M., 1980. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environ. Sci. Technol.* 14, 1326–1331.
- Taghavi, L., Merlina, G., Probst, J.-L., 2011. The role of storm flows in concentration of pesticides associated with particulate and dissolved fractions as a threat to aquatic ecosystems - Case study: the agricultural watershed of Save river (Southwest of France). *Knowl. Manag. Aquat. Ecosyst.* 06.
- Teissier, S., Sauvage, S., Vervier, P., Garabétian, F., Sánchez-Pérez, J.-M., 2008. A mass-balance approach to estimate in-stream processes in a large river. *Hydrol. Process.* 22, 420–428.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Thakur, A.K., 1991. Model: Mechanistic vs Empirical, in: Rescigno, A., Thakur, A.K. (Eds.), *New Trends in Pharmacokinetics*, NATO ASI Series. Springer US, pp. 41–51.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C., Meybeck, M., 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Sci. Total Environ.* 375, 180–203.
- Tipping, E., 1994. WHAMC—A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.* 20, 973–1023.
- Tipping, E., Hurley, M.A., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3627–3641.
- Tipping, E., Lofts, S., Sonke, J.E., 2011. Humic ion-binding model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* 8, 225–235.

- Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., 2003. The solid–solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environ. Pollut.* 125, 213–225.
- Tong, S.T.Y., Chen, W., 2002. Modeling the relationship between land use and surface water quality. *J. Environ. Manage.* 66, 377–393.
- Di Toro, D.M., Allen, H.E., Bergman, H.L., Meyer, J.S., Paquin, P.R., Santore, R.C., 2001. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2383–2396.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Kirchner, P.R., O’Byrne, A.L., Pasquale, L.R., Piccirilli, D.C., 1986. Effects of nonreversibility, particle concentration, and ionic strength on heavy-metal sorption. *Environ. Sci. Technol.* 20, 55–61.
- Trancoso, A., Braunschweig, F., Neves, R., Cortez, C., Picado, A., Mendonça, E., Morbey, M., Brito, F., 2006. Modeling ecotoxicity: a tool in river basins monitoring and management programs, in: *Geophysical Research Abstracts*. p. 09826.
- Trancoso, A.R., Braunschweig, F., Chambel Leitão, P., Obermann, M., Neves, R., 2009. An advanced modelling tool for simulating complex river systems. *Sci. Total Environ.* 407, 3004–3016.
- Truesdell, A.H., Jones, B.F., 1973. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. US Department of the Interior, Geological Survey.
- Vervier, P., Bonvallet-Garay, S., Sauvage, S., Valett, H.M., Sánchez Pérez, J.-M., 2009. Influence of the hyporheic zone on the phosphorus dynamics of a large gravel-bed river, Garonne River, France. *Hydrol. Process.* 23, 1801–1812.
- Veyssy, E., Colas, C., Etcheber, H., Maneux, E., Probst, J.-L., 1996. Transports fluviaux de carbone organique par la Garonne à l’entrée de l’estuaire de la Gironde. *Sci. Géologiques Bull.* vol. 49, pp. 127–153.
- Veyssy, E., Etcheber, H., Lin, R., Buat-Menard, P., Maneux, E., 1998. Seasonal variation and origin of particulate organic carbon in the lower Garonne River at La Reole (southwestern France). *Hydrobiologia* 391, 113–126.
- Wade, A.J., Neal, C., Soulsby, C., Smart, R.P., Langan, S.J., Cresser, M.S., 1999. Modelling streamwater quality under varying hydrological conditions at different spatial scales. *J. Hydrol.* 217, 266–283.
- Walling, D.E., 1983. The sediment delivery problem. *J. Hydrol., Scale Problems in Hydrology* 65, 209–237.
- Walling, D.E., Webb, B., 1982. Sediment availability and the prediction of storm-period sediment yields. *Recent Dev. Explan. Predict. Eros. Sediment Yield* 137, 327–337.
- Warren, L.A., Zimmerman, A.P., 1994. The influence of temperature and NaCl on cadmium, copper and zinc partitioning among suspended particulate and dissolved phases in an urban river. *Water Res.* 28, 1921–1931.
- Watras, C.J., Back, R.C., Halvorsen, S., Hudson, R.J.M., Morrison, K.A., Wentz, S.P., 1998. Bioaccumulation of mercury in pelagic freshwater food webs. *Sci. Total Environ.* 219, 183–208.
- Wauchope, R.D., 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields — A review. *J. Environ. Qual.* 7, 459.
- Weng, L., Temminghoff, E.J.M., Lofts, S., Tipping, E., Van Riemsdijk, W.H., 2002. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4804–4810.
- Williams, C., David, D., 1976. The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants. *Soil Sci.* 121, 86–93.
- World Health Organization, 2011. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva.
- Wright, J.C., Mills, I.K., 1967. Productivity studies on the Madison River, Yellowstone National Park. *Limnol. Oceanogr.* 12, 568–577.
- Xue, H., Sigg, L., 1993. Free cupric ion concentration and Cu(II) speciation in a eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 38, 1200–1213.

- Xue, H., Sigg, L., Gächter, R., 2000. Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment. *Water Res.* 34, 2558–2568.
- Yamaguchi, M., Kitamura, A., Oda, Y., Onishi, Y., 2014. Predicting the long-term ¹³⁷Cs distribution in Fukushima after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident: a parameter sensitivity analysis. *J. Environ. Radioact.* 135, 135–146.
- 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. *Chem. Geol.* 114, 83–94.

Résumé

Les éléments traces métalliques (ETMs) sont une catégorie de polluants présents dans les eaux de surface pouvant atteindre des concentrations importantes. Cependant, les outils de modélisation de ces ETMs en rivière restent rares et spécialisés.

Ces travaux proposent des approches de modélisation permettant de simuler le transport des ETMs dans les eaux de surface en conditions hydrodynamiques et morphologiques contrastées et soumises à une physico-chimie complexe et dynamique. Pour se faire, quatre processus spécifiques sont considérés, soit l'hydraulique, le transport d'éléments dissous et particulaires en suspension avec stockage transitoire, l'érosion et la sédimentation des matières en suspension (MES) et l'adsorption – désorption des ETMs sur les MES. Une section de 87 km du fleuve Garonne dans son cours moyen sert de cas d'étude pour tester le modèle. Les données utilisées sont tirées de différentes campagnes de mesures en conditions hydrologiques contrastées. Trois ETMs sont retenus pour tester la capacité du modèle à représenter leur dynamique, soit l'arsenic et le cuivre pour leur caractère dissous dans l'eau et le plomb pour son caractère particulaire très important.

Le modèle *Modelo Hidrodinâmico* (MOHID) a servi de modèle hydrodynamique, simulant l'hydraulique de la rivière à l'aide des équations de St-Venant complètes en une dimension, le transport par les équations d'advection – dispersion et l'érosion – sédimentation par les équations de Partheniades. Le modèle *One-dimensional Transport with Inflow and Storage* (OTIS) y a été couplé pour modéliser le stockage transitoire des éléments dissous et particulaires. Deux modèles chimiques d'adsorption – désorption lui ont été ajoutés, soit un modèle utilisant un coefficient de séparation des phases dissoutes et particulaires, dit le K_d , constant et le modèle de spéciation chimique *Windermere Humic Acid Model* (WHAM) qui calcule un K_d variable en fonction des conditions physico-chimiques et des caractéristiques des MES. Sur la base d'hypothèses de modélisation, le modèle hydro-géo-chimique résultant a été calibré sur le site d'étude et tous les paramètres ont pu être validés ou expliqués par des observations directes ou indirectes.

Les approches de modélisation ont fait ressortir l'importance d'une très bonne description des MES en toute condition hydrologique pour simuler le transport des ETMs. De plus, le transport d'ETMs très particuliers tel que le plomb est bien décrit par un modèle d'adsorption simple (K_d fixe), tandis que le transport d'ETMs très solubles comme le cuivre est beaucoup mieux décrit par un modèle à K_d variable. Enfin, l'analyse de sensibilité a montré que le K_d est très sensible au pH. En outre, le K_d moyen est sensible principalement aux paramètres physico-chimiques tandis que sa variation dépend davantage des facteurs hydrodynamiques (coefficient de Manning et paramètres d'érosion – sédimentation). Ces travaux ouvrent des perspectives sur la formalisation des transferts d'ETMs à plus large échelle.

Abstract

Trace Metals (TM) are a class of pollutant found in surface waters that can reach important levels. However, modelling tools available to simulate TM in rivers are rare and very specialized.

These works propose a modelling approach to simulate transport of TM in rivers subject to dynamic and complex hydrology and physico-chemistry. Therefore, four processes have been modeled: the hydraulics, the transport of dissolved and particulate suspended elements with transient storage, the erosion – sedimentation of suspended particulate matter (SPM) and the sorption – desorption of TM onto the SPM. The developed model was applied to an 87 km reach of the Garonne River in its middle course. Available data were taken in various sampling campaigns under contrasted hydrological conditions. Three TM were used to assess the model ability to simulate their fate. The arsenic and copper were selected for their highly dissolved nature and the lead for its highly particulate nature.

The *Modelo Hidrodinâmico* (MOHID) model provided the hydrodynamic model, using the full St-Venant equations in one dimension for the hydraulics of the river, the advection – dispersion equations for the transport of dissolved and particulate suspended elements and the Partheniades equations for the erosion – sedimentation of the SPM. The *One-dimensional Transport with Inflow and Storage* (OTIS) model was added to account for the transient storage of dissolved and particulate elements. Two chemical model of sorption – desorption were coupled to MOHID. The first one uses a constant separation coefficient of the dissolved and particulate phase of TM, the so-called K_d , while the second is the *Windermere Humic Acid Model* (WHAM), which computes a variable K_d based on the physico-chemistry and the SPM composition. With the help of modelling hypothesis, the resulting hydro-geo-chemical model was calibrated on the study case and each parameter was either validated or explained by direct or indirect observations.

These modelling approaches highlighted the importance of a very good description of the SPM dynamics under a variable hydrological context to simulate TM transport. Furthermore, the transport of a particulate TM such as lead is well represented with a simple sorption model (fixed K_d) while a dissolved TM such as copper is better represented with a variable sorption model. Finally, the sensitivity analysis of the model showed that the K_d was very sensitive to the pH. Moreover, the average K_d proved to be sensitive to physico-chemical factors while its variation was mostly influenced by hydrodynamic factors (Manning coefficient and erosion – sedimentation parameters). These works open new insights on the formalism of TM transfer at larger scale.