



Méthodologie et intercomparaison des analyses granulométriques

Doriane Delanghe, Stéphanie Gairoard, Matthieu Masson, Chloé Le Bescond

► To cite this version:

Doriane Delanghe, Stéphanie Gairoard, Matthieu Masson, Chloé Le Bescond. Méthodologie et intercomparaison des analyses granulométriques. [Rapport de recherche] INRAE. 2017, 64 p. hal-03379060

HAL Id: hal-03379060

<https://hal.science/hal-03379060>

Submitted on 14 Oct 2021

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

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

OSR4 2015-2017

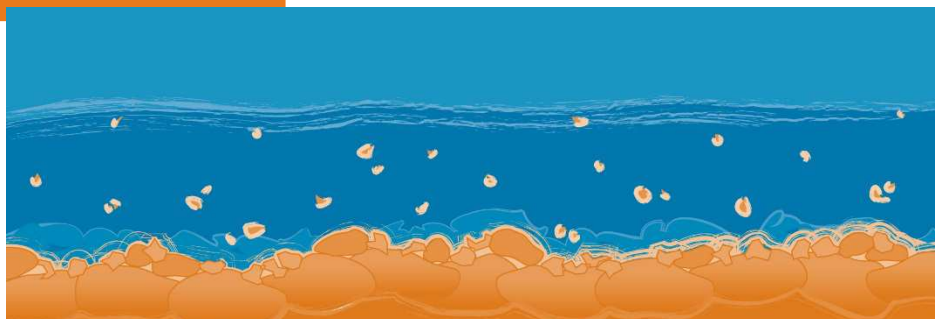
Synthèse sur la granulométrie



Observatoire
des Sédiments
du Rhône

Action III.2

Version du 18 décembre 2017



Personnes impliquées	Equipe de recherche
Doriane Delanghe (DD), Stéphanie Gairoard (SG)	CEREGE
Hugo Lepage (HL)	IRSN
Matthieu Masson (MM), Chloé Le Bescond (CLB)	Irstea- Centre de Lyon-Villeurbanne

Méthodologie et intercomparaison des analyses granulométriques

Résumé

Les caractérisations granulométriques au sein de l'OSR sont prévues pour les matières en suspension, les sédiments charriés par le Rhône et ses affluents ainsi que la charge de fond. Les laboratoires impliqués dans ces caractérisations sont tous expérimentés dans ces analyses et il existe des protocoles bien rôdés pour les différents granulomètres. La singularité de l'OSR est la mise en commun des résultats pour la compréhension des processus sédimentaires et des dynamiques fluviales du Rhône. Comparer les résultats est donc devenu un objet d'étude. Ce rapport vise à évaluer :

- La validité des distributions granulométriques obtenues sur les différents équipements à partir de différentes origines sédimentaires ;
- La répétabilité de ces résultats par appareil et pour les différents types de prélèvements de matières en suspension (MES)
- La variabilité de ces résultats entre les différents appareils utilisés ; et en fonction des conditions d'analyse et de stockage
- L'évaluation des intervalles d'incertitudes en fonction des conditions de prélèvements, de l'appareil utilisé et des gammes de tailles de particules analysées.

Pour évaluer ces différents points, l'étape initiale a été de définir les paramètres de mesure les plus adaptés. Ainsi, trois paramètres clés ont été définis : i) la gamme d'obscurité optimale pour chaque appareil et pour différentes classes de tailles de particules ; ii) l'utilisation des ultrasons pendant la mesure et iii) le modèle optique à utiliser (avec détermination d'un indice de réfraction approprié).

L'exercice d'intercomparaison a ensuite été réalisé à partir :

- d'un choix d'échantillons à analyser pour caractériser les différences des appareils : standards certifiés, composites de standards, composites d'échantillons naturels pré-caractérisés et échantillons prélevés dans le cadre de l'OSR.
- d'un choix de paramètres descriptifs pour permettre la comparaison des distributions granulométriques : D50, classes de tailles simples et détaillées ainsi que surface spécifique.

Les analyses des différents échantillons ont permis de montrer que les résultats des appareils de laboratoires sont généralement similaires mais que les appareils mobiles de terrain estiment très mal les textures sableuses. Toutefois il convient de suivre plusieurs recommandations émises à la suite de ces travaux afin de réduire les écarts constatés entre les appareils. De même, le choix du paramètre descriptif à utiliser dépend principalement des besoins des utilisateurs.

Une synthèse sur les méthodes d'interprétation des distributions granulométriques est réalisée. Les principaux indices ou coefficients de descriptions classiques des distributions granulométriques sont présentés (e.g. grain médian, médiane, mode, paramètres d'asymétrie...). En fonction des attentes scientifiques, ces paramètres ne permettent pas toujours une description optimale des données. Une nouvelle méthode d'interprétation des données par décomposition des distributions granulométriques développée par Marina Launay (2014) est proposée et détaillée. Les premiers tests montrent que cette méthodologie peut être adaptée aux échantillons de l'OSR et qu'elle pourrait apporter des éléments de réponses diverses sur la bancarisation des données, le traçage de l'origine des particules ou le fonctionnement des outils de prélèvements de matières en suspension comme le piège à particules.

Mots-clés

Granulomètre laser, distribution granulométrique, matières en suspension, sédiment, matériaux certifiés, sables, grain médian, inter-comparaison, intervalle de confiance, déconvolution, ultrasons, stockage, piège à particules

1. Contexte et objectifs	5
2. L'analyse de la taille des particules	6
2.1. Techniques usuelles pour mesurer la distribution granulométrique de MES.....	6
2.2. Paramètres clés influençant la mesure granulométrique par diffraction laser	8
2.2.1. Modèles optiques	8
2.2.2. Obscurisation des appareils	9
2.2.3. Utilisation des ultrasons	10
2.2.4. Sous-échantillonnage	11
2.2.5. Autres paramètres	12
3. Intercomparaison des granulomètres lasers	13
3.1. Les différents appareils utilisés dans les travaux de l'OSR.....	13
3.1.1. Protocole d'intercomparaison	13
3.1.2. Choix du modèle optique	14
3.1.3. Choix des gammes d'obscurisation.....	16
3.1.4. Choix sur l'utilisation des ultrasons	16
3.1.5. Caractérisation des particules fines pour les appareils LISSTs	17
3.2. Intercomparaison des étalons certifiés	18
3.2.1. Caractéristiques des étalons.....	18
3.2.2. Indicateurs de comparaison	19
3.2.3. Etude des variations d'obscurisation sur les distributions	21
3.2.4. Résultats de l'intercomparaison des étalons.....	24
3.2.5. Conclusion sur les standards	29
3.3. Intercomparaison des composites de standards certifiés	31
3.3.1. Caractérisation des standards	32
3.3.2. Composite de standard.....	33
3.4. Intercomparaison des échantillons naturels	35
3.4.1. Présentation des différentes méthodes de prélèvements d'échantillons naturels	35
3.4.2. Caractérisation des composites d'échantillons naturels	35
3.4.3. Résultats des composites d'échantillons naturels.....	37
3.4.4. Echantillons d'eaux du Rhône	38
4. Méthodes de traitement des échantillons naturels	40
4.1. Impact du sous-échantillonnage sur la mesure	40
4.2. Impact de la durée de conservation des échantillons.....	42

4.2.1. Effets observé avec le granulomètre CILAS :	43
4.2.2. Effet mesuré sur le granulomètre Beckman Coulter LS 13 320.....	44
4.3. Impact de l'utilisation des ultrasons	46
5. Synthèse sur les méthodes d'analyse des distributions granulométriques.....	49
5.1. Méthodes conventionnelles.....	49
5.2. Méthode de déconvolution des sous-populations granulométriques.....	51
5.2.1. Principe de la déconvolution	51
5.2.2. Premières évaluations de la méthode de déconvolution.....	53
5.2.3. Exemple d'applications de la méthode de déconvolution	55
6. Conclusions et perspectives	58
6.1. Conclusion sur l'intercomparaison des appareils.....	58
6.2. Conclusion sur les méthodes de traitement des échantillons naturels	61
6.3. Conclusion sur les méthodes d'analyse des distributions granulométriques.....	62
Références	63

1. Contexte et objectifs

Une des principales actions de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) vise à quantifier les flux des matières en suspension (MES) et de contaminants particuliers associés, le long du Rhône, du Léman à la Méditerranée, et de ses principaux affluents. Pour répondre à cet objectif, un réseau de stations de suivi en continu des concentrations en MES et de prélèvements de particules a été mis en place à partir de 2010. Les MES sont principalement prélevées de façon continue sur filtres lors de crues (station SORA, Arles), de façon ponctuelle par bouteille Niskin, centrifugation, ou de façon intégrée dans le temps à l'aide de piège à particules (PAP). Il a été démontré que les distributions granulométriques des échantillons prélevés par ces deux dernières techniques sont différentes : en effet, le PAP collecte des particules plus grossières que la centrifugation (Schäfer et Blanc, 2002 ; Launay, 2014). Or, la variabilité de la granulométrie et de la composition minéralogique des particules est susceptible de faire varier les teneurs en contaminants. C'est pourquoi, les mesures de distribution granulométrique (mesure de la répartition de la taille des particules) et de teneur en carbone organique particulaire sont systématiquement réalisées sur les particules prélevées par centrifugation ou à l'aide de piège à particules. La bancarisation de ces paramètres a pour but de i) caractériser la phase porteuse et ii) de pouvoir normaliser les concentrations en contaminants pour rendre comparable les teneurs issues de différents systèmes de prélèvements ou d'archives sédimentaires.

Dans le cadre de l'OSR, les analyses de distribution granulométrique des matières en suspension (MES) du Rhône sont majoritairement réalisées à l'aide de 3 granulomètres par diffraction laser de laboratoire : un appareil de la marque Cilas (1190) est utilisé à Irstea, un Malvern Mastersizer 2000 est utilisé à l'ENTPE, et le CEREGE utilise un Beckman Coulter LS 13320 (également disponible à l'IRSN). Trois granulomètres de terrain de marque SEQUOIA sont également utilisés : des LISST Portable (v1 et v2) et un LISST Streamside installé à la station SORA. La norme de référence en analyse granulométrique est la norme ISO 13320-1 (2009) qui traite des principes généraux de l'analyse granulométrique par diffraction laser. Tout en respectant la norme, chacun des appareils possède des caractéristiques propres qui peuvent conduire à des différences sur les résultats granulométriques. L'illustration la plus évidente est le nombre de canaux ou collecteurs ($\approx$ la résolution de l'appareil) variant de 32 pour les LISST à 132 pour le Coulter. Il est donc nécessaire de comparer les résultats de mesures sur les mêmes échantillons pour caractériser l'impact de ces différences.

De plus, se pose la question de la bancarisation des données granulométriques. D'un côté, la bancarisation peut poser des problèmes techniques : les données issues d'appareils différents n'ont pas le même format (en particulier un nombre de classe de diamètres différents. De l'autre, les paramètres classiques de description des distributions granulométriques comme **le diamètre médian (D50)** ou le pourcentage massique de la fraction inférieure à 20 μm , ne permettent pas toujours de décrire de façon optimale les distributions. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'une **distribution multimodale** est observée comme c'est généralement **le cas pour les rivières échantillonnées dans le cadre de l'OSR**. Ainsi, une méthode de décomposition des distributions granulométriques a été proposée par Launay (2014) et est disponible sous forme de scripts R ou Matlab au sein de l'OSR. Les résultats de cette méthode décrivent convenablement la distribution granulométrique et sont

facilement bancarisables. Il reste encore à démontrer la facilité de mise en œuvre de cet outil et son utilité pour répondre aux questions opérationnelles (caractérisation des particules, normalisation des concentrations en contaminants ...). L'outil doit aussi être amélioré et automatisé afin de pouvoir le diffuser dans les laboratoires de l'OSR pour une utilisation en routine.

Le premier objectif de cette étude est **d'optimiser les méthodes d'acquisition de chaque granulomètre** afin d'harmoniser les résultats obtenus et de les rendre comparables. Pour cela, une campagne de mesure **d'inter-comparaison des granulomètres** laser a été menée entre 2012 et 2014 (livrable OSR2-action 7, mars 2014). Pour chaque appareil, des mesures ont été réalisées sur des échantillons de référence certifiés et des échantillons naturels pour définir les paramètres de mesure les plus adaptés. Cette première campagne a été complétée au cours de récents travaux pour prendre en compte de nouveaux paramètres.

Le deuxième objectif concerne les **méthodes d'analyse des distributions granulométriques**. Les premiers éléments d'une synthèse des méthodes d'interprétation des distributions granulométriques est présentée. Une attention particulière est portée à la méthode de décomposition des distributions granulométriques (Launay, 2014) qui peut être considérée comme un outil complémentaire de caractérisation des distributions granulométriques aux méthodes classiques.

2. L'analyse de la taille des particules

2.1. Techniques usuelles pour mesurer la distribution granulométrique de MES

L'analyse granulométrique est l'opération consistant à étudier la répartition des différentes particules composant un échantillon, en fonction de leur taille. Il existe plusieurs techniques pour l'analyse granulométrique, chacune couvrant une gamme de tailles de particules qui lui est propre (Figure 1). Différents auteurs ont proposé au XX^{ème} siècle des échelles de classification des tailles de particules. La plus répandue est celle de Wentworth (Wentworth, 1922 ; Krumbein, 1963 ; Blott and Pye, 2012). La norme internationale qui définit des classes de tailles de grains dans les sols est la norme ISO 14688-1:2002. Les techniques les plus utilisées depuis les années 60 pour l'analyse granulométrique des MES et des sédiments sont les suivantes :

- le tamisage sec et humide : c'est une des techniques les plus anciennes et encore les plus utilisées. Elle consiste à faire passer un échantillon à travers une série de tamis ayant des mailles calibrées de plus en plus petites afin de séparer les grains selon leurs tailles. La série de tamis est parfois couplée à un circuit d'eau, facilitant la séparation des classes fines. La résolution du résultat dépend donc du nombre de tamis utilisés. La colonne peut être composée de 16 à plus de 20 tamis d'ouvertures allant de 2 mm à 20 μ m. Les ouvertures des mailles des tamis suivent les normes ASTM (ASTM, 1963, 1966) ou AFNOR. Cette méthodologie est encore très employée dans le cas de sédiment sableux à graviers et galets avec une proportion de particules fines minoritaire.
- la sédimentation : elle consiste à estimer les vitesses de chutes des particules dans un fluide. Les vitesses limites mesurées sont proportionnelles aux rayons des particules au travers de la

relation de Stokes (cette méthode est notamment décrite dans Carver -1971-). La détection des particules se fait généralement soit par mesure de poids soit par absorption de la lumière. Cette méthode est encore aujourd'hui très utile lorsqu'il n'est pas possible d'accéder à un laboratoire ou d'emporter des échantillons, c'est le cas des campagnes de terrain à l'étranger par exemple.

- le compteur Coulter : cette technique se base sur le changement de conductivité du milieu lorsque l'on fait passer un échantillon contenant des particules au travers un petit orifice. Les variations de conductivité, qui sont mesurées par deux électrodes situées de part et d'autre de l'orifice, sont proportionnelles aux volumes des particules.
- l'analyse d'image : il s'agit d'observer l'échantillon au microscope afin de mesurer directement la taille des particules. Des logiciels de traitement d'image permettent de distinguer les particules entre elles puis d'estimer les diamètres des particules. C'est l'une des rares méthodes qui permet aussi d'avoir une information sur la forme des particules. Cette méthode se développe tout en étant intégrées aux granulomètres lasers.
- La granulométrie par diffraction laser (ou granulométrie laser) : surtout développée depuis la fin des années 90, cette technique se base sur les interactions entre lumière et matière. Les angles de diffusion de la lumière par les particules analysées sont fonction de la taille des particules. Il est ainsi possible d'obtenir en quelques minutes une estimation des proportions granulométriques des particules présentes dans différents types d'échantillons (solides ou liquides). Cette technique est préférée aux analyses mécaniques lorsqu'il s'agit de s'intéresser à des milieux qui contiennent une importante quantité de limons et d'argiles. Cette méthode permet aussi de travailler sur des volumes d'échantillon plus faibles que le tamisage.

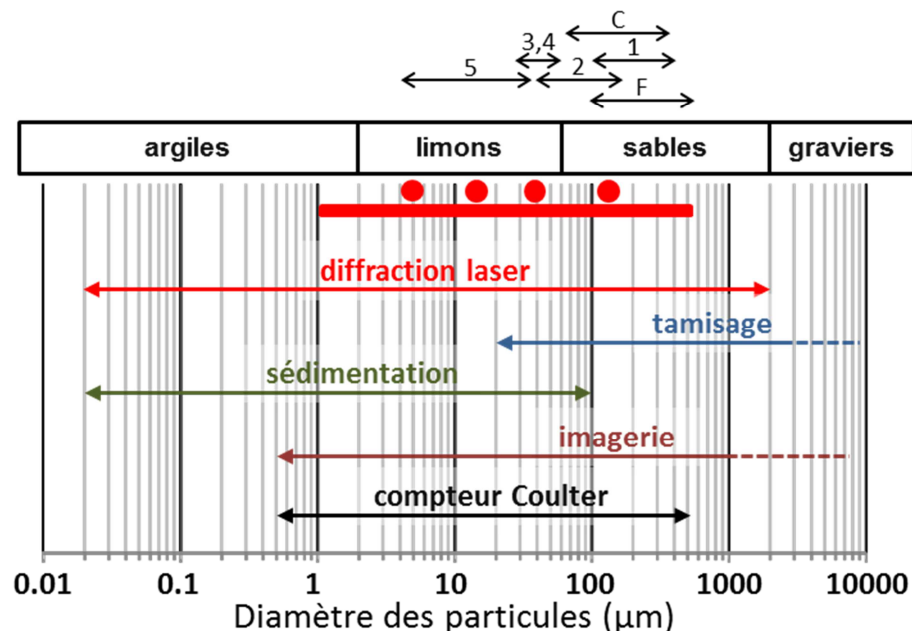


Figure 1 : Gammes de tailles de particules mesurables avec différentes techniques granulométriques. Le rectangle rouge représente la gamme de distribution de taille des MES échantillonnées dans le cadre de l'OSR et les points rouges représentent les principaux modes granulométriques observés (Launay, 2014). Gammes de distributions granulométriques des particules de référence utilisées lors des tests (1 : SRM 1017b ; 2 : SRM 1004b ; 3 : SRM 1003c ; 4 : G35 ; 5 : G15 ; F : sable de Fontainebleau ; C : sable de la Capte).

Il est important de noter que, à l'exception de l'analyse d'image, l'ensemble de ces techniques repose sur l'hypothèse que les particules sont sphériques. Parmi ces méthodes, la granulométrie laser fournit des distributions granulométriques à haute définition, pour un coût d'exploitation raisonnable. Obtenir des données reproductibles sur les autres méthodes est généralement compliqué et lent, demandant beaucoup de travail et une formation particulière des utilisateurs (Czuba et al., 2015). Ceci explique la généralisation de la granulométrie laser dans les études scientifiques (Figure 2).

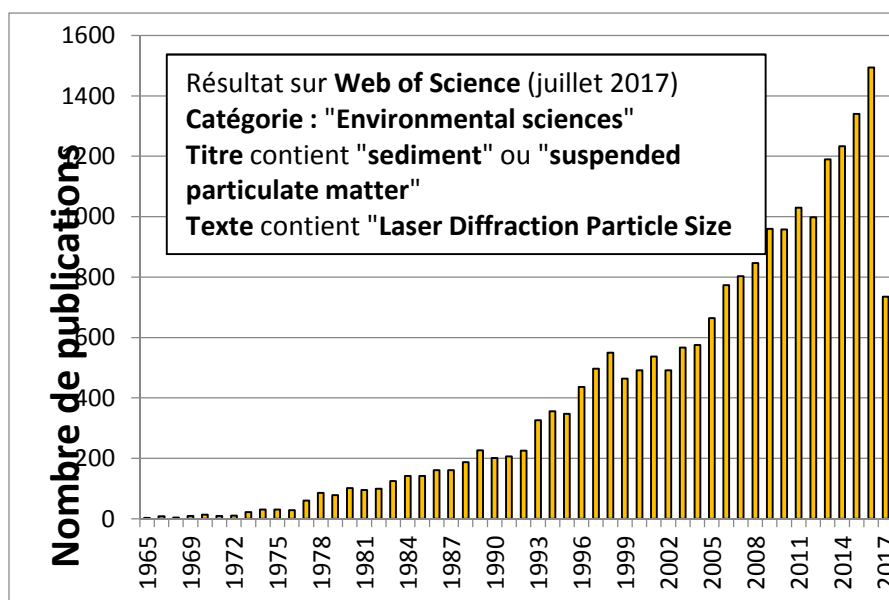


Figure 2 - Nombre de publications sur les sédiments où le terme « Laser Diffraction Particle Size Analyzer » apparaît.

Les analyses granulométriques des MES prélevées dans le cadre de l'OSR sont ainsi toutes réalisées par granulométrie laser. La gamme de tailles de particules mesurables par cette technique couvre parfaitement celle des MES prélevées dans le cadre de l'OSR (Figure 1). Des tests d'intercomparaisons menés en 2014 montrent que les granulomètres lasers sont particulièrement adaptés à la mesure d'échantillons limoneux (Roberson and Weltje, 2014), ce qui est notamment le cas pour les MES du Rhône, dont la proportion de limons est majoritaire. Cependant, chaque partenaire de l'OSR utilise un appareil différent avec des méthodes propres, ce qui nécessite une étude d'inter-comparaison des appareils et méthodes. Avant de comparer les résultats obtenus par les différents appareils, il convient de définir les paramètres clés pouvant modifier les analyses granulométriques.

2.2. Paramètres clés influençant la mesure granulométrique par diffraction laser

2.2.1. Modèles optiques

La granulométrie laser estime les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données

relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont mesurées grâce à une série de capteurs. L'image de diffraction mesurée est ensuite analysée pour estimer la distribution de taille des particules qui ont créé cette image. Pour cela, des **modèles optiques**, généralement basés sur les **théories de Mie ou de Fraunhofer**, sont utilisés pour calculer la distribution granulométrique des particules sur la base d'un modèle sphérique équivalent en volume : la taille des particules est représentée par le diamètre de la sphère équivalente, ayant même volume que la particule. La théorie de Fraunhofer ne prend en compte que les phénomènes de diffraction et est applicable pour des particules ayant un diamètre supérieur à environ 10 fois la longueur d'onde du laser, soit une dizaine de μm dans le cas des granulomètres laser. Pour des particules plus petites, le phénomène de réfraction n'est plus négligeable et le modèle de Mie est préférable au modèle précédent car il prend en compte les phénomènes de diffraction et de réfraction. Mais le modèle de Mie nécessite d'indiquer l'indice de réfraction moyen des particules mesurées qui dépend de la nature des particules et qui varie donc en fonction de la composition minérale de l'échantillon. Les échantillons de MES étant composés de phases minérales diverses, l'indice de réfraction moyen des particules n'est pas évident à appréhender : un indice moyen de 1,55 (moyenne entre 1,53 et 1,57 proche de la kaolinite et du quartz) a été utilisé dans cette étude.

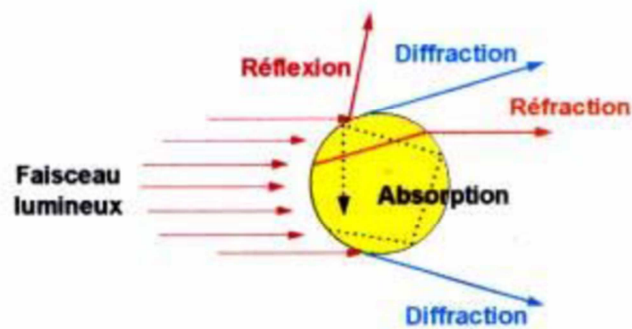


Figure 3 – Différents types d'interactions entre le faisceau laser du granulomètre et une particule présente dans l'échantillon à mesurer : absorption, réflexion, diffraction, et réfraction.

2.2.2. Obscuration des appareils

La diffraction laser est largement employée comme technique granulométrique pour des matériaux allant de quelques centaines de nanomètres à plusieurs millimètres (typiquement de $0,02\ \mu\text{m}$ à $2\ \text{mm}$). Les échantillons peuvent se trouver sous forme liquide (e.g. échantillon d'eau de rivière) ou sous forme solide (e.g. sédiment humide ou sec). L'ordre de grandeur de la masse de particules nécessaire pour une analyse est d'une centaine de milligrammes à quelques grammes suivant le diamètre des particules. La quantité d'échantillon introduite dans le granulomètre pour réaliser une mesure est un paramètre important. Elle est généralement suivie au travers de la mesure de l'obscuration (fraction de lumière atténuée lorsque l'échantillon est introduit) ou de la transmission (inverse de l'obscuration). Une concentration trop faible de particules ne permet pas de produire un signal de bonne qualité (rapport signal sur bruit trop faible) ce qui est fréquemment le cas en période d'étiage dans les mesures d'échantillons effectués en suivi réguliers (OSR axe I). En revanche, une quantité importante de particules fines favorise le phénomène de diffractions

multiples et introduit un biais analytique en augmentant les angles de diffraction qui se traduit par un déplacement de la distribution granulométrique vers les petites tailles. La norme ISO 13320-1 (2009) préconise d'atteindre une **obscuratation** entre 5% et 25% et aussi de se référer à la documentation du constructeur.

2.2.3. Utilisation des ultrasons

Les granulomètres laser sont équipés d'un système d'agitation qui permet de disperser les particules et de les homogénéiser dans le liquide. Une vitesse d'agitation trop faible ne permet pas une mise en suspension des particules les plus grosses, alors qu'une vitesse trop élevée peut créer un vortex conduisant à un tri granulométrique et à la formation de bulles d'air et donc à un biais analytique. La plupart des granulomètres laser sont également équipés d'un **système d'ultrasons** permettant d'améliorer la dispersion des particules dans le liquide et d'éviter l'agrégation des particules. L'utilisation des ultrasons est préconisée par la norme ISO 13320-1 (2009). Une application des ultrasons avant la mesure durant 30 secondes semble être suffisante pour obtenir une bonne séparation des particules (Robbe et Roger, 1987). Il est toutefois recommandé de réaliser des mesures avec différentes conditions d'utilisations des ultrasons (puissance, temps d'application, avant ou pendant l'analyse), la distribution granulométrique ne devant pas changer significativement si l'échantillon est bien dispersé et si les particules ne sont ni fragiles, ni solubles. La puissance de ces ultrasons doit être toutefois adaptée à l'état de l'échantillon (Yang et al., 2009). L'utilisation des ultrasons peut, en effet, modifier l'état des particules dans leur environnement ce qui constitue l'inconnue à estimer. Dans certains cas, une simple remise en suspension avec agitation est suffisante. Les premiers tests montrent que l'utilisation des ultrasons favorise l'apparition de particules de diamètres $<20\ \mu\text{m}$ au détriment des particules les plus grossières $>100\ \mu\text{m}$ (Figure 4). Ce premier test très simple souligne l'importance que peuvent avoir ces ultrasons sur les distributions et il nous apparaît aujourd'hui important de poursuivre ces tests afin de maîtriser l'effet des ultrasons sur l'analyse et de proposer une méthodologie bien adaptée aux échantillons de l'OSR.

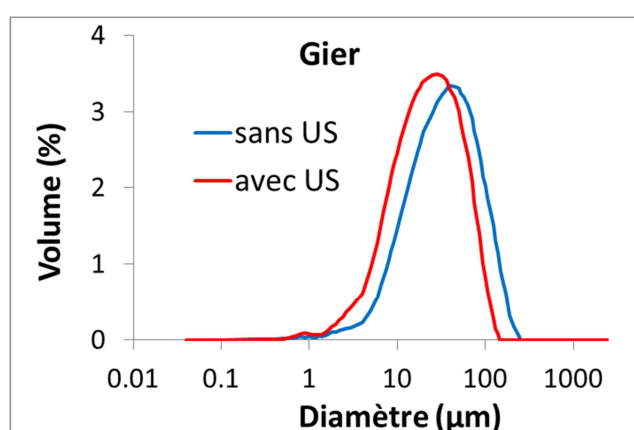


Figure 4 - Mesures sans ultrasons puis avec ultrasons (durée de 30s) effectuées sur un même sous-échantillon de MES prélevées par un piège à particules sur le Gier avec le granulomètre Cilas.

2.2.4. Sous-échantillonnage

En dehors de la mesure en elle-même, l'étape de **sous-échantillonnage** conditionne fortement les résultats. L'objectif est d'introduire dans l'appareil une quantité adéquate de particules (pour atteindre une obscurité optimale) sans opérer de tri granulométrique, c'est-à-dire aboutir à réaliser un sous-échantillonnage représentatif. En fonction de l'échantillon prélevé (e.g. MES centrifugées, MES collectées dans un PAP, eau brute suffisamment concentrée en MES...), la technique de sous-échantillonnage peut être adaptée. Plusieurs techniques de sous-échantillonnage peuvent être mises en place en fonction de l'échantillonnage en lui-même :

- Pour les eaux suffisamment chargées en MES, il est possible de collecter un échantillon liquide qui pourra être directement analysé avec les granulomètres de laboratoire. Afin d'éviter un tri granulométrique lors du sous-échantillonnage de l'échantillon liquide, il est préférable de prélever dans la rivière un volume équivalent au volume nécessaire pour l'analyse (si la cuve peut contenir jusqu'à 1L, prélever 500 à 800mL). Ainsi l'intégralité de l'échantillon peut être introduite dans le granulomètre. Si les concentrations en MES sont trop faibles, cette technique n'est pas pertinente (l'obscurité sera trop faible) l'analyse peut donner les résultats reproductibles dans les fenêtres d'obscurités basses mais les variances sont très importantes ce qui empêche une caractérisation quantitative des % des diamètres de particules mais a un intérêt informatif quant aux modes granulométriques présents. En cas de concentrations très élevées (% d'obscurités au-delà des 20%), des phénomènes de rétrodiffusion peuvent se créer et invalider l'analyse. Il est donc dans ces cas (crues) préconisé de diluer l'échantillon. Cette étape se fait, en laboratoire à l'aide d'un agitateur magnétique et à 800 trs/mn avec prélèvement des aliquots dans le vortex (toute la hauteur du bécher doit être prélevée pour une reproductibilité de moins de 1%). Cette étape de mise en suspension n'est pas parfaite étant donné le caractère hétérogène du mélange en agitation ce qui peut aussi engendrer un tri granulométrique. Toutefois des tests de reproductibilité menés sur différents aliquots du même échantillon donnent une erreur élargie à $k=2$ (2 fois l'écart type) de 0,20 μm sur le D50 à 6,88 μm , de 1,44 μm sur la moyenne à 13,96 μm et 0,56 sur le mode à 7,66 μm , ce qui fait une erreur de 1% ; 2,58% et 1,84% respectivement (Figure 5).

- Pour des échantillons solides et humides (par exemple récupérés à partir des pièges à particules ou des centrifugeuses), il est indispensable d'effectuer la remise en suspension que nous venons de décrire et homogénéiser l'échantillon avant le sous-échantillonnage. L'aliquot peut alors être récupéré, sous agitation, à l'aide d'une pipette ou d'une seringue dont l'orifice est suffisamment large pour récupérer les particules les plus grosses. Il est aussi possible de mélanger l'échantillon à l'aide d'une spatule et de récupérer directement un sous-échantillon.

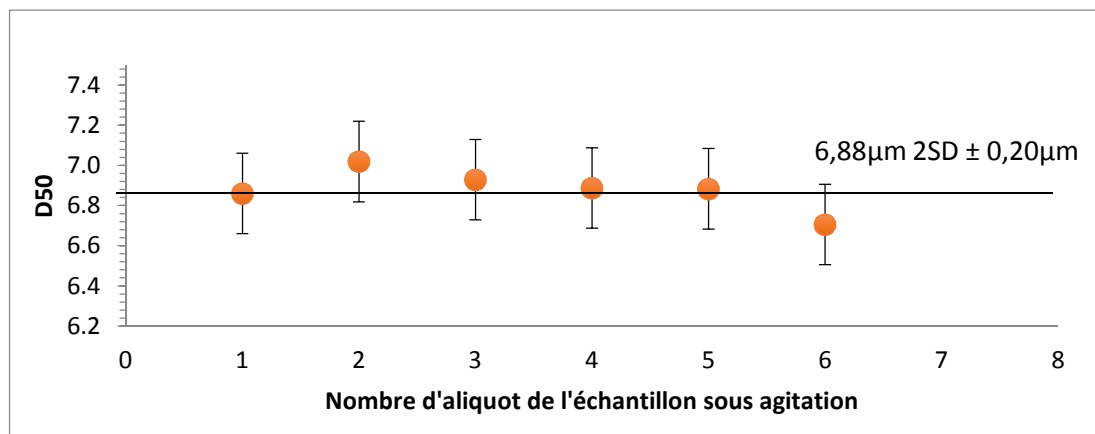


Figure 5 - D50 mesurés sur plusieurs aliquotes du même échantillon prélevé manuellement à Arles lors de la crue de novembre 2011.

Différentes techniques d'échantillonnage sur le terrain et de sous-échantillonnage en laboratoire sont décrites dans la norme ISO 1488 (AFNOR, 2007). L'impact du sous-échantillonnage sur le résultat final de mesure granulométrique sera étudié dans le chapitre 4.1.

2.2.5. Autres paramètres

D'autres paramètres non négligeables influent également sur la qualité de la mesure (Czuba et al., 2015) et nécessitent d'être appréhendés :

- La composition chimique de l'échantillon qui agit sur sa densité et son indice de réfraction (modèle MIE),
- La proportion de particules en dehors des gammes de mesures qui engendrent des « ending tails » (parfois appelé « Rising tail » ou « Rising edge » ; Figure 6),
- L'environnement de mesure avec la température et la densité du liquide.

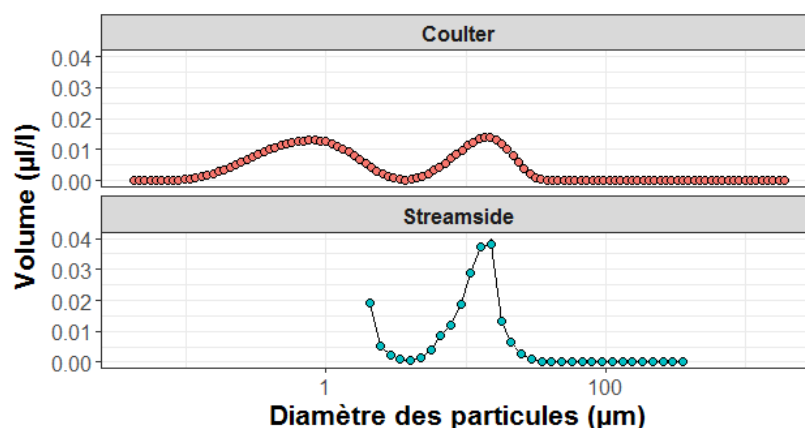


Figure 6 – Exemple de distribution du standard G15 mesuré par les appareils Beckman Coulter LS 13320 et LISST Streamside. On remarque que la distribution caractérisée par le LISST Streamside génère une « ending tail » (=pic de volume autour de 2 µm) pour les particules très fines. Ce pic est engendré par la présence de particules de diamètre inférieur à la taille minimale que l'appareil peut caractériser (1.8 µm) qui sont-elles caractérisées par l'autre appareil (Mikkelsen and Pejrup, 2001).

3. Intercomparaison des granulomètres lasers

3.1. Les différents appareils utilisés dans les travaux de l'OSR

Le

Tableau 1 synthétise les principales caractéristiques des granulomètres par diffraction laser utilisés dans le cadre de l'OSR. Les appareils de marque Cilas, Beckman Coulter et Malvern sont des appareils de laboratoires, où l'utilisateur introduit l'échantillon pour réaliser la mesure.

Les appareils de marque SEQUOIA LISST sont des appareils conçus pour mesurer sur le terrain. Le Portable a un fonctionnement similaire aux appareils de laboratoire mais il présente moins de canaux et sa gamme de taille caractérisable est moins étendue (résolution moins bonne). Au cours de ces travaux, l'IRSN a acquis la deuxième version de ce granulomètre qui présente une gamme plus large notamment pour les particules les plus fines. Le LISST Streamside est directement relié à une pompe qui va prélever à la source l'échantillon à analyser. Dans le cadre de l'OSR, ce granulomètre est installé à la station SORA à Arles et mesure toutes les 60 minutes la granulométrie d'un échantillon issu du Rhône.

Tableau 1 : Principales caractéristiques des granulomètres laser utilisés dans le cadre de l'OSR.

Modèle	Ultrason	Modèle optique	Gamme	Obscuration préconisée	Nombres de classes
Beckman Coulter LS 13 320	possible	Mie ou Fraunhofer	0,04 à 2000 μm	8-16%	116
Cilas 1190	possible	Mie ou Fraunhofer	0,04 à 2500 μm	5-25%	100
Malvern Mastersizer 2000	possible	Mie	0,02 à 2000 μm	10-20%	100
Sequoia LISST streamside	non	Fraunhofer	1,9 à 387 μm	5-25%	32
Sequoia LISST portable (première génération)	possible	Mie ou Fraunhofer	1,9 à 388 μm	5-25%	32
Sequoia LISST portable (seconde génération)	possible	Mie ou Fraunhofer	0,34 à 500 μm	5-25%	33

3.1.1. Protocole d'intercomparaison

Plusieurs étapes ont été nécessaires pour comparer les appareils dans des conditions d'utilisation différentes :

1. Utilisation de standards certifiés (présentés dans le chapitre 3.2.1) : les distributions de ces standards sont connues et permettent de vérifier si les appareils sont bien calibrés et l'écart jugé négligeable.

2. Utilisation de standards mixtes : en complément du point 1, ces standards ont permis d'affiner les résultats obtenus en contrôlant les distributions granulométriques et en adaptant les proportions des différentes tailles.
3. Utilisation d'échantillons naturels standardisés pour reproduire des échantillons similaires à ceux rencontrés dans le Rhône tout en contrôlant leur distribution.
4. Intercomparaison sur des échantillons de MES prélevées dans le cadre de l'OSR.

Avant de débiter les travaux d'intercomparaison, les différents paramètres qui influencent les mesures ont dû être étudiés pour définir un protocole robuste et reproductible de mesure :

- Choix d'un modèle optique,
- Choix d'une gamme d'obscurité,
- Choix sur l'utilisation des ultrasons.

Un protocole commun a été mis en place entre les différents laboratoires pour permettre la reproductibilité des analyses. Ce document est disponible sur le site de l'OSR (www.graie.org/osr). Chaque échantillon de référence est inséré progressivement dans la cuve de mesure du granulomètre à l'aide d'une spatule jusqu'à l'obtention d'une concentration de particules correspondant à la gamme d'obscurité ciblée.

3.1.2. Choix du modèle optique

Le choix du modèle optique utilisé par les appareils pour calculer les distributions granulométriques s'est porté sur le modèle de Mie. En effet, la norme ISO 13320-1 (2009) préconise l'utilisation de ce modèle, surtout pour les particules inférieures à 50 μm (le modèle de Fraunhofer est moins adapté pour les petites particules). Le modèle de Mie nécessite de renseigner l'indice de réfraction moyen des particules. Pour les échantillons de références analysés, l'indice de réfraction choisi est compris entre 1,55 et 1,60 suivant les appareils.

Des tests avec le granulomètre Cilas ont permis de montrer que l'utilisation du modèle de Mie améliore la justesse des résultats. Ceci est tout d'abord visible à partir des essais inter-laboratoires coordonnés par l'association AGLAE et pour lesquels Irstea est inscrit. La Figure 7 montre les distributions granulométriques et les résultats de performance, indiqués sous forme de Z-score, obtenus pour des essais sur un sédiment de sable très fins à fins (Aglae 16M9.1) en fonction du modèle optique utilisé (Fraunhofer et Mie avec indice de réfraction de 1,57). Plus le Z-score se rapproche de la valeur nulle et plus le résultat est conforme à la mesure de référence de l'essai (valeur de consensus). Les deux distributions obtenues (moyennes de 8 valeurs) sont différentes avec une proportion de particules les plus grossières plus importante dans le cas du modèle de Mie (Figure 7). Le Z-score obtenu avec le modèle de Fraunhofer est de +2,18 ce qui indique un résultat discutable et légèrement différent des autres laboratoires. En appliquant le modèle de Mie, le Z-score est de +1,38 ce qui indique un résultat satisfaisant non différent des autres laboratoires. L'utilisation du modèle de Mie permet, pour cet échantillon sableux, d'améliorer les résultats.

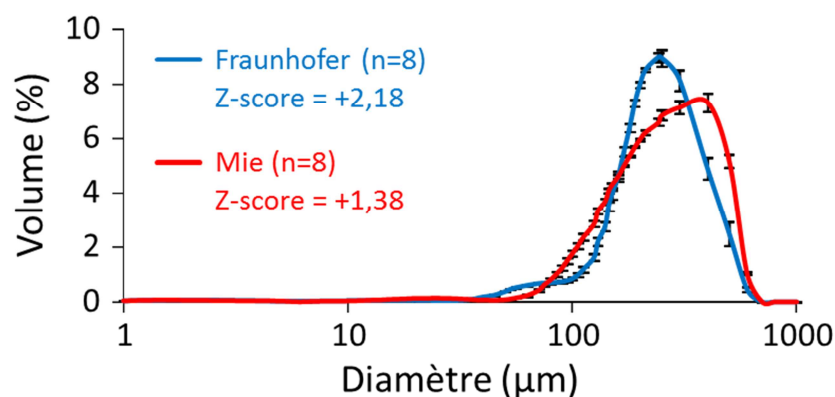


Figure 7 – Distributions granulométriques d'un échantillon d'essai Aquaref inter-laboratoire (16M9.1) obtenus à partir des modèles optiques de Fraunhofer et de Mie (indice de réfraction de 1,57) et Z-scores obtenus dans les deux cas.

Un autre exemple se basant sur des échantillons certifiés pour la mesure de la granulométrie permet de choisir le modèle optique pour la suite de l'étude. Les valeurs de D50 de 4 matériaux certifiés (échantillons utilisés pour l'inter-comparaison entre les granulomètres ; CF. chapitre 3.2.1) ont été mesurées avec le granulomètre Cilas en utilisant les modèles de Fraunhofer et de Mie. Les valeurs moyennes obtenues sont généralement plus proches des valeurs certifiées en utilisant le modèle de Mie que le modèle de Fraunhofer (Tableau 2), en particulier pour les échantillons certifiés les plus fins (G15 et SRM1003C).

Tableau 2 : Comparaison entre les valeurs de D50 de 4 matériaux de références (G15, SRM1003C, 1004B et SRM1017B) et les résultats obtenus avec le granulomètre Cilas en appliquant les modèles optiques de Fraunhofer et de Mie.

matériaux de référence D50 certifiés (μm)		G15 15,1 ± 1,8	SRM1003C 32,1 ± 1,0	1004B 78,4 ± 1,5	SRM1017B 187 ± 1
nombre d'analyse		18	18	20	20
Fraunhofer	moyenne D50 (μm)	16,6	34	74,7	173
	ecart moyen par rapport à la valeur de référence (%)	10%	6%	-5%	-7%
Mie	moyenne D50 (μm)	15,7	32,8	74,4	194
	ecart moyen par rapport à la valeur de référence (%)	4%	2%	-5%	4%

Ainsi, pour la suite de l'étude, nous avons choisi d'estimer les distributions granulométriques en utilisant les modèles optiques de Mie. Comme indiqué précédemment, il est important de bien choisir l'indice de réfraction moyen de l'échantillon car ce paramètre va avoir une influence non négligeable sur le calcul des distributions granulométriques à partir des données brutes mesurées par les granulomètres. La Figure 8 montre l'effet de l'indice de réfraction sur les distributions granulométrique d'un échantillon naturel prélevé dans le Rhône à la station de Jons. La valeur de

1,55 (moyenne entre 1,53 et 1,57 proche de la kaolinite et du quartz) utilisée dans cette étude donne une distribution équivalente aux distributions données pour des valeurs comprises entre 1,50 et 1,75 (Figure 8). **Ce résultat montre qu'une petite variation de l'indice réel d'un échantillon (valeur qui est difficilement accessible) aura une faible incidence sur le résultat.**

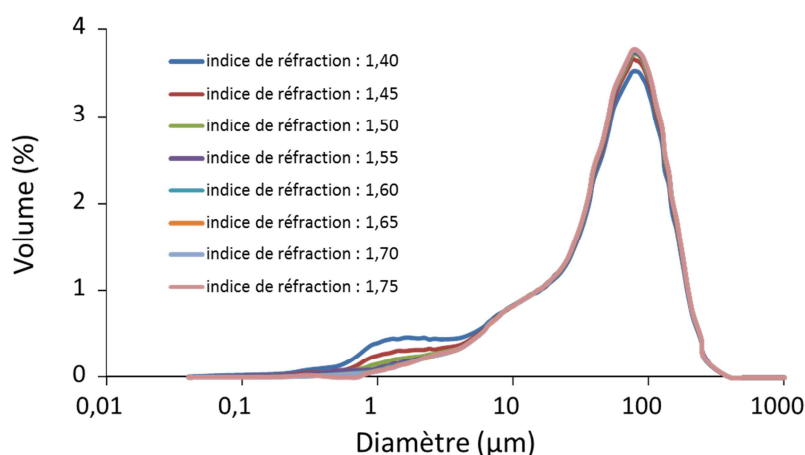


Figure 8 – Distributions granulométriques d'un même échantillon prélevé dans le Rhône à la station de Jons obtenues à partir d'indice de réfraction différents entre 1,4 et 1,75.

3.1.3. Choix des gammes d'obscurisation

Même si les constructeurs préconisent une gamme d'obscurisation idéale, il est parfois délicat de réaliser des mesures les respectant. C'est notamment le cas des appareils LISST qui sont des appareils de terrain et dont l'obscurisation dépend directement de la charge en suspension. De même, les échantillons présentant des charges insuffisantes, lors des prélèvements en routine à faible débit des cours d'eaux par exemple, ne peuvent être analysés dans les gammes d'obscurisations préconisées. C'est pourquoi il a été choisi de caractériser des gammes d'obscurisation autres que celles des constructeurs pour étudier l'impact que cela a sur les distributions. Les résultats de cette étude seront présentés dans le [chapitre 3.2.3](#).

3.1.4. Choix sur l'utilisation des ultrasons

Après un test rapide sur le Cilas et le Coulter, nous avons constaté que les ultrasons n'avaient que peu d'incidences sur les résultats obtenus à partir des matériaux certifiés. En effet, ceux-ci sont principalement constitués de billes de verre ou de sables dont l'agrégation semble limitée et l'agitation seule suffit à homogénéiser les échantillons. Le protocole détaillé en ligne sur le site de l'OSR pour les analyses sur le Coulter fait déjà état de ce point.

Pour les échantillons naturels le débat reste ouvert quant à leur utilisation. Les problématiques scientifiques déterminent le choix à effectuer quant à leur utilisation ou non. Pour l'OSR il a été défini que l'usage des ultrasons était nécessaire sur échantillons naturels du fait des biais pouvant être engendrés dès l'échantillonnage et de l'incertitude des réactions/transformations possibles dans les

flacons. L'usage des ultrasons permettrait d'obtenir les unités de particules telles que présentes initialement (avant éventuelle agrégation) dans le milieu naturel. Ainsi, lorsque nous analyserons un échantillon naturel dans ce travail, deux analyses seront effectuées, une première sans ultrason et une deuxième avec application des ultrasons.

3.1.5. Caractérisation des particules fines pour les appareils LISSTs

Les appareils LISST Streamside et LISST Portable sont tous les deux affectés du problème des Ending Tails (ET) qui engendre des pics de volumes pour les particules les plus fines. Mise en évidence lors du stage de Florent Fayet (2010), les préconisations étaient alors de supprimer les trois canaux les plus fins pour exclure ces anomalies (Figure 9). Plusieurs publications scientifiques (Many et al., 2016; Xi et al., 2014) font également état de ce problème.

Au cours de cette intercomparaison, des tests ont donc été réalisés sur standards pour vérifier si ces ET pouvaient être interprétées comme le cumul du volume de particules de diamètre inférieur aux tailles caractérisées. Les appareils LISST ne pouvant caractériser les particules de diamètre inférieur à 1,9 μ m, l'une des hypothèses serait que les particules caractérisées sur ces premières classes soient proportionnelles aux particules plus fines. Pour y parvenir, nous avons utilisé les mesures du Coulter Beckman LS13320 où les argiles sont généralement caractérisées dans l'ensemble. Sur l'exemple ci-dessous (Figure 9), nous pouvons voir que les appareils LISSTs sont caractérisés par des ET (a), cependant, ces volumes ne correspondent pas au cumul des particules plus fines comme nous pouvons le voir en comparant avec le cumul (b) mesuré par le Coulter Beckman (entre 9 et 15% à 4 μ m contre moins de 3% pour les LISSTs)

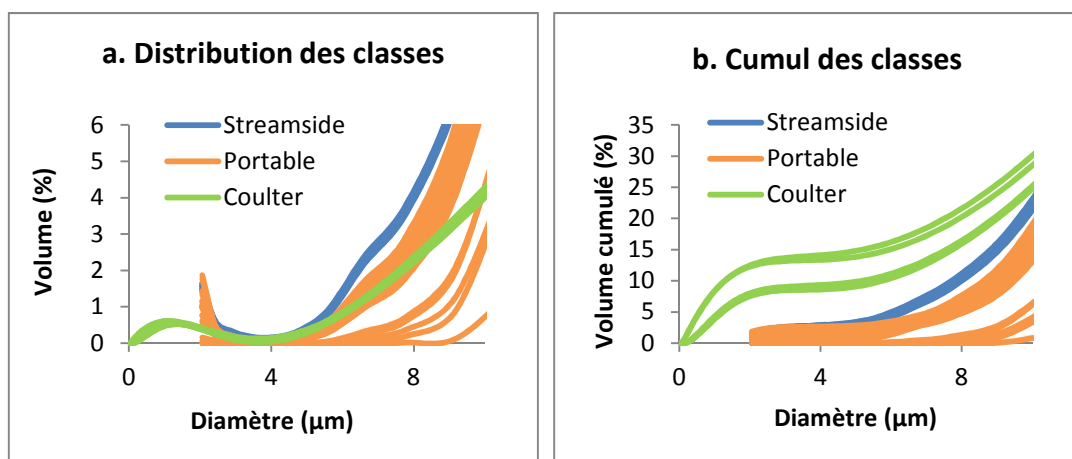


Figure 9 – Mesures du volume (normales et cumulées) des particules fines pour le standard G15 pour trois appareils. Les ET caractérisées par les appareils LISSTs ne correspondent pas au cumul des particules fines mesurées par le Coulter.

Nous avons décidé de suivre les recommandations précédentes pour l'étude d'intercomparaison (suppression des trois classes les plus fines). Ce choix implique la non caractérisation de certains argiles (<1,95 μ m) par les appareils LISSTs Portable (v1) et Streamside. Cette correction devra impérativement être prise en compte lors de l'interprétation des résultats. Dès lors, **l'utilisation des appareils de la gamme LISSTs semble caduque pour une caractérisation précise d'échantillons argileux.** Nous verrons par la suite l'intérêt ou non de les utiliser pour des échantillons limoneux et sableux.

3.2. Intercomparaison des étalons certifiés

3.2.1. Caractéristiques des étalons

Pour chaque appareil, des mesures ont été réalisées sur des matériaux avec des valeurs références connues (D50, distribution en pourcentages volumiques...). Il s'agissait d'analyser des matériaux certifiés dont les gammes de diamètres de particules correspondent à celles mesurées dans les échantillons collectés dans le cadre de l'OSR. Les premiers résultats d'analyse granulométrique obtenus sur les MES des eaux du Rhône prélevées dans le cadre de l'OSR ont montré des gammes de tailles de quelques microns à quelques centaines de microns. Les sables même remobilisés dépassent rarement les sables moyens. Cinq matériaux de référence certifiés ont donc été choisis : le G15 et le G35 qui sont des échantillons de référence du constructeur Beckman Coulter, et les standards SRM 1003, SRM 1004B et SRM 1017B qui proviennent du NIST (National Institute of Standards and Technology, USA). Des analyses complémentaires ont été réalisées sur des échantillons sableux couramment utilisés en laboratoire : sable de fontainebleau et sable de la capte.

Tableau 3 : Principales caractéristiques des 5 matériaux certifiés. * Les valeurs de D50 des échantillons de sables ont été estimé grâce au granulomètre Coulter Beckman LS 13320.

Standard	Gammes de particules	D50	Matériaux majoritaires	Distribution
G15	0-25 μm	15,1 $\pm$ 1,8 μm	Grenat	bimodale
G35	25-50 μm	32,00 $\pm$ 0,96 μm	Grenat	bimodale
SRM 1003C	25-50 μm	32,1 $\pm$ 1 μm	Quartz	bimodale
SRM 1004B	50-125 μm	71 $\pm$ 1,8 μm	Quartz	mono modale
SRM 1017B	125-400 μm	187 $\pm$ 1 μm	Quartz	mono modale
Sable de La Capte	-	159,4 $\pm$ 1,7 μm *	Silicates + Micas	mono modale
Sable de Fontainebleau	-	248 $\pm$ 6 μm *	Quartz	mono modale

Les caractéristiques des échantillons sont les suivantes (

Tableau 3) :

- Le standard G15 est constitué de grenats (minéral du groupe des nésosilicates) et présente une distribution granulométrique bimodale (possède deux modes (= 2 pics) caractéristiques ; Figure 10). Son spectre couvre les gammes comprises entre une centaine de nanomètres à 35 μm .

- Le standard G35 est constitué de grenats et présente une distribution granulométrique bimodale (environ 30 et 100 μm), son spectre est certifié pour les gammes comprises entre 25 et 5 μm .
- Le standard NIST SRM 1003c est également bimodal (environ 1,5 et 33 μm) mais est composé de quartz. Comme le précédent standard, il est certifié pour les gammes granulométriques comprises entre 25 et 50 μm . Il a été choisi en complément du G35 car il est indépendant des granulomètres de cette intercomparaison. Le certificat donne les résultats obtenus par granulométrie laser et compteur Coulter.
- Le standard NIST SRM 1004b est uni-modal et est calibré pour les gammes comprises entre 40 et 150 μm . Il s'agit de billes de verre borosilicaté. Ce standard est certifié par méthode de microscopie électronique à balayage.
- Le standard NIST SRM 1017b est également uni-modal et est calibré pour des gammes comprises entre 100 et 400 μm , il s'agit d'un verre de silicates. Il est certifié par méthode de microscopie électronique à balayage.
- Les sables de La Capte correspondent à un prélèvement de sables de plage nourrie par les apports du Rhône à la granulométrie couvrant la gamme des sables fins (ils présentent une distribution mono-modale centrée à 150 μm et sont riches en micas). Cette parentalité avec le Rhône nous a naturellement conduits à les considérer dans ce travail.
- Les sables de Fontainebleau sont plus généralement utilisés dans les laboratoires de sédimentologie employant des granulomètres lasers et présentent des tailles de particules plus élevées que celui de La Capte. Provenant de carrières du bassin de Paris ils sont constitués à 95% à 99% de Silice.

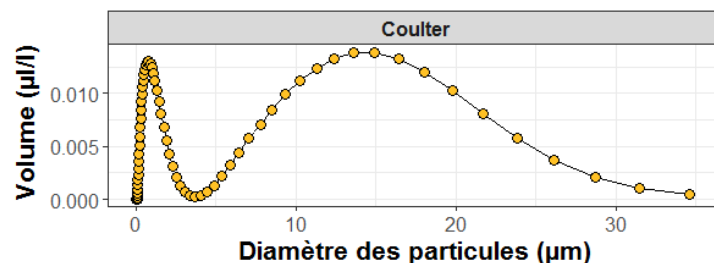


Figure 10 – Distribution granulométrique du standard G15 mesuré par l'appareil Coulter. Ce standard est caractérisé par un mode autour de 1 μm et un autre autour de 15 μm .

3.2.2. Indicateurs de comparaison

Nous avons vu précédemment que les appareils sont caractérisés par des spécificités différentes (notamment le nombre de canaux) qui empêchent la comparaison des distributions brutes. En effet, les volumes de particules sont définis selon des gammes de tailles (les canaux), et ceux-ci ne sont pas égaux entre les appareils. Il est donc nécessaire de déterminer des indicateurs qui caractérisent les distributions en s'affranchissant des canaux afin de les comparer entre appareils. L'intercomparaison s'est donc portée sur quatre paramètres couramment utilisés par les équipes de recherches en sédimentologie (Figure 11) :

- Le **D50** qui correspond à la médiane de la distribution et qui permet de décrire une distribution granulométrique à l'aide d'un unique paramètre. Cependant, il ne semble pas adapté pour les échantillons multimodaux,
- La composition de l'échantillon en 3 **textures simples** (argile, limon et sable),
- La composition de l'échantillon en 15 **textures détaillées** (argiles très fins, argiles fins, argiles moyens...),
- La **surface spécifique** qui est proportionnelle à la quantité de particules très fines (notamment les argiles). Ce paramètre est utilisé car il est en relation avec les phases porteuses des contaminants et prend en compte l'ensemble de la distribution.

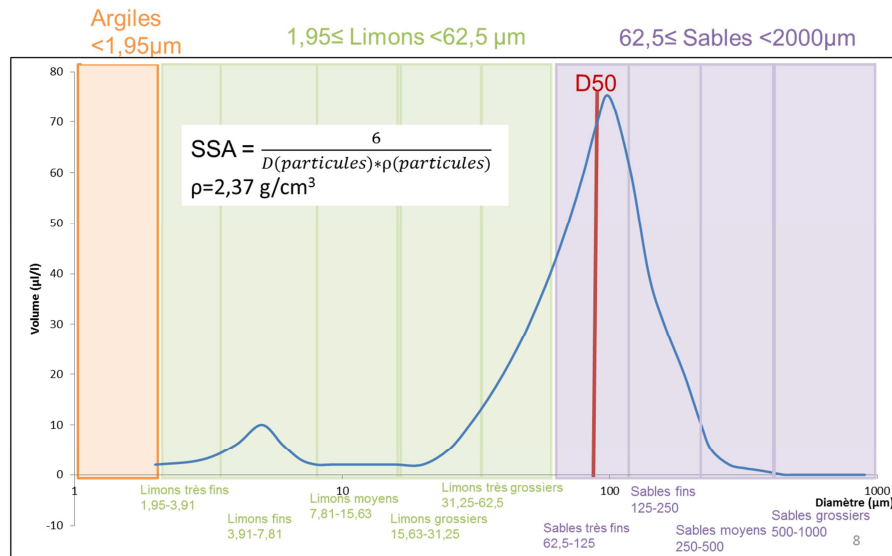


Figure 11 - Exemple d'une distribution multimodale en bleu (modes à 6 et 100µm) avec les paramètres descriptifs étudiés pour cette étude. Le D50 correspond à la valeur médiane de la distribution, les textures simples caractérisent le pourcentage de particules <1,95µm (argile), 62,5µm (limon) et <2000µm (sable), les textures détaillées (Blott and Pye, 2012) ajoutent des sous-classes aux textures simples (en bas du graphique) et la surface spécifique (SSA) est une valeur déterminée en fonction du volume de chaque canal de l'appareil (Santamarina et al., 2002).

Dans de nombreuses études scientifiques, la composition en argile (<3,91µm), limon (3,91-62,5 µm) et sable des échantillons (62,5 – 2000µm) est caractérisée selon l'échelle de Wentworth (Figure 12). Cette classification permet de mettre en évidence les différentes proportions de ces trois gammes aux propriétés différentes. Attention cependant, car l'appellation de ces classes ne correspond pas exactement à la minéralogie associée. Par exemple, les particules inférieures à 3,91 µm ne sont pas toujours des argiles minéralogiques. Cependant pour des raisons de simplification et parce que c'est couramment utilisé, nous garderons les noms des trois gammes.

Même si cette information fait consensus dans la recherche, elle reste parfois trop simplifiée pour bien décrire une distribution granulométrique car elle masque l'emplacement des modes. Nous avons donc fait le choix de partir également sur une échelle plus détaillée de ces trois gammes, en suivant les recommandations de Blott & Pye (2012) abaissant la limite des argiles à 1,95 µm et détaillant les textures (Figure 12).

mm	phi	Udden (1914)	Wentworth (1922)	Blott & Pye (in press)
4096	-12			Megaclasts
2048	-11			
1024	-10			Very large boulder
512	-9		Boulder gravel	Large boulder
256	-8			Medium boulder
128	-7	Large boulders		Small boulder
64	-6	Medium boulders	Cobble gravel	Very small boulder
32	-5	Small boulders		Very coarse gravel
16	-4	Very small boulders		Coarse gravel
8	-3	Very coarse gravel	Pebble gravel	Medium gravel
4	-2	Coarse gravel		Fine gravel
2	-1	Gravel	Granule gravel	Very fine gravel
1	0	Fine gravel	Very coarse sand	Very coarse sand
μm		Coarse sand	Coarse sand	Coarse sand
1/2 500	1	Medium sand	Medium sand	Medium sand
1/4 250	2	Fine sand	Fine sand	Fine sand
1/8 125	3	Very fine sand	Very fine sand	Very fine sand
1/16 62.50	4	Coarse silt or dust		Very coarse silt
1/32 31.25	5	Medium silt or dust		Coarse silt
1/64 15.63	6	Fine silt or dust	Silt	Medium silt
1/128 7.81	7	Very fine silt or dust		Fine silt
1/256 3.91	8	Coarse clay		Very fine silt
1/512 1.95	9	Medium clay		Very coarse clay
1/1024 977	10	Fine clay	Clay	Coarse clay
1/2048 488	11			Medium clay
1/4096 244	12			Fine clay
1/8192 122	13			Very fine clay

Figure 12 - échelle granulométrique proposée par Blott & Pye (2012).

Ainsi, la description passe de 3 classes à 15 classes et permettra de mieux mettre en évidence les différences entre les appareils. Pour automatiser la détermination de ces paramètres, des macros en VBA ont été développées sous Excel®. Ces programmes permettent le calcul des paramètres précédents à partir des distributions brutes mesurées par les appareils. Ces paramètres ont également été estimés pour les distributions des standards. Celles-ci n'étant pas toujours connues, les valeurs utilisées dans ce rapport sont des estimations basées sur des reconstitutions de distributions à partir des informations des certificats des standards.

3.2.3. Etude des variations d'obscurité sur les distributions

Une première approche avait eu lieu en étudiant les variations du D50 (livrable OSR Action III.2, 31/07/2016). Les résultats avaient montré qu'en dehors des obscurations préconisées par les

constructeurs, les résultats sur le D50 étaient corrects pour la plupart des standards fins (argile et limon – Figure 13), mais présentaient des écarts significatifs, notamment sur les appareils LISSTs, pour les standards sableux (Figure 14).

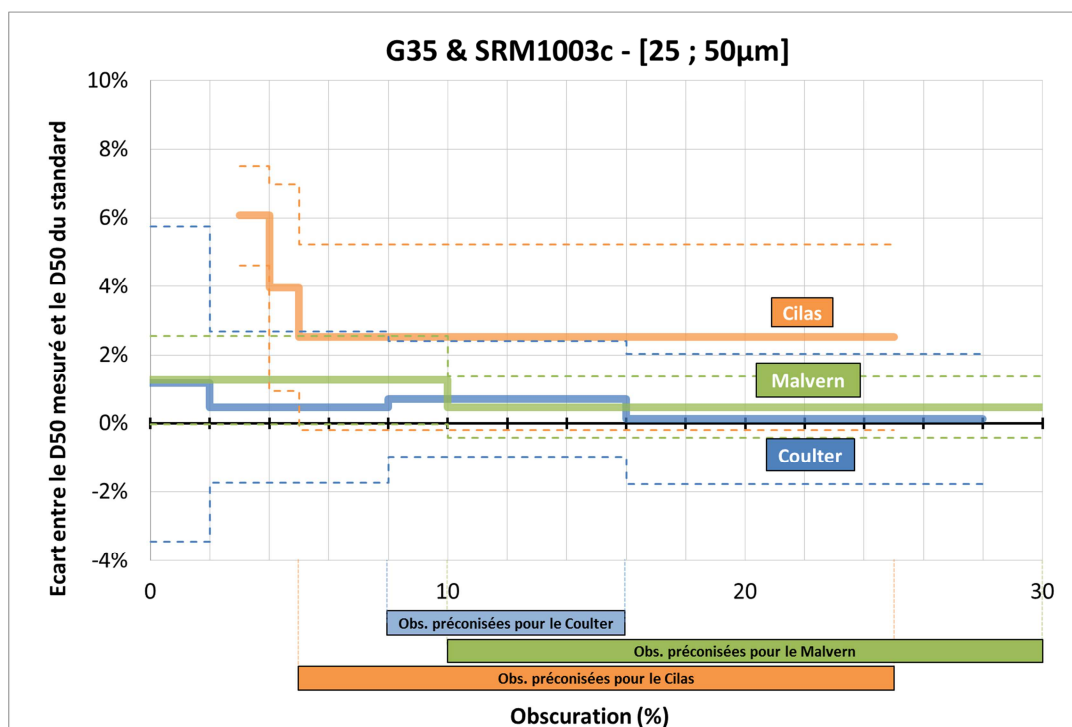


Figure 13 : Variation des écarts estimés entre la moyenne des D50 mesurés et la valeur des standards NIST-SRM1003c et G35, pour différentes gammes d'obscurations.

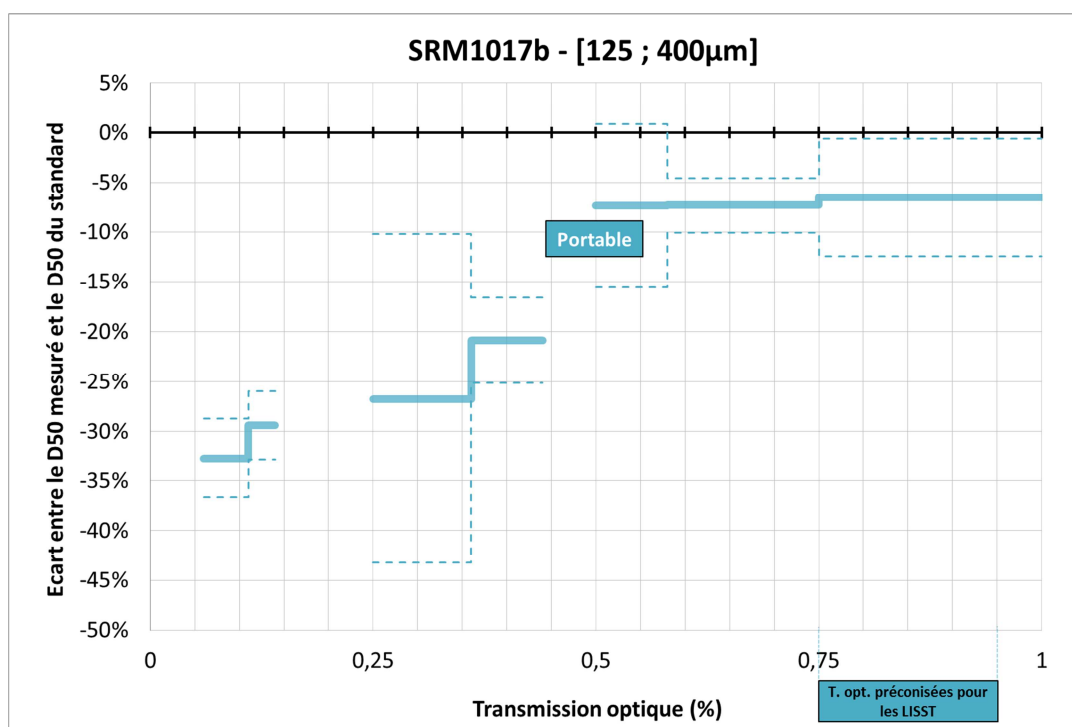


Figure 14 : Variation des écarts estimés entre la moyenne des D50 mesurés et la valeur des standards NIST-SRM1017b, pour différentes gammes de transmissions sur le LISST Portable.

Comme la valeur du D50 manque de pertinence pour les distributions multimodales (ce qui est le cas pour la plupart des étalons utilisés), nous avons étudié l'impact des pourcentages d'obscurité sur la proportion en textures simples et détaillées (Blott and Pye, 2012). Deux graphiques types basés sur les textures détaillées (Figure 11 et Figure 12) sont expliqués ci-dessous afin de présenter ces résultats.

• Cas n°1 :

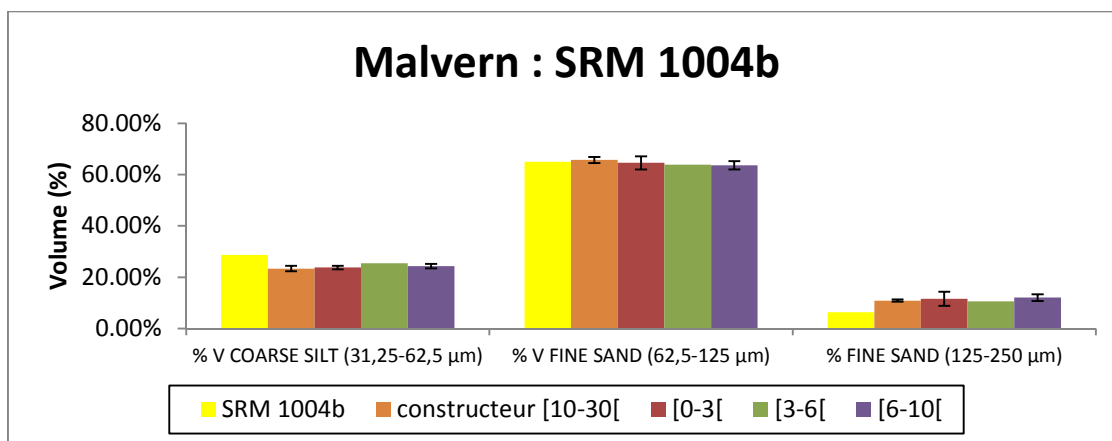


Figure 15 - Distribution granulométrique des textures détaillées en fonction des gammes d'obscurité ([0-3[% ; [3-6[% ; [6-10[% ; constructeur [10-30[%) pour le granulomètre Malvern à partir du standard certifié NIST SRM 1004b.

Sur la Figure 15, la distribution des textures du SRM 1004b mesurée par le Malvern varie très peu quelle que soit la gamme d'obscurité. L'ensemble des mesures présente des résultats proches de la distribution certifiée (barre jaune).

• Cas n°2 :

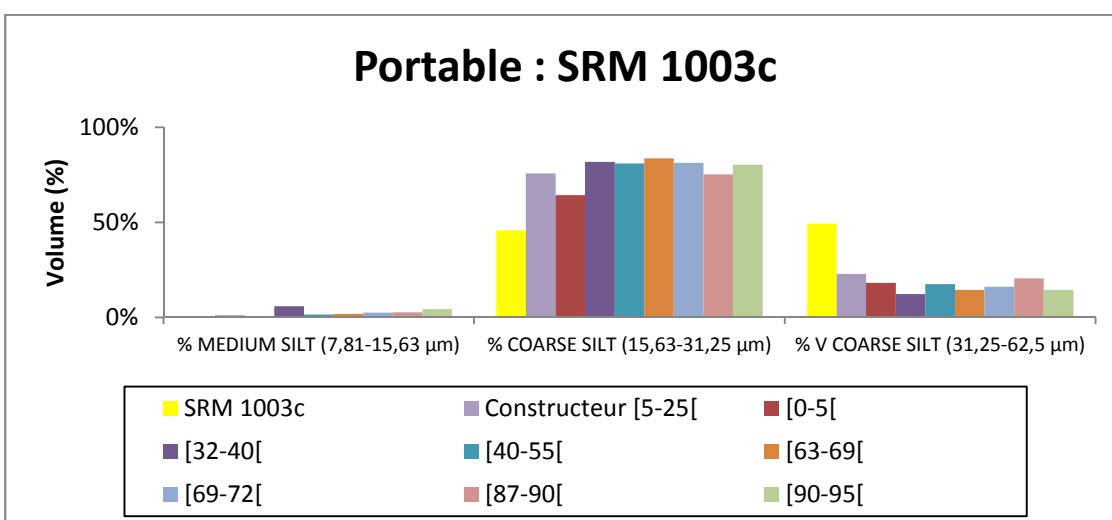


Figure 16 - Distribution granulométrique en fonction des gammes de transmissions ([0-5[% ; [5-27[% ; [32-40[% ; [40-55[% ; [63-69[% ; [69-72[% ; [87-90[% ; [90-95[% ; constructeur [5-25[%) pour le granulomètre LISST Portable (v1) à partir du standard certifié NIST SRM 1003c.

Sur Figure 16, les résultats ne varient pas de manière significative (entre 75 et 85% de particules pour les limons grossiers, coarse silt) à l'exception de la gamme d'obscurité la plus faible (0 à 5% : eau très peu chargée). On remarque cependant un écart significatif entre la distribution du standard, et celles mesurées par l'appareil. Cette différence sera expliquée dans les chapitres suivants.

- Synthèse de l'ensemble des analyses sur la variation de l'obscurité :

Appareil de laboratoire :

Tout comme les résultats sur le D50, ceux pour les textures simples et détaillées ne montrent pas de tendance générale pour les appareils Coulter, Malvern et Cilas. **Quelles que soient les gammes d'obscurité, les mesures des distributions granulométriques se ressemblent et sont proches des standards certifiés, même pour les standards sableux (cas n°1).** De plus les logiciels internes de ces appareils empêchent le lancement d'analyses pour des gammes d'obscurités très faibles ou trop fortes.

Appareil de terrain :

Pour les appareils de terrains LISST, les résultats de cette comparaison ne permettent pas de mettre en évidence de réelles différences entre les différentes gammes d'obscurités **pour les standards les plus fins (pas de tendance générale). Quelques variations non négligeables pour les obscurités les plus fortes** sont toutefois à noter **pour les standards sableux.**

Pour l'ensemble des appareils, les résultats montrent qu'il y a peu de variations quelles que soient les gammes d'obscurités à l'exception des obscurités très élevées pour les LISSTs dans le cas de standards sableux. Néanmoins, afin de comparer les granulomètres entre eux et les standards, **seules les mesures correspondant aux gammes préconisées par les constructeurs sont choisies pour la suite de l'intercomparaison.** Ce choix est justifié par le fait que les mesures dans les gammes préconisées sont majoritaires et fortement conseillées pour les études environnementales. Il s'agit du protocole le plus rigoureux pour l'intercomparaison des appareils. Les conclusions de cette étude permettent néanmoins de considérer les analyses qui ne pourront être réalisées dans ces gammes mais qui resteraient proches (cas du Lisst Streamside). Les échantillons naturels ont été également mesurés dans les gammes d'obscurité constructeurs des appareils.

3.2.4. Résultats de l'intercomparaison des étalons

- Synthèse des résultats pour le D50

L'ensemble des résultats d'intercomparaison du D50 se trouve dans le livrable OSR Action III.2 (31/07/2016). Les conclusions sont illustrées ci-dessous avec deux cas concrets.

Echantillons argilo-limoneux :

Les écarts observés entre les D50 mesurés sur les standards les plus fins (G15, G35 et SRM1003c) sont faibles quel que soit l'appareil (Figure 17). Le Streamside n'a pas pu être estimé dans cette gamme par des pannes répétées pendant la période d'acquisition. Les granulomètres laser restent tous dans les 5% d'écarts avec quelques différences entre eux et sont situés dans l'intervalle de confiance du standard (13,3 – 16,9 μm).

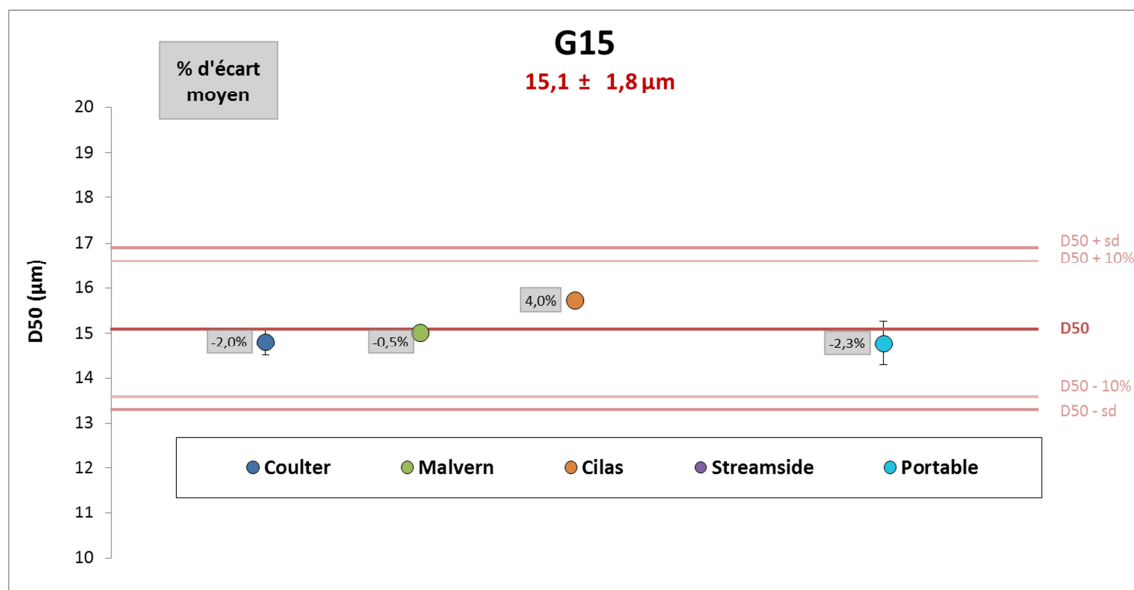


Figure 17 : Ecarts moyens des D50 ± écart type (en µm) obtenus pour les granulomètres lasers BC LS 13320, Malvern Mastersizer 2000 ; Cilas ; LISST Streamside et LISST Portable à partir du standard G15 au D50 de 15,1 ± 1,8µm.

Echantillons grossier (limon et sable) :

Pour les standards dont le diamètre médian est plus élevé (SRM1004B et SRM1017B), les écarts observés sont parfois significatifs (Figure 18, Figure 19)

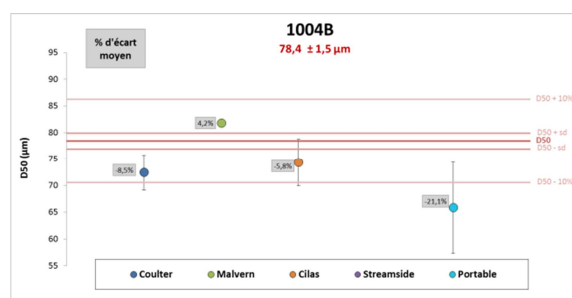


Figure 18 : Ecarts moyens des D50 ± SD ± 10% obtenus pour les granulomètres lasers BC LS 13320, Malvern Mastersizer 2000 ; Cilas ; LISST Streamside et LISST Portable à partir du standard NIST SRM1004b au D50 de 71 ± 1,8µm.

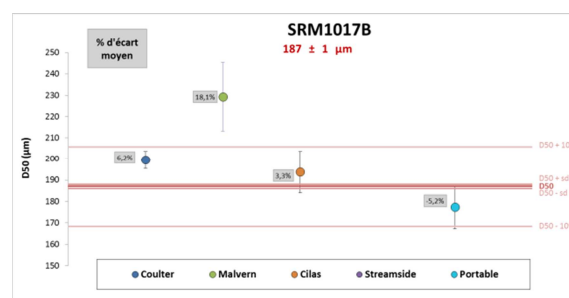


Figure 19 : Ecarts moyens des D50 ± SD obtenus pour les granulomètres lasers BC LS 13320, Malvern Mastersizer 2000 ; Cilas et LISST Portable à partir du standard NIST SRM1017b au D50 de 187 ± 1µm.

Cas des textures simples

Les résultats des classifications en textures simples sont présentés dans le Tableau 4. Pour le Streamside, les analyses ont été réalisées en dehors des obscurations valides et n'ont pas été intégrées à cette étude.

Dans l'ensemble, **les variations observées** entre les valeurs des standards et celles mesurées par les appareils **sont très faibles** (écart absolu <5%). De manière non systématique, le Coulter et le Cilas ont tendance à caractériser la présence d'argile dans des standards ne comportant pas des particules de cette taille. Les proportions restent cependant insignifiantes (<1,6%). A l'inverse, le Malvern n'a pas caractérisé la présence d'argile sur les standards fins (G15 et G35). Seules les mesures du LISST

Portable sur le standard SRM 1004b ont montré des écarts significatifs. La position du mode principal de ce standard pourrait expliquer en partie cet écart, car il se situe à cheval sur les limons grossiers et les sables fins.

Tableau 4 - Résultats des distributions pour les trois classes granulométriques principales (argile, limon et sable). **Vert clair** correspond à un écart de mesure absolue de moins de 5% par rapport aux standards certifiés, **vert foncé** = 5 - 10%, **rouge** = >10%. En **orange**, les textures mesurées par les appareils et non présentes pour le standard ainsi que les textures présentes dans le standard mais non mesurées par les appareils.

Paramètres des standards			Beckman Coulter	LISST Portable	LISST Streamside*	Malvern	Cilas
G15	% SABLE (62,5-2000 µm)	0,1%	0,0%	1,7%		0,0%	0,0%
	% LIMON (1,95-62,5 µm)	93,1%	91,8%	98,3%		100,0%	94,2%
	% ARGILE (< 1,95 µm)	6,9%	8,2%	X		0,0%	5,8%
G35	%SABLE (62,5-2000 µm)	3,8%	3,1%	0,2%	3,6%	2,6%	6,4%
	% LIMON (1,95-62,5 µm)	95,0%	91,2%	99,8%	96,4%	97,4%	90,5%
	% ARGILE (< 1,95 µm)	1,2%	5,7%	X		0,0%	3,9%
SRM 1004b	%SABLE (62,5-2000 µm)	71,4%	67,3%	46,6%		76,6%	70,6%
	% LIMON (1,95-62,5 µm)	28,7%	32,7%	53,4%		23,4%	28,1%
	% ARGILE (< 1,95 µm)	0,0%	0,1%	X		0,0%	1,3%
SRM 1003c	%SABLE (62,5-2000 µm)	0,0%	0,0%	0,1%		1,0%	0,9%
	% LIMON (1,95-62,5 µm)	100,0%	98,4%	99,9%		99,0%	96,4%
	% ARGILE (< 1,95 µm)	0,0%	1,6%	X		0,0%	2,7%
SRM 1017b	%SABLE (62,5-2000 µm)	100,0%	99,9%	99,5%		100,0%	96,5%
	% LIMON (1,95-62,5 µm)	0,0%	0,0%	0,5%		0,0%	2,7%
	% ARGILE (< 1,95 µm)	0,0%	0,0%	X		0,0%	0,9%
Sables de Fontainebleau	%SABLE (62,5-2000 µm)		100,0%			100,0%	97,0%
	% LIMON (1,95-62,5 µm)		0,0%			0,0%	2,5%
	% ARGILE (< 1,95 µm)		0,0%			0,0%	0,6%
Sables de La Capte	%SABLE (62,5-2000 µm)		98,6%	99,0%		100,0%	95,7%
	% LIMON (1,95-62,5 µm)		0,9%	1,0%		0,0%	3,7%
	% ARGILE (< 1,95 µm)		0,6%	X		0,0%	0,6%

- Cas des textures détaillées

Standard argilo-limoneux – exemple avec le standard G15

Les résultats obtenus sur les standards argilo-silteux permettent d'approfondir les conclusions discutées ci-dessus. La Figure 20 présente ceux pour le standard G15.

Comme vue dans le tableau précédent, le Coulter et le Cilas décrivent correctement la distribution de ce standard. On remarque cependant que le mode est mieux caractérisé par le Coulter, là où le Cilas le surestime d'une classe. Cet écart s'explique par le fait que le mode est à cheval sur deux classes. A l'inverse, le LISST Portable sous-estime le mode.

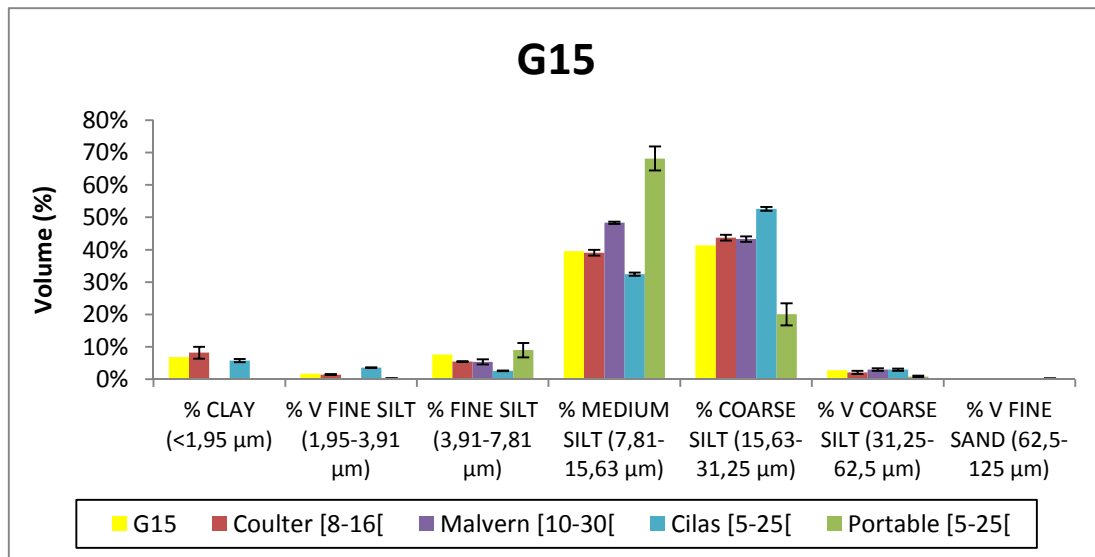


Figure 20 - Distribution des textures granulométriques du standard G15 et des mesures réalisées sur les granulomètres Coulter; LISST Portable (v1) ; Malvern et Cilas dans les gammes d'obscurité préconisées par les constructeurs.

Pour l'ensemble des résultats d'intercomparaison sur les standards argilo-limoneux, les conclusions sont les suivantes :

- Coulter : aucune observation particulière, l'appareil caractérise bien les standards.
- Malvern : absence de caractérisation des modes argileux, toutefois les proportions d'argiles ne sont pas majoritaire (<10%),
- Cilas : le mode principal est légèrement surestimé,
- Portable et Streamside : le mode principal est légèrement sous-estimé,

Ainsi, pour un échantillon majoritairement limoneux, il est préférable de comparer les textures simples car des écarts significatifs existent pour les textures détaillées (Cilas et LISST).

Standard sableux – exemple avec le standard SRM1017b

Nous pouvons voir sur la Figure 21 que le **Coulter mesure à nouveau des distributions proches du standard. Pour le Cilas**, les résultats démontrent l'inverse de ceux obtenus pour les échantillons plus fins. En effet, lorsque l'échantillon est majoritairement sableux, cet appareil va **surestimer la proportion de sable inférieur au mode, et sous-estimer la proportion la plus grossière**. Ces résultats sont similaires à ceux des **LISST** qui **vont fortement sous-estimer la proportion des sables les plus grossiers**. Ce problème de caractérisation des sables pour les LISST est principalement dû à un problème de remise en suspension des particules grossières dans la chambre de mesure. Pour le LISST Portable, cette remise en suspension de sable nécessite l'augmentation de la vitesse de la pompe pour entraîner les particules plus lourdes, mais cela peut engendrer la formation de bulles qui vont directement impacter la mesure. Pour le LISST Streamside, l'échantillon à analyser passe dans un système de tuyaux qui peuvent trier les matières en suspensions et faire décanter les particules les plus grosses. Enfin, les distributions mesurées avec le **Malvern** montrent généralement une **surestimation de sable les plus grossier** au détriment des autres classes.

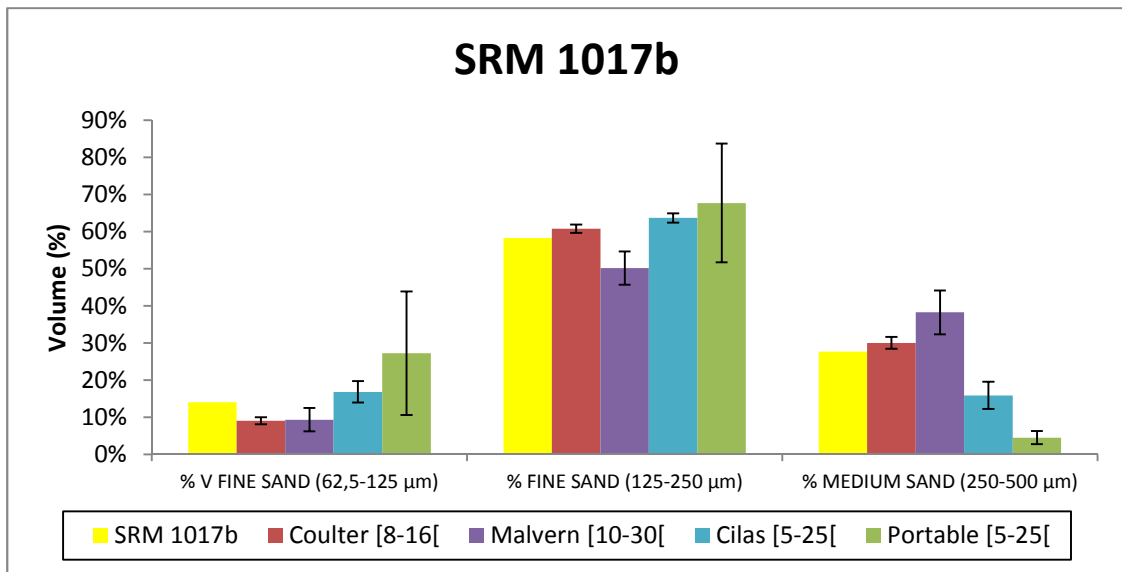


Figure 21 - Distribution des textures granulométriques pour les granulomètres Coulter; LISST Portable (v1) ; Malvern et Cilas dans les gammes d'obscurité constructeur obtenus à partir du standard NIST SRM 1017b.

Pour l'ensemble des résultats d'intercomparaison sur les standards sableux, les conclusions sont les suivantes :

- Coulter : conclusion identique à celle pour les standards plus fins, aucune observation particulière,
- Malvern : le mode principal est légèrement surestimé,
- Cilas : à l'inverse des standards plus fins, le mode principal est ici légèrement sous-estimé,
- Portable et Streamside : le mode principal est sous-estimé,
- Cas de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre qui prend en compte la distribution granulométrique dans son ensemble et qui est proportionnelle à la quantité de particules fines. Elle est déterminée à partir de la formule suivante (Santamarina et al., 2002) :

$$SSA = \frac{6}{\text{diamètre des particules} * \text{densité des particules}}$$

La SSA d'un échantillon correspond à la somme des SSA calculées pour chaque classe de taille (= les canaux des appareils). Pour cette étude, nous avons utilisé une densité de 2,37 g/cm³ qui correspond à la densité moyenne des particules transitant dans le Rhône à Arles (Fayet, 2010).

Les résultats de l'intercomparaison pour le standard G15 sont présentés dans le graphique ci-dessous (Figure 22). Comme la distribution du standard G15 n'est pas connue avec une précision suffisante, il est impossible de lui associer une SSA ; la comparaison ne se fera qu'entre les appareils. Pour cette approche, nous avons intégré les « Ending Tails » (ET) pour les appareils LISSTs, afin d'étudier l'impact de leur suppression comme préconisé.

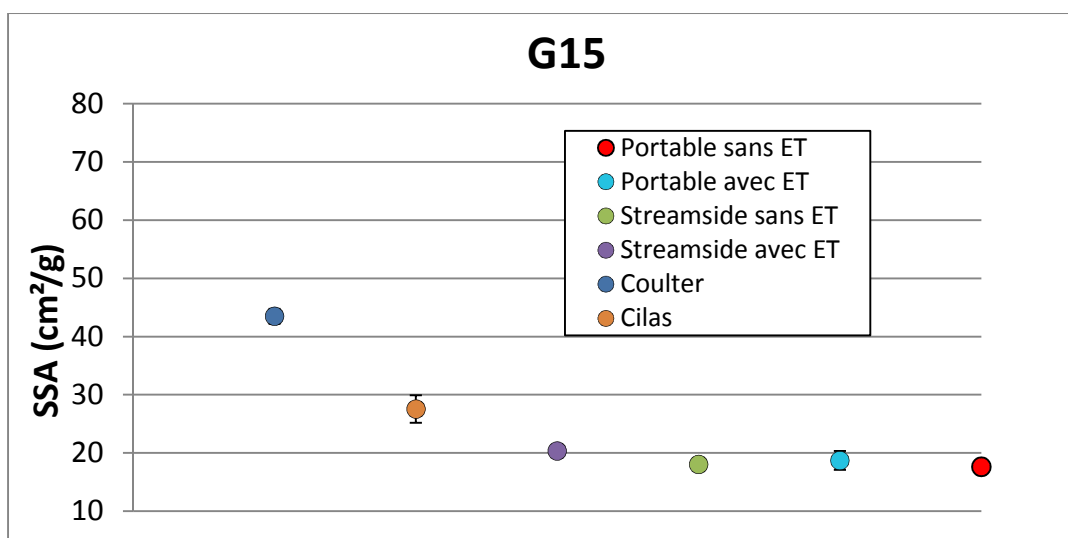


Figure 22 - Ecart moyen des SSA obtenus pour les granulomètres lasers Coulter ; Streamside ; Portable (v1) et Cilas dans les gammes d'obscurations constructeurs à partir du standard G15 à la SSA de 37.9 cm²/g.

Les écarts observés entre les appareils sont significatifs et montrent l'importance de la contribution de l'argile dans cette approche. En effet, le Coulter caractérisé par la SSA la plus élevée, est l'appareil qui a caractérisé le plus d'argile lors des mesures de G15 (8,2% en moyenne contre 5,8% pour le Cilas). On remarque également que la SSA des LISSTs est légèrement plus élevée lorsque les trois premières classes sont prises en compte (avec ET), ce qui est logique et attendu. Toutefois les variations semblent négligeables et confirme qu'il est plus pertinent de travailler sans ces ET.

De manière générale, les résultats pour la SSA apparaissent comme difficilement comparables. Ceci s'explique principalement par la difficulté de mesurer précisément les particules les plus fines (argiles < 2µm) qui contribuent cependant le plus à cette SSA.

Un apport significatif à la compréhension de la caractérisation des particules fines, présentes en abondance dans les milieux de transit et de dépôts, pourrait être apporté par des analyses par Counter Coulter. Cette technique permet de compter les particules par pulsations électriques dans une gamme de tailles de 0,4 à 16 µm (diamètre d'ouverture 20µm).

3.2.5. Conclusion sur les standards

Le Tableau 5 résume les conclusions émises sur les résultats des distributions granulométriques des standards certifiés caractérisés en fonction des paramètres descriptifs utilisés.

Tableau 5 – Synthèse des résultats d'intercomparaison pour les standards certifiés. **Vert** = écart négligeable, **jaune** = écart modéré lié au sable, **rouge clair** = écart important, **rouge foncé** = écart majeur.

Paramètre descriptif	Beckman Coulter	Cilas	Malvern	LISST
D50	Ecart négligeable dans l'ensemble	Ecart négligeable dans l'ensemble	Ecart parfois significatif pour les standards sableux	Ecart parfois significatif pour les standards sableux
Texture simple	Ecart négligeable dans l'ensemble (parfois mesure d'argile dans les standards sableux mais <5%)	Ecart négligeable dans l'ensemble (parfois mesure d'argile dans les standards sableux mais <5%)	Non caractérisation des argiles (minoritaire dans les standards) engendrant une surestimation des limons fins et/ou moyens	Non caractérisation des argiles (cas des ET) et écart significatif pour les standards mélangeant limon et sable.
Texture détaillée	Similaire texture simple	Surestimation pour les standards argilo limoneux et sous estimation pour les standards sableux	Similaire texture simple et surestimation pour les standards sableux	Sous estimation générale
SSA	Ecart non négligeable entre les appareils. Ce paramètre est difficilement inter comparable.			

L'analyse des standards montre que des écarts significatifs ou non sont régulièrement observés quel que soit l'appareil et la méthode utilisée. Ces écarts sont d'une part liés aux capacités des appareils, notamment dans la caractérisation des argiles et dans l'emplacement des canaux parfois à cheval sur les modes des standards et d'autre part à la présence ou non de sables qui nécessitent une vitesse plus élevée pour être caractérisés par les appareils. C'est notamment le cas pour le LISST Portable où l'augmentation de cette vitesse peut générer des bulles qui faussent les mesures.

En présence de sables il est ainsi recommandé d'effectuer une analyse avant et une après tamisage autour de 100 µm : la première sur la fraction grossière permettrait d'estimer la proportion de sables (avec une agitation élevée lors des mesures) ; la seconde sur la fraction inférieure permettrait d'estimer la proportion de limons et d'argiles (avec une vitesse de la pompe plus faible). Il sera nécessaire de peser le sédiment au préalable afin de pouvoir comparer les résultats granulométriques. Malgré un protocole d'analyse commun, il apparaît que la construction même des appareils peut engendrer quelques différences (taille de la chambre de mesure, volume total du liquide...).

De plus, ces tests ont permis de mettre en évidence deux problèmes majeurs :

1. Il existe des **écarts important pour les valeurs de surface spécifique**. Cela s'explique par la différence, même très faible, de la quantité d'argile caractérisée par les différents appareils (tableau ci-dessus). **Ce paramètre paraît difficilement inter comparable.**

2. Il a été démontré l'**absence de caractérisation des argiles pour le Malvern et les LISST**. Cette absence peut être problématique lorsqu'il s'agit de normaliser au pourcentage d'argile. Des tests supplémentaires sur des échantillons fortement argileux doivent être conduits pour s'assurer que ce problème est lié au protocole de mesure sur le Malvern et peut être corrigé. Pour les appareils de terrain, aucune solution n'est envisageable pour le moment, les spécificités de ces appareils font que les argiles ne peuvent être caractérisées avec suffisamment de précision.

Il convient maintenant d'analyser des échantillons composites (mélange d'étalons certifiés et mélange d'échantillons naturels) pour confirmer ou infirmer les points bloquants rencontrés.

3.3. Intercomparaison des composites de standards certifiés

En supplément des analyses précédentes, l'utilisation de standards mixtes a permis de contrôler la distribution granulométrique tout en ajustant les modes pour correspondre aux échantillons naturels. Ces composites ont été créés pour les besoins de cette étude à partir de trois standards de tailles différentes résumés dans le Tableau 6. L'utilisation du standard BCR66 a ainsi permis de réaliser des mesures avec des proportions d'argile majoritaire.

Tableau 6 – Proportions arrondies des 3 composites de standards.

	BCR66 (0.35 – 3.5µm)	BCR67 (2.4 – 32 µm)	1003c
Mélange A	25 %	50 %	25 %
Mélange B	50 %	25 %	25 %
Mélange C	25 %	25 %	50 %

Malheureusement, pour des problèmes logistiques aucun composite n'a été mesuré sur le LISST Streamside et sur le Malvern. Des tests doivent toujours être menés sur ces appareils pour s'affranchir des problèmes rencontrés précédemment.

Enfin, le LISST portable utilisé pour cette approche est la version 2 de cet appareil. Sa gamme de mesure est étendue et ses spécificités sont améliorées (

Tableau 1). Cependant, les premiers tests ont confirmé la présence de ET. Il a donc été choisi de supprimer les 5 premières classes. L'appareil peut cependant toujours caractériser une partie des argiles car les mesures conservées commencent à 0,85 µm.

Deux étapes ont eu lieu :

1. Comparaison entre la distribution attendue du composite et celle mesurée pour chaque appareil,
2. Intercomparaison des distributions des différents appareils.

Pour la première étape, il est nécessaire de mesurer les standards seuls pour permettre d'estimer la distribution du composite sous hypothèse que la répartition des standards est

homogène. Il est ensuite possible de comparer cette estimation avec la mesure réelle et voir si les résultats sont cohérents. Cette approche est nécessaire pour chaque appareil car les analyses sur les standards seuls ne sont pas identiques.

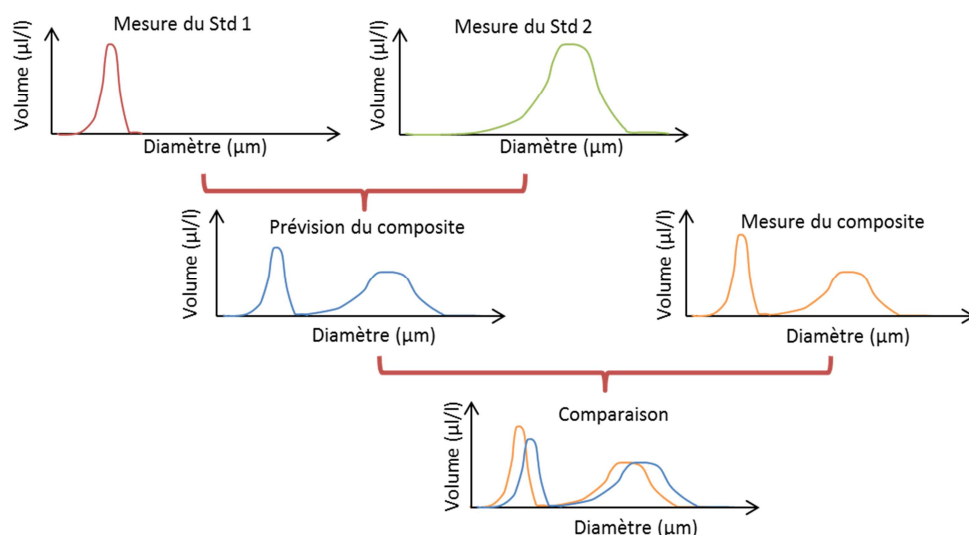


Figure 23 – Schéma des différentes mesures nécessaires pour comparer la distribution granulométrique mesurée du standard avec celle estimée à partir des distributions simples et des pourcentages de volume de chaque standard dans le composite.

3.3.1. Caractérisation des standards

- BCR66 : pour ce standard très fin (env 85% d'argiles), **les appareils ont tous significativement sous-estimé le pourcentage d'argile** avec respectivement 70%, 59% et 74% d'argiles pour le Coulter, le Portable v2 et le Cilas (Figure 24).
- BCR67 : les écarts observés ne sont pas significatifs. Les appareils ont tous légèrement surestimé le volume d'argile (<5% d'écart).
- SRM1003c : ce standard a déjà été utilisé dans la première étape de l'intercomparaison et les résultats ici sont identiques. Le LISST Portable v2 n'avait pas été utilisé précédemment et montre une légère caractérisation de sable comme le Cilas. Il s'agit probablement d'un artefact de mesure lié à la formation de bulle (aucun sable dans ce standard).

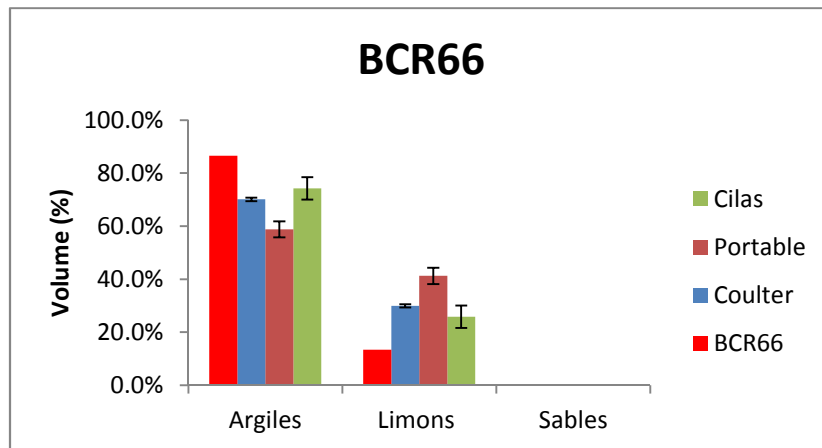


Figure 24 – Volume de chaque texture simple pour l'analyse du BCR66 par les trois appareils.

3.3.2. Composite de standard

- Composite A : limon moyen

Pour l'ensemble des appareils, les résultats de mesures obtenues sur les composites sont similaires aux distributions estimées par l'analyse des standards seuls (Figure 25) avec une légère sous-estimation du mode engendré par le standard SRM1003c.

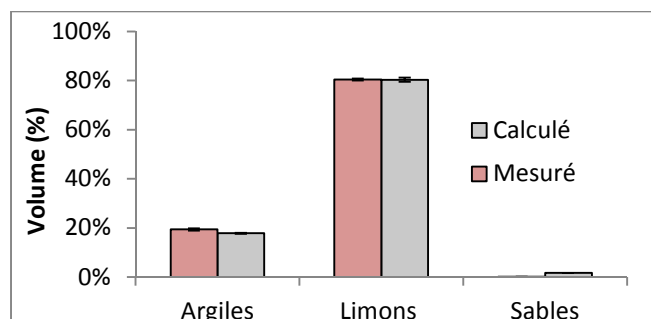


Figure 25 – Volume des textures simples calculé à partir de l'analyse des standards seuls et mesuré sur le composite A par le LISST Portable v2.

Dans l'ensemble, même si les volumes des textures détaillées ne sont pas identiques, les résultats ne montrent pas d'écart significatif entre les appareils, notamment pour les textures simples (<10%).

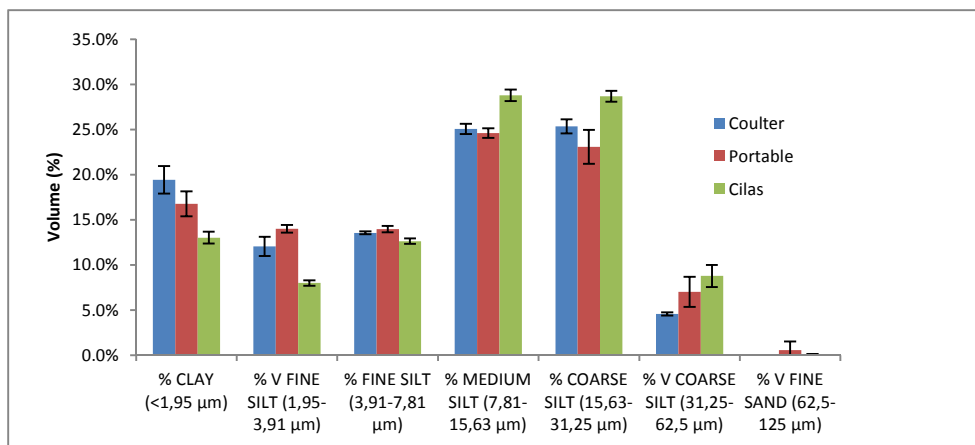


Figure 26 – Volume des textures détaillées pour l’analyse du composite A par les différents appareils.

- Composite B : plus argileux

Pour le Cilas et le Portable, les résultats sont identiques à ceux observés ci-dessus, avec des distributions mesurées similaires à celles estimées. En revanche, la totalité des analyses réalisées par le Coulter n’ont pas permis de caractériser l’impact du standard SRM1003c (absence de particule > 10µm - Figure 27), qui était pourtant bien mesuré lors de l’analyse du standard seul. Aucune explication n’a été trouvée, ce problème pourrait probablement être lié à des problèmes analytiques ou de sous-échantillonnage. Des analyses complémentaires seront à effectuer pour éclaircir ce point.

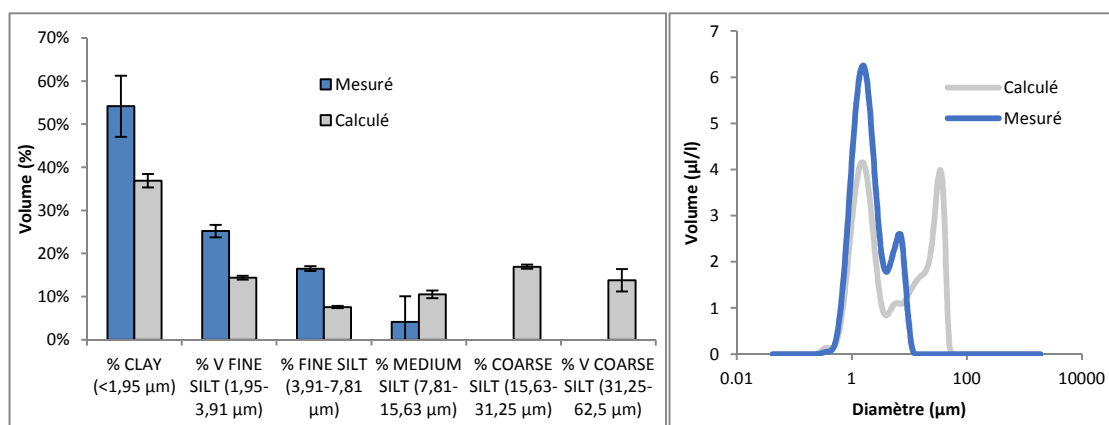


Figure 27 – Estimation et mesure de la distribution du composite B par le Coulter. Le mode engendré par le standard SRM1003c n’a pas été caractérisé lors des analyses du composite.

- Composite C : limons grossier

Pour ce troisième composite des standards, les résultats sont identiques à ceux précédemment observés avec un problème de caractérisation de la contribution du standard SRM1003c par le Coulter.

- Conclusion sur les étalons composites

Dans l'ensemble **les résultats sont conformes aux attentes avec des distributions mesurées par les appareils proche de celles attendues pour les composites**. Cependant, **des problèmes** ont été mis en évidence **pour le Coulter** car la contribution du standard SRM1003c n'a pas été correctement caractérisé (**sous-estimation significatif du mode** engendré par ce standard). Le sous échantillonnage effectué à la spatule dans les flacons peut avoir engendré ce biais récurrent. De nouveaux tests seront programmés pour vérifier cette éventualité.

3.4. Intercomparaison des échantillons naturels

3.4.1. Présentation des différentes méthodes de prélèvements d'échantillons naturels

Deux étapes ont eu lieu pour étudier les distributions granulométriques des échantillons naturels. La première méthode utilise des échantillons de l'Azergues et de l'Arc pour constituer des composites contrôlés, dans une approche similaire à celle utilisant les composites de standards. La seconde méthode consistait à comparer les analyses d'échantillons prélevés dans le cadre de l'OSR à Arles et Jons.

Ces échantillons ont été prélevés à l'aide de techniques différentes :

- l'échantillon de l'Azergues consiste en un prélèvement de sédiment dans un bras mort de la rivière au niveau de Chazay d'Azergues à l'aide d'une benne à sédiment (type benne Eckman). Cet échantillon paraît très vaseux.
- l'échantillon de l'Arc, aussi utilisé pour des expérimentations sur le fonctionnement des pièges à particules (livrable III.2), est un échantillon de dépôt de particules sur les berges de l'Arc qui a été prélevé à la pelle. Cet échantillon est caractérisé par la présence importante de sables.
- les échantillons de Jons proviennent d'un piège à particules déployé en mars 2017 en période d'étiage.
- les échantillons d'Arles ont été prélevés soit manuellement à la station SORA, soit à l'aide d'une bouteille Niskin au niveau du Bac de Barcarin.

3.4.2. Caractérisation des composites d'échantillons naturels

A partir des échantillons de l'Azergues et de l'Arc, 7 composites ont été constitués (Tableau 7).

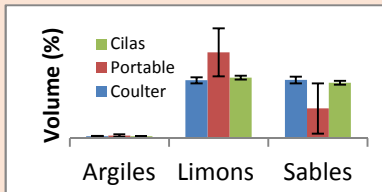
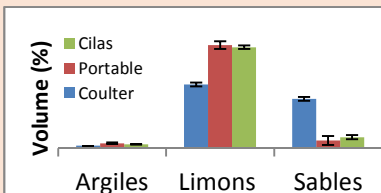
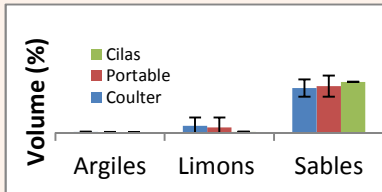
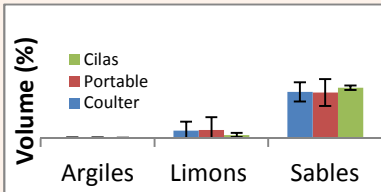
Tableau 7 – Proportions arrondies des 7 composites d'échantillons naturels.

	Azergues	Arc
Mélange D	95 %	5 %
Mélange E1	90 %	10 %
Mélange E2	90 %	10 %
Mélange E3	90 %	10 %
Mélange F	85 %	15 %
Mélange G	80 %	20 %
Mélange H	70 %	30 %

A la différence des standards, les matériaux constituant les échantillons naturels sont représentatifs de ceux que l'on trouve dans le Rhône. Ainsi, certaines particules fines peuvent s'adsorber entre elles et engendrer la présence d'agrégats. Pour s'affranchir de ce biais, les ultrasons seront utilisés pour étudier leur impact sur ce type d'échantillon (cf 3.4.1).

De la même manière que pour les composites de standards, il est nécessaire de caractériser au préalable les échantillons naturels pour estimer les distributions des composites. Les observations sont compilées dans le Tableau 8.

Tableau 8 – Synthèse des observations de l'analyse des échantillons naturels avec et sans ultrasons.

	Sans ultrasons	Avec ultrasons
Azergues (échantillon limoneux)	Répartition similaire des textures simples pour le Coulter et le Cilas. Le portable v2 surestime les limons (73% contre 49% – 51%) et sous-estime les sables (27% contre 47% - 49%) 	Répartition similaire des textures simples pour le Cilas et le Portable avec une diminution du volume de sable (6,5% – 9,4%). La distribution du Coulter est similaire à celle sans US ce qui signifie que leur puissance ne devait pas être suffisante pour casser les agrégats. 
Arc (échantillons sableux)	Distribution similaire entre le Coulter et le Portable, le Cilas surestime les sables (98% contre 86% – 90%). 	Observations similaires aux mesures sans US. Peu de variation dans le volume des textures simples car cet échantillon est fortement sableux et donc peu cohésif. 

3.4.3. Résultats des composites d'échantillons naturels

- Composite D-F-G-H

Pour ces 4 composites, les conclusions sont identiques. Comme attendus suite aux analyses de l'Azergues par les appareils, les US ont eu un impact avec la diminution du D50 (moins marqué sur le Coulter) et de la proportion de sables. Pour le Cilas et le Portable, les distributions avec US sont très proches de celles attendues (Figure 28). Pour le Coulter, la puissance des ultrasons a pu être plus faible pour casser les agrégats. Les distributions sont similaires avec ou sans ultrasons pour cet appareil.

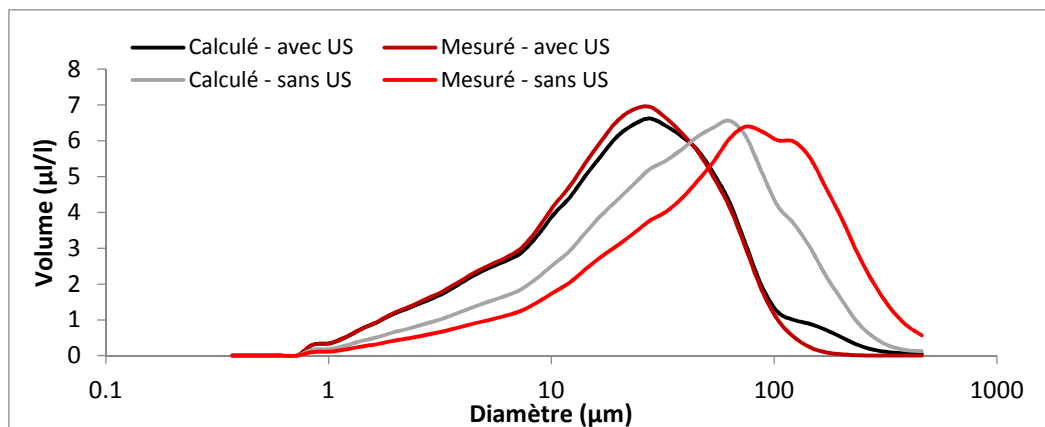


Figure 28 – Exemple de distributions du composite D mesurées et calculées à partir des analyses du Portable v2.

- Composite E réplicats

Pour les trois réplicats du composite E, les résultats sont identiques et montrent une nouvelle fois que le protocole utilisé permet la reproductibilité des analyses. Une sous-estimation non significative est quasi-systématiquement observée pour les mesures du Cilas et du Portable. Les analyses avec et sans US par le Coulter sont à nouveau similaires. La distribution du Coulter sous-estime le mode par rapport au composite, avec ou sans US. Cependant cet écart est en accord avec les observations sur la mesure du standard Azergues, où cet appareil avait tendance à surestimer les fractions sableuses. Malgré cela, l'écart est significatif car le Coulter mesure moins de sables (24,6 – 36,2%) que l'estimation pour le composite (46,9%) (Figure 29).

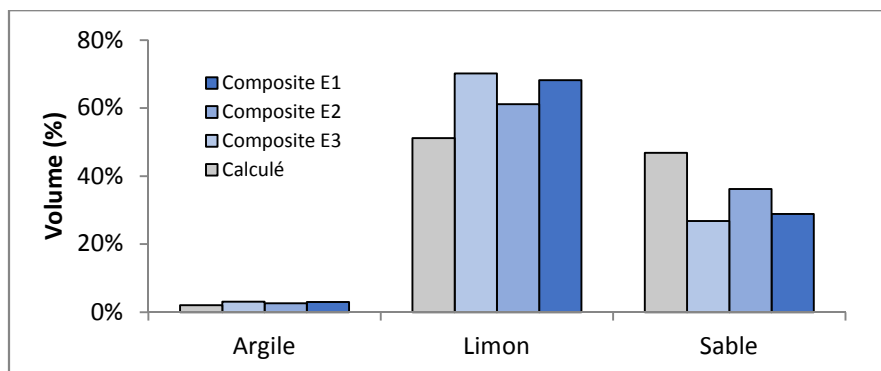


Figure 29 – Composition des textures simples à partir des distributions mesurées des composites E1,2,3 et de leur distribution calculée par le Coulter.

- Conclusion sur les composites naturels

A nouveau, les résultats sont cohérents avec les distributions attendues, quelle que soit la proportion des deux échantillons naturels. Dans l'ensemble, le Cilas et le Portable s'accordent sur les résultats avec US qui correspondent aux calculs attendus des composites. Le Coulter présente des proportions différentes mais cohérentes avec ses mesures sur les standards seuls. Il est cependant nécessaire d'augmenter la puissance des ultrasons sur cet appareil pour désagréger les particules. On notera également un écart pour la mesure des sables (non significative dans l'ensemble, mais sous-estimation systématique) et confirme l'utilité d'adapter sa mesure en présence de sable (tamisage).

3.4.4. *Echantillons d'eaux du Rhône*

La dernière étape de l'intercomparaison consistait à comparer des échantillons naturels prélevés dans le cadre du projet. Pour caractériser au mieux les différents types d'échantillons rencontrés dans l'OSR, plusieurs approches ont eues lieu :

- Echantillons prélevés en crues et hors crues
- Echantillons prélevés à différentes stations (Jons et Arles)

3.4.4.1. *Cas d'échantillon en crue*

Dans l'objectif de caractériser des échantillons représentatifs du Rhône, plusieurs mesures ont eu lieu sur des prélèvements réalisés au cours de la crue généralisée de novembre 2017. En tout, 7 échantillons ont été mesurés sur les différents appareils.

De manière générale, les résultats pour des échantillons de crue sont similaires à ceux observés lors des différentes étapes précédentes. Ainsi, à l'exception du LISST Streamside qui a rapidement montré ses limites de par ses spécificités techniques, les autres appareils obtiennent des résultats similaires mais avec une estimation des argiles supérieure pour le Coulter comparativement aux autres appareils (ex : 22% vs 8% pour le Cilas - Figure 30). Pour l'ensemble des analyses, le volume d'argile mesuré par le Coulter est au moins supérieur à 2 fois les niveaux mesurés par le Cilas et le Portable. Au regard des résultats obtenus sur le BCR 66 riche de 85% d'argiles, les résultats obtenus par le Coulter étaient encore en-deçà des préconisations pour ce standard (section 3.3.1) et cette tendance ne se confirme pas lorsque les niveaux d'argiles sont supérieurs à 10% pour le Cilas. Ces observations laissent supposer que, pour les échantillons de crue, l'estimation des proportions est comparable entre appareils qui estiment de manière correcte la présence de particules fines.

Le LISST Streamside ne semble pas adapté pour mesurer en crue car les obscurations sont toujours en dehors de la gamme constructeur et les résultats obtenus sont très différents des trois autres appareils (20% de sables contre 6 – 11% pour les autres appareils). Cela confirme les résultats obtenus lors de l'intercomparaison des standards et composites.

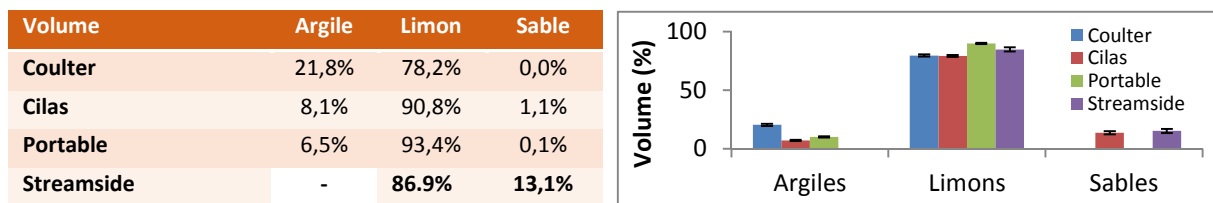


Figure 30 - Proportion des textures simples pour un échantillon prélevé à la station SORA lors de la crue de novembre 2016 et distributions d'un autre échantillon prélevé pendant la crue.

Enfin, les analyses avec et sans ultrasons ne montrent pas de différence pour des conditions de crue (

Tableau 9). Ce point est très important pour les échantillons de l'OSR qui ont été analysés avec ou sans ultrasons. Cela signifie que la comparaison entre ces résultats est possible. Le Coulter a montré par ailleurs le peu de différence avec et sans ultrasons.

Tableau 9 – Impact des ultrasons sur la proportion des classes caractérisées par le Cilas pour un échantillon prélevé lors de la crue à Arles.

	Argiles	Limons	Sables
Cilas sans ultrasons	8,07%	90,85%	1,08%
Cilas avec ultrasons	9,51%	90,21%	0,28%

3.4.4.2. Echantillon à Jons : légèrement sableux

Nous avons caractérisé des échantillons prélevés aux deux stations principales de l'OSR (Jons et Arles). Malgré un régime différent de la crue précédente, les interprétations sont similaires avec une proportion d'argile et de sable plus importante respectivement pour le Coulter et pour le Streamside (Figure 31). La sous-estimation des sables par le LISST Portable s'explique comme précédemment par les spécificités de l'appareil qui génère des bulles si l'agitation est trop élevée. La puissance a volontairement été réduite ce qui implique une mauvaise resuspension des sables. La proportion de sable peut être cependant surestimée pour l'ensemble des appareils par la présence de débris végétaux qui auraient pu être interprétés comme des sables par les appareils.

A la différence des échantillons en crue, l'impact des ultrasons est flagrant ici. Ainsi, la contribution des sables a diminué de 7%-10% avec utilisation des ultrasons.

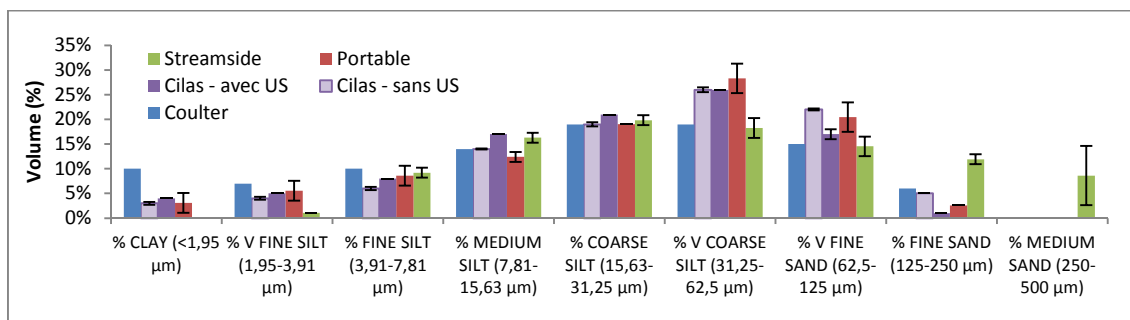


Figure 31 – Caractérisation des textures détaillées pour un échantillon prélevé à Jons en régime hydraulique normal par les 4 appareils.

3.4.4.3. Echantillon à Arles :

De la même manière qu'à Jons, un échantillon prélevé par piège à particules a été mesuré par les différents appareils. Les résultats sont identiques car les proportions des classes sont similaires à celles de Jons avec une majorité de limons et peu d'argile (Tableau 10).

Tableau 10 – Proportion des textures simples pour un échantillon prélevé à Arles

	Argile	Limon	Sable
Coulter	5,0	68,2	26,8
Cilas	2,3	68,1	29,6
Portable	3,1	74,6	22,3
Streamside	0,0	61,9	38,1

3.4.4.4. Synthèse sur les échantillons naturels

Quel que soit le régime hydraulique et donc des proportions de particules, les interprétations des distributions granulométriques sont semblables.

A l'exception du LISST Streamside qui a rapidement montré ses limites, les autres appareils ont des résultats proches avec cependant une surestimation des argiles pour le Coulter et une sous-estimation des sables pour le LISST Portable.

L'ajout d'ultrasons ne semble pas nécessaire en période de crue (variation <5%), mais son utilisation sur l'échantillon de Jons a montré quelques différences (entre 5 et 10%) avec une augmentation de la proportion d'argile et de limon, par désagrégation des particules plus grossières.

4. Méthodes de traitement des échantillons naturels

4.1. Impact du sous-échantillonnage sur la mesure

La **variabilité des résultats des distributions granulométriques** sur un même échantillon (visible sur les variations de D50 ou de texture par exemple) peut être imputée à 3 principaux facteurs :

- l'utilisation de granulomètres différents,
- le sous-échantillonnage avant analyse,
- la répétabilité analytique de chaque granulomètre.

Pour l'instant, cette étude s'est principalement focalisée sur la variabilité totale sans faire de distinction entre ces 3 facteurs. Si les résultats précédents ont montré qu'il est globalement possible d'utiliser différents granulomètres pour les analyses réalisées dans le réseau OSR (en respectant certaines conditions), il est quand même intéressant d'estimer les parts de variabilité dues aux 3 facteurs principaux. Pour cela, une **analyse robuste de la variance (rANOVA)** a été réalisée à l'aide du logiciel ROBAN. Ce logiciel a été créé par le Professeur Ripley de l'université d'Oxford et a été complété par Michael H. Ramsey de l'Imperial College de Londres. Il adapte les valeurs aberrantes plutôt que de les rejeter ce qui permet de prendre en compte l'intégralité des données. Les analyses granulométriques réalisées sur les échantillons composites naturels (mélange échantillons Azergues

et Arc ; Cf. 3.4.1) ont été utilisées car pour chaque appareil (Coulter, Portable et Cilas), plusieurs sous-échantillonnages ont été réalisés et des répétitions d'analyse ont été réalisées sur chaque sous-échantillon (figure 32). Ainsi, les répétitions d'analyses ont permis d'estimer la variance « **répétabilité analytique** », les répétitions de sous-échantillonnage ont permis d'estimer la variance « **sous-échantillonnage** » et l'ensemble de ces analyses réalisées sur 3 granulomètres différents ont permis d'estimer la variance « **appareillage** » (figure 32).

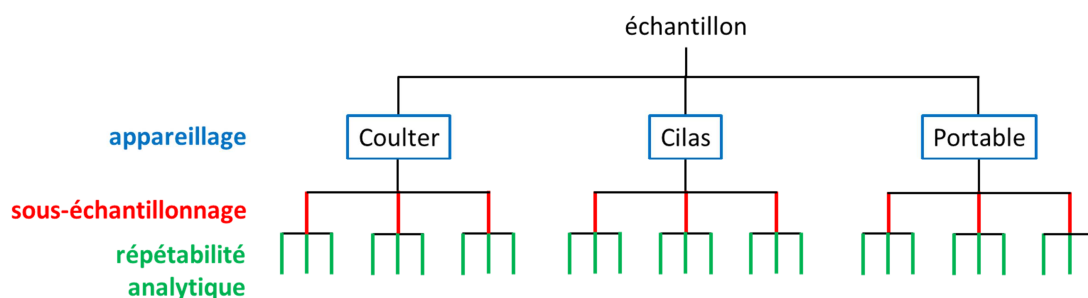


Figure 32 – Méthodologie utilisée pour déterminer la part de la variabilité de l'analyse due à la répétabilité analytique, au sous-échantillonnage et à l'appareillage.

L'analyse de variance a été réalisée sur les valeurs de D50 et sur les textures des échantillons composites naturels (mélange échantillons Azergues et Arc). Ces 3 échantillons sont caractérisés par une distribution granulométrique fine pour l'Azergues, grossière pour l'Arc (Figure 29) et intermédiaire pour le mélange (Tableau 8). Une synthèse des résultats est présentée dans la Figure 33. Pour l'échantillon le plus fin (Azergues), la variabilité de l'analyse granulométrique est essentiellement due à l'utilisation des différents appareils. Le sous-échantillonnage et la répétabilité analytique ne semblent pas avoir d'effet sur les résultats d'analyse. Ceci est visible à partir des valeurs de texture ou de D50 ou de texture. En revanche, pour l'échantillon le plus grossier (Arc), la contribution « appareillage » diminue entre 63% et 89% en fonction du type de valeur pris en compte (i.e. textures argile, limon, sable ou D50) au profit de la part « sous-échantillonnage » qui représente 4% à 35% de la variance totale en fonction du type de valeur. La contribution de la « répétabilité analytique » reste faible entre 2% et 7%. Pour l'échantillon de mélange 90:10, les variances sont similaires à celles de l'échantillon Azergues. Toutefois, les contributions dues au sous-échantillonnage et à l'analyse ne sont plus négligeables mais représentent entre 1% et 10% de la variance totale. Les résultats de l'analyse robuste de variance suggèrent que :

- **la part de variabilité due à la répétabilité analytique est négligeable (<7%)** indépendamment du type d'échantillon (fin ou grossier). Ceci indique que les répétitions d'analyses sur un même échantillon peuvent être limitées.
- **la part de variabilité due à l'utilisation de différents appareils est majoritaire.** Cependant, ce résultat doit être mis en regard des conclusions précédentes indiquant que les résultats des analyses granulométriques sont généralement similaires sur les appareils de laboratoire.
- **la part du sous-échantillonnage est négligeable dans le cas de sédiment fins et augmente pour des échantillons plus sableux.** Ceci s'explique par la difficulté à mettre en suspension ou bien homogénéiser les particules sableuses. Ces résultats sont en accord avec les conclusions précédentes concernant les résultats plus variables pour des échantillons

sableux avec les différents appareils testés. Une part de ces différences pourrait donc être attribuée aux différents protocoles appliqués pour sous-échantillonner. L'application d'une méthodologie commune et bien adaptée pour la mesure des sables devrait permettre de diminuer la variabilité des résultats.

Dans le futur, il serait intéressant de réaliser le même test sur des échantillons de granulométries différentes (comme dans cet exemple) mais aussi sur des échantillons prélevés différemment : e.g. échantillons solides humides récupérés à partir de pièges à particules ou de centrifugation, échantillons liquides prélevés manuellement. Ceci permettrait de documenter plus largement l'impact de l'échantillonnage sur le terrain et du sous-échantillonnage en laboratoire sur les analyses de granulométrie.

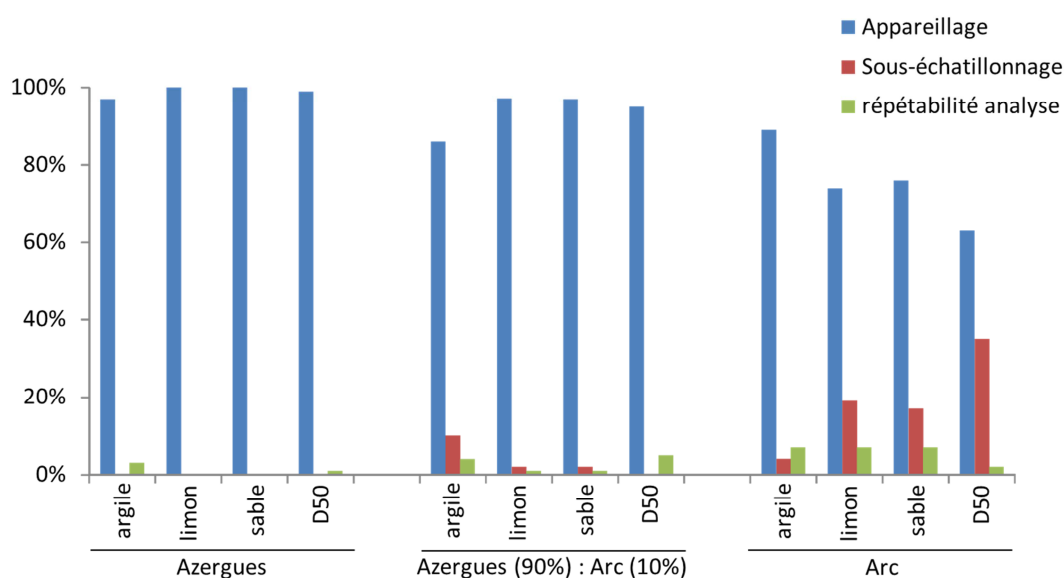


Figure 33 – Analyse robuste de variance réalisée sur les échantillons de l'Azergues, de l'Arc et sur un mélange Azergues:Arc (90 :10). Les barres bleues, rouges et vertes représentent les contributions des variances dues à l'appareillage, au sous-échantillonnage et à la répétabilité analytique, respectivement, calculées à partir des valeurs de contribution en argile, limon et sable et du D50.

4.2. Impact de la durée de conservation des échantillons

Un autre paramètre qui peut influencer les résultats de granulométrie est la durée de conservation entre l'échantillonnage sur le terrain et l'analyse en laboratoire. Comme les échantillons de MES prélevés dans le cadre de l'OSR sont peu organiques (concentrations en carbone organique particulaire généralement inférieures à 10%) et qu'ils sont systématiquement conservés à l'abri de la lumière et à 4°C, une évolution de la granulométrie engendrée par la dégradation de la matière organique ou, au contraire, par la production de matière organique dans l'échantillon (e.g. croissance bactérienne) devrait être limitée. Par contre, une agrégation des particules durant le stockage peut considérablement modifier la granulométrie de l'échantillon (Phillips et Walling, 1995). Ainsi, nous avons voulu tester l'impact de la durée de conservation sur la granulométrie des

échantillons. Deux échantillons naturels ont servi de test à l'effet de leur stockage après l'échantillonnage : i) un échantillon provenant du piège à particules au niveau de Jons (JON-PAP-170228) et ii) un échantillon prélevé lors de la crue de novembre 2016 au Bac de Barcarin en rive droite (30 kms de l'embouchure du Rhône). Durant tout le temps du test de conservation, les échantillons étaient stockés à l'obscurité et à 4°C. Des analyses ont été régulièrement réalisées : jours 1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 15 et 30 après prélèvement.

4.2.1. Effets observé avec le granulomètre CILAS :

Dans un premier temps les analyses sur l'échantillon de Jons (Jons (JON-PAP-170228)) ont été réalisées avec le granulomètre Cilas sans l'utilisation d'ultrasons. Les contributions des textures détaillées ont été estimées afin de mieux se rendre compte de l'influence du stockage sur les différentes fractions de l'échantillon (Figure 34). Sur une période d'un mois, une très légère diminution (~ 2%) des proportions des textures de sables très fins (62,5 – 125 µm) et de limons grossiers (31,25 – 62,5 µm) est observée alors qu'une légère augmentation (~ 2%) des proportions des textures de limons moyens à argiles est observée. En l'absence d'ultrasons, le stockage de l'échantillon joue un rôle minime sur la distribution granulométrique de celui-ci.

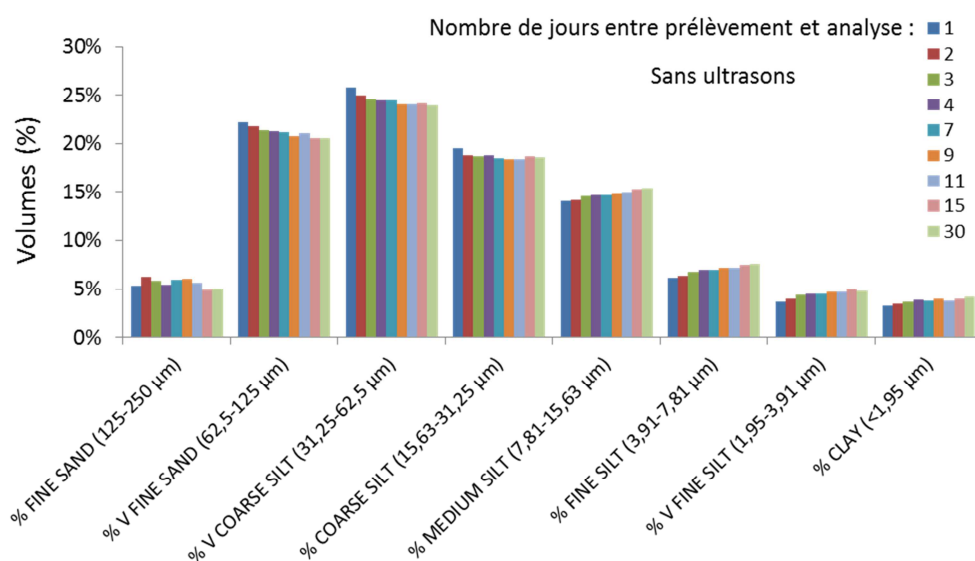


Figure 34 – Caractérisation des textures détaillées pour un échantillon prélevé à Jons (JON-PAP-170228) et analysés régulièrement sur une période d'un mois (jours 1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 15, 30 après prélèvements) sans utilisation d'ultrasons.

En présence d'ultrasons, on observe une influence très limitée (encore moins plus faible que dans le cas précédent sans ultrasons) du temps stockage sur la distribution. Les mêmes variations sont observées que pour le test sans ultrason, mais les variations sont encore plus faibles (<1%). L'application d'ultrasons avant la mesure ne permet d'observer une réelle influence du temps de stockage de l'échantillon sur la distribution granulométrique de celui-ci.

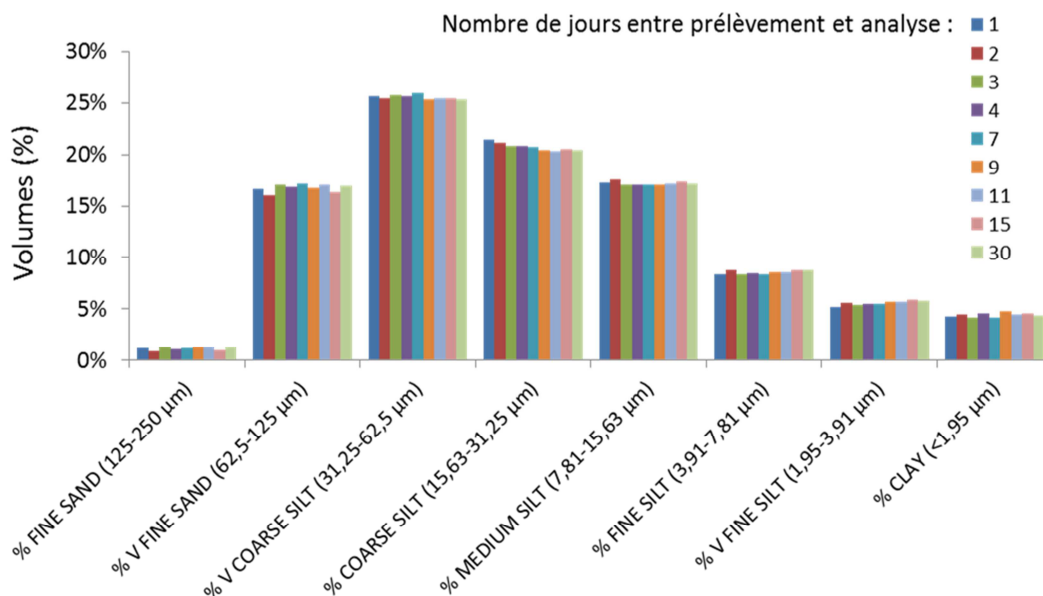


Figure 35 – Caractérisation des textures détaillées pour un échantillon prélevé à Jons (JON-PAP-170228) et analysés régulièrement sur une période d'un mois (jours 1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 15, 30 après prélèvements) en appliquant 30s d'ultrasons avant la mesure.

4.2.2. Effet mesuré sur le granulomètre Beckman Coulter LS 13 320

De nombreux prélèvements ont été effectués de manière manuelle à la bouteille Niskin. Les échantillons du 22/11/2016 ont été aliquotés suivant le protocole de remise en suspension décrit section 2.2.4, afin d'évaluer la capacité des différents appareils à quantifier l'effet du stockage.

En l'absence d'ultrasons (Figure 36), l'effet du stockage s'observe essentiellement sur l'augmentation des limons moyens, les classes plus fines des argiles et limons très fins n'évoluent pas ou très peu comparativement aux observations sur le Cilas même si la classe des limons moyens apparaît aussi comme la classe la plus touchée. Si l'agrégation de particules au sein des bouteilles de stockage devait avoir lieu cela pourrait donc se produire entre ces deux fractions. **Cet effet est toutefois limité à 1-2% comme observé sur le Cilas.**

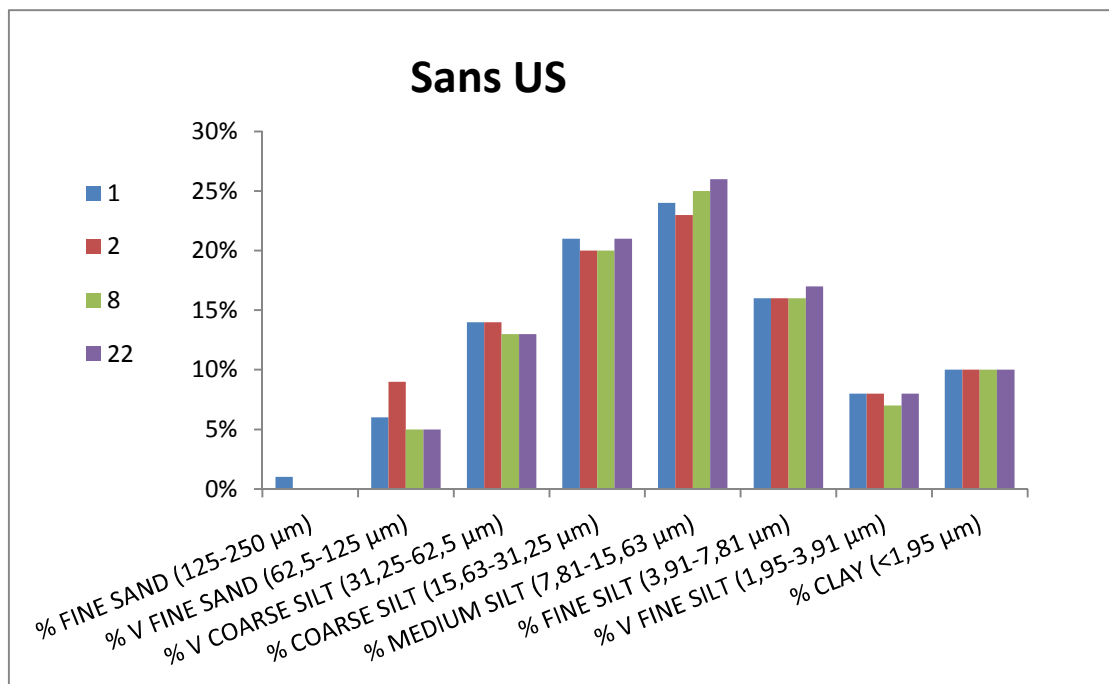


Figure 36 – Analyses de l'échantillon BAC-MAN-161122 sans utilisation des ultrasons sur le granulomètre Beckman Coulter après 1 ; 2 ; 8 et 22 jours de stockage

Avec ultrasons (Figure 37), sur le Beckman Coulter LS 13 320, la tendance montre une raréfaction des particules des limons très grossiers et des sables fins au profit, comme attendu, des limons fins à très fins mais aussi et principalement des argiles. Ce résultat suggère un effet des ultrasons plus important en « sur-augmentant » la proportion argileuse par rapport aux concentrations du 1er jour de stockage.

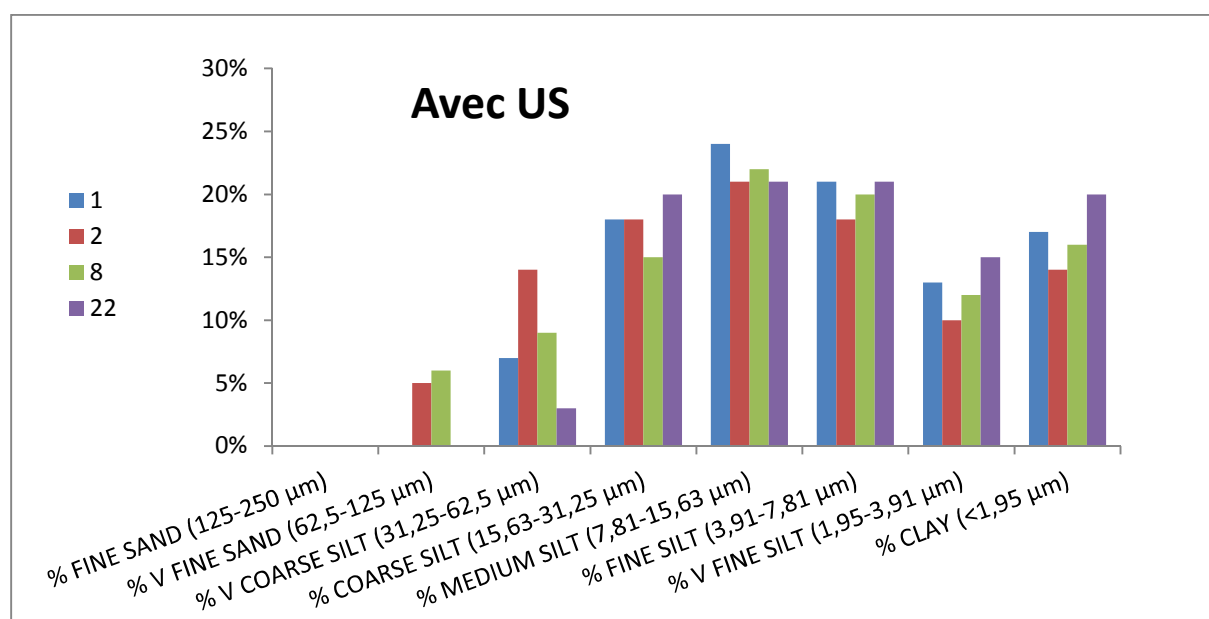


Figure 37 – Analyses de l'échantillon BAC-MAN-161122 avec utilisation des ultrasons sur le granulomètre Beckman Coulter après 1 ; 2 ; 8 et 22 jours de stockage.

De façon générale, les distributions granulométriques mesurées sans ou avec ultrasons, évoluent très peu en fonction du temps de conservation (testé jusqu'à un mois de conservation). Ces résultats suggèrent que les échantillons peuvent être conservés dans l'obscurité et au frigo (4°C) avant analyse. Ceci peut être utilisé afin de regrouper les analyses pour programmer les analyses et gagner du temps de manipulation.

4.3. Impact de l'utilisation des ultrasons

L'utilisation des ultrasons avant l'analyse (pour une durée de 30s) a clairement un effet sur les distributions granulométriques observées. Ceci est par exemple visible sur les données issues des tests de conservation. Que ce soit avec le granulomètre Cilas (Figure 38) ou Coulter (Figure 39), l'utilisation des ultrasons produit toujours le même effet : une diminution de la proportion des particules les plus grossières au profit des particules les plus fines. Ceci est expliqué par la destruction d'agrégats qui peuvent se former dès le prélèvement de l'échantillon. Le même phénomène a été observé par Phillips et Walling (1995) sans utilisation des ultrasons mais avec l'utilisation prolongée de l'agitation avant mesure.

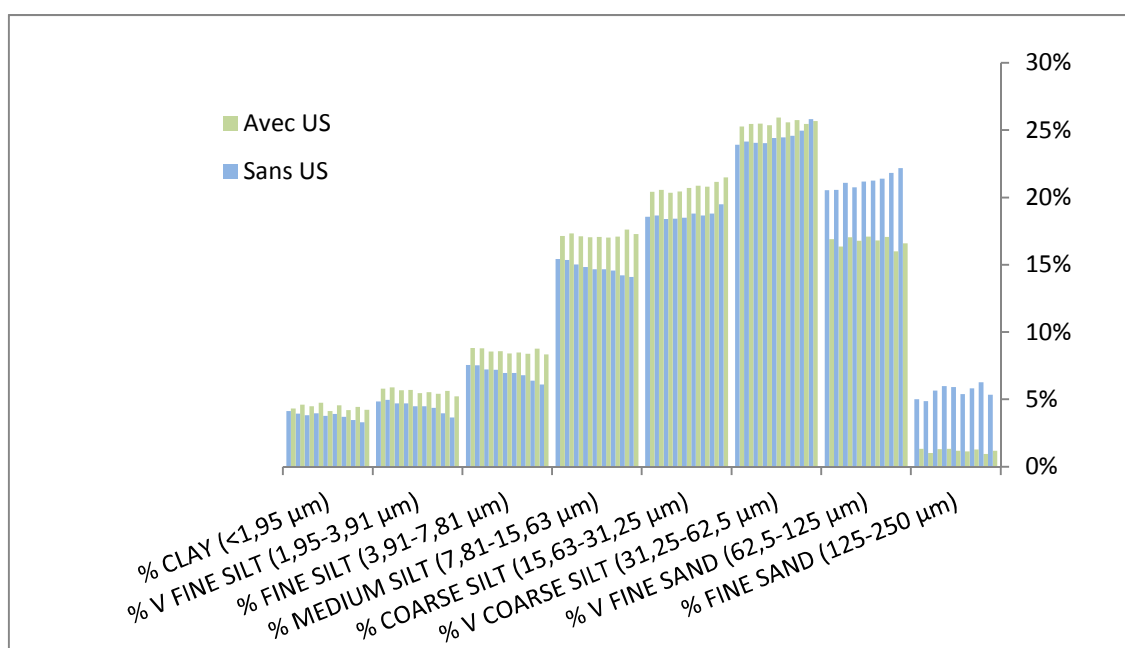


Figure 38 – Comparaison des analyses de l'échantillon JON-PAP-170228 mesuré avec et sans ultrasons après 1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 15 et 30 jours de stockage.

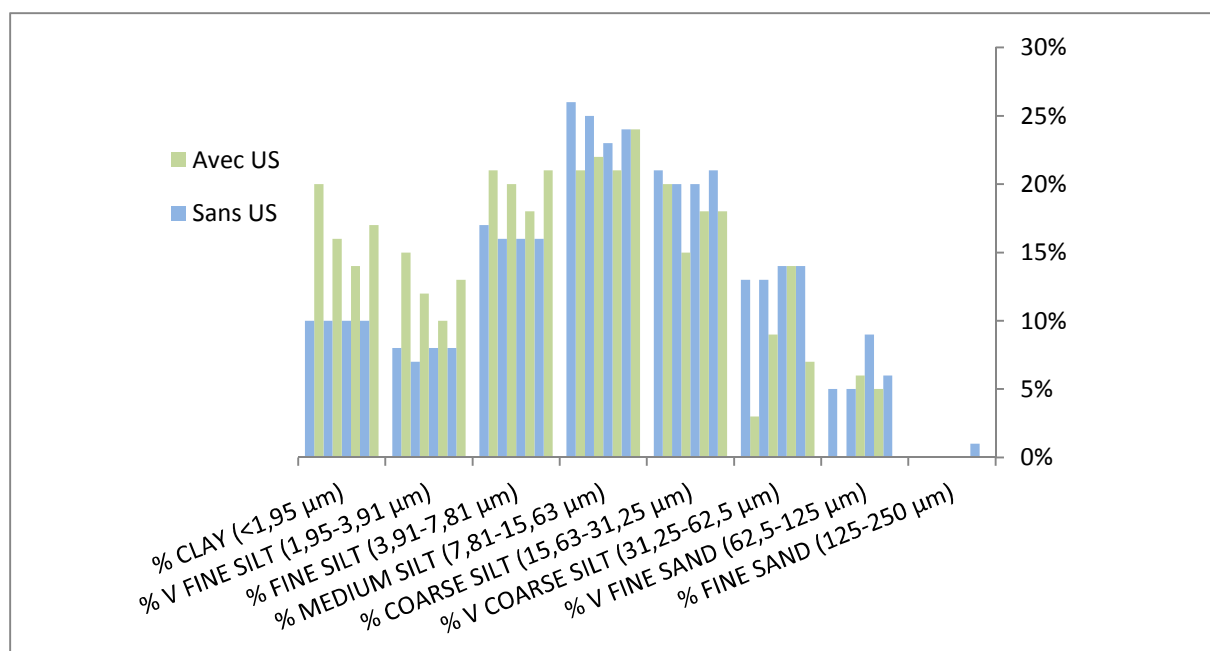


Figure 39 – Comparaison des analyses de l'échantillon BAC-MAN-161122 avec et sans utilisation des ultrasons sur le granulomètre Beckman Coulter après 1, 2, 8 et 22 jours de stockage.

L'effet des ultrasons est visible sur l'ensemble des échantillons, mais l'intensité de la diminution de la contribution des particules les plus grosses au profit des particules les plus fines peut varier d'un échantillon à l'autre (Figure 40). Dans l'exemple de la Figure 40, l'effet des ultrasons est moins prononcé dans le cas de l'échantillon de Jons que dans le cas de la Bourbre. Il est essentiel de noter que cet effet peut aussi être largement différent sur des échantillons prélevés à la même station mais à des périodes différentes.

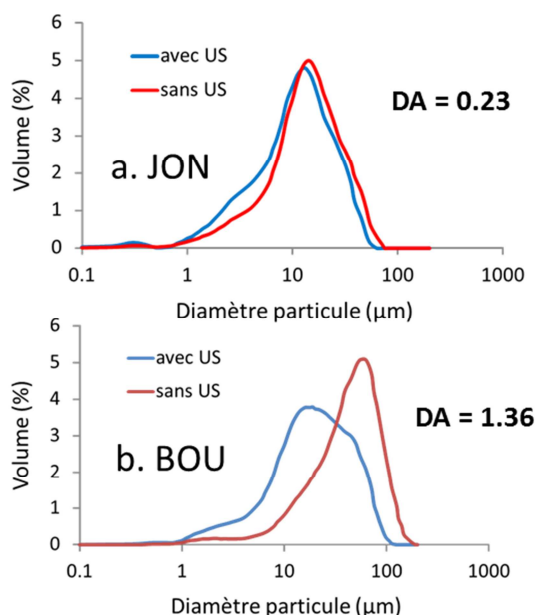


Figure 40 – Effet de l'utilisation des ultrasons sur les distributions granulométriques de deux échantillons prélevés manuellement à Jons le 13/06/12 (JON) et sur la Bourbre le 11/11/12 (BOU). Dans les deux cas, les distributions sont décalées vers les particules fines avec l'utilisation des ultrasons. Les degrés d'agrégation (DA) des deux échantillons sont calculés à partir des valeurs de D50 obtenues sans et avec ultrason.

Pour l'instant, nous n'avons pas pu mettre en place de tests permettant de savoir l'impact du prélèvement sur la granulométrie de l'échantillon. En d'autres termes, il ne nous est pas possible, à ce stade de l'étude, de savoir si la distribution granulométrique de l'échantillon dans le milieu, i.e. dans la rivière, est plus proche de l'analyse en laboratoire après prélèvement sans ou avec ultrasons. Toutefois, Phillips et Walling (1995) ont montré que les distributions granulométriques réalisées directement dans la rivière, avec un appareil permettant les mesures in situ, étaient similaires aux distributions obtenues sur site, i.e. à partir d'échantillons prélevés dans une bouteille puis analysés immédiatement sur site avec un granulomètre de terrain. De même, ils ont montré des différences significatives entre les distributions in situ (ou sur site) et les distributions obtenues à partir d'analyses réalisées en laboratoire plusieurs heures ou jours après prélèvement et sans l'utilisation d'ultrasons.

Finalement, l'utilisation ou non d'ultrasons peut dépendre de la question posée. Ainsi, une analyse sans ultrasons est représentative de la distribution granulométrique dans l'échantillon (sans doute différente de la mesure in situ). Une analyse avec ultrasons est plutôt représentative du type de matériaux. Le degré d'agrégation (DA) d'un échantillon est un paramètre qui permet d'évaluer le pourcentage de réduction du grain médian dû à l'utilisation des ultrasons. Il est calculé à partir des valeurs de D50 obtenues sans ultrason (D50 effectif : ED50) et avec ultrason (D50 absolu : AD50) :

$$DA = \frac{(ED50 - AD50)}{AD50}$$

Le DA est égale à 0 si aucun effet sur le D50 est observé sans et avec l'application d'ultrasons ; il augmente d'autant plus que les distributions sont déplacées vers les petits diamètres en utilisant les ultrasons. Pour l'instant, des analyses sans puis avec ultrasons sont systématiquement réalisées sur les échantillons prélevés dans le cadre de l'OSR. Il serait intéressant d'étudier l'évolution du DA en fonction des différentes rivières et voir l'impact des conditions hydrologiques lors du prélèvement (i.e. conditions d'étiage ou de crue) sur ce paramètre. En effet, il semblerait que les différences de distributions sans et avec ultrasons soient moins marquées durant les périodes de crues (Cf. paragraphe 3.4.4). De plus, une étude spécifique de l'évolution du DA en fonction du type d'échantillonnage (e.g. piège à particules, centrifugation, manuel) pourrait permettre de mieux comprendre les processus d'agrégation dans les échantillons de MES prélevés aux différentes stations de l'OSR.

Enfin, si il est préconisé d'utiliser un temps d'ultrason de 30s avant analyse, il serait intéressant d'étudier l'influence des paramètres d'utilisation des ultrasons (puissance et durée) sur les distributions granulométriques obtenues. En effet, un test sur un échantillon très fin (échantillon vaseux de l'Azergues) a montré une évolution on négligeable de la valeur de D0 en fonction du temps d'utilisation des ultrasons. Ceci pourrait permettre d'uniformiser l'utilisation des ultrasons entre les différents granulomètres de l'OSR.

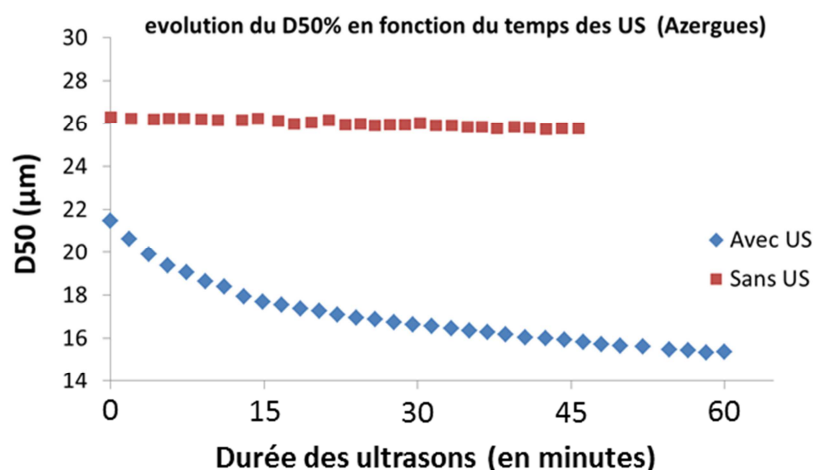


Figure 41 – Effet de la durée des ultrasons appliquée sur la valeur de D50 mesurée sur un échantillon de l’Azergues.

5. Synthèse sur les méthodes d’analyse des distributions granulométriques

5.1. Méthodes conventionnelles

Dans le cadre de l’OSR, la granulométrie a pour but de i) caractériser la phase porteuse et ii) de pouvoir normaliser les concentrations en contaminants. Les données issues de l’analyse granulométrique doivent aussi être facilement bancarisables. Les distributions granulométriques données par les granulomètres sont des histogrammes, des courbes de fréquences (**Figure 42**) ou des courbes cumulées. La bancarisation de cette donnée nécessite autant de valeurs que le nombre de classes de taille composant la distribution (~100 avec les granulomètres de laboratoire). Si la comparaison visuelle des distributions granulométriques entre échantillons est possible à partir des différentes courbes en les superposant, il est difficile de travailler directement à partir de tableaux de données. Afin de caractériser plus facilement les distributions granulométriques, les approches empiriques permettent le calcul de coefficients ou d’indices mesurés sur une courbe granulométrique (e.g. Fournier et al., 2012 ; Mercier, 2013). Les coefficients et indices communément utilisés sont :

- le mode : valeur la plus fréquente de la distribution. Une distribution peut avoir un seul mode ou plusieurs modes. Dans les échantillons de MES prélevés dans les rivières de l’OSR par centrifugation ou à l’aide de PAP, 2 à 4 modes sont généralement observés entre 1 et 10 μm (moyenne à 4 μm ; argiles et limons très fins), entre 10 et 27 μm (moyenne à 14 μm ; limons fins), entre 27 et 80 μm (moyenne à 39 μm ; limons grossiers) et entre 80 et 2000 μm (moyenne à 136 μm ; sable fin à grossier) (Figure 1 ; Launay, 2014).

- la médiane et les fractiles : la médiane (D50) représente la taille des particules pour laquelle 50% du volume (ou masse) de l’échantillon possède une granulométrie plus fine (ou plus grossière). Sur le même principe, les différents quantiles comme le premier décile (d_{10}) ou dernier décile (d_{90}) représentent la taille des particules pour laquelle 10% et 90% du volume (ou masse) de l’échantillon sont plus fins. Ces paramètres décrivent bien les distributions monomodales et reflètent l’énergie cinétique moyenne lors du transport. Dans le cas de distributions multimodales (cas général observé

dans les échantillons de MES de l'OSR), ces paramètres ne permettent pas de décrire convenablement la distribution granulométrique des échantillons (Figure 42).

- les fractions : elles représentent le pourcentage en volume de l'échantillon en dessous (ou au-dessus) d'une taille déterminée, ou entre deux tailles. Les agences de l'eau bancarisent ce type de données avec des fractions comme $<20\mu\text{m}$, $20-63\mu\text{m}$, $63-100\mu\text{m}$, $100-150\mu\text{m}$, $>150\mu\text{m}$. Ces données seules ne permettent pas de décrire correctement les distributions granulométriques. Par contre, ces données pourraient être utilisées pour normaliser les concentrations en contaminants. En effet, les particules les plus fines (argiles et limons) sont généralement les principales phases porteuses de contaminants organiques hydrophobes et inorganiques (e.g. Pignatello et Xing, 1996 ; Horowitz, 2008). En faisant l'hypothèse que les particules de sable portent peu de contaminants, les concentrations en contaminants pourraient être normalisées par la proportion de fraction grossière.

- le paramètre de dispersion : indicateur qui rend compte de l'intensité du tri des particules. L'indice de classement de Trask indique la qualité du classement, plus cet indice est élevé et plus le classement est mauvais. Il est calculé comme la racine carrée du rapport entre d_{75} et d_{25} . Pour les échantillons prélevés à Jons par centrifugation ou à l'aide de PAP, l'indice de classement de Trask est généralement inférieur à 2,5 ce qui suppose une distribution bien classée.

- le paramètre de forme : indicateur qui rend compte de l'aspect de la distribution au travers de l'asymétrie. L'asymétrie (Sk) est souvent présentée comme un indicateur de l'environnement de dépôt sédimentaire et est calculé ainsi : $Sk = D_{75} \times D_{25} / (D_{50})^2$. Un indice inférieur à 1 est interprété comme un environnement de courant fort avec un classement meilleur du côté des sables grossiers, un indice supérieur à 1 est interprété comme un environnement de courant faible avec un classement meilleur du côté des particules plus fines. Pour les échantillons prélevés à Jons par centrifugation ou à l'aide de PAP, l'indice d'asymétrie est généralement compris entre 0,7 et 1,1 indiquant un courant plutôt régulier et un transport équilibré entre particules fines et grossières.

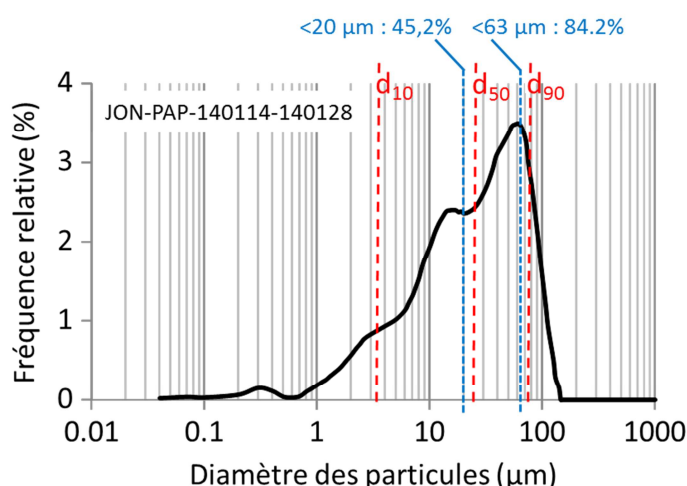


Figure 42 - Distribution granulométrique d'un échantillon de MES prélevées à l'aide d'un PAP (du 14 au 28 janvier 2014) à Jons. Les indices de classement de Trask (2,3) et d'asymétrie (0,8) sont typiques des indices calculés pour les échantillons de MES prélevés à Jons par centrifugation ou à l'aide de PAP.

Il existe d'autres indices ou coefficient (e.g. coefficient de Hazen, coefficient de courbure, indice de SPAN, ...) qui permettent aussi de caractériser très globalement les distributions granulométriques. Toutefois, aucun d'entre eux pris séparément ne permet de représenter clairement une distribution granulométrique ou d'être utilisé pour normaliser les concentrations en

contaminants, excepté les fractions dont le potentiel pour la normalisation sera investigué par la suite.

Toujours pour caractériser les distributions granulométriques, d'autres approches dites probabilistes s'appuient sur des distributions théoriques. En fonction de l'allure de la courbe granulométrique, différentes lois peuvent être utilisées afin d'ajuster la courbe de distribution expérimentale à une courbe théorique déterminée par une loi mathématique et quelques paramètres. Par exemple, si la distribution des diamètres d'une population de particules suit une loi normale, alors la distribution granulométrique peut être modélisée par la loi de Laplace-Gauss :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

où x représente le diamètre des particules, μ représente le diamètre moyen des particules et σ représente l'écart-type. Ainsi une distribution uni-modale peut être modélisée par une loi statistique et un ensemble de paramètres. Les principales lois statistiques utilisées sont les lois log-normale, log Laplace asymétrique ou hyperbolique. Ainsi, avec peu de paramètres, il est possible de représenter de façon globale l'ensemble des données granulométriques, i.e. une fréquence relative associée à une centaine de classes de taille de particules. Mais, ce genre de modélisation est plus compliquée dans le cas d'une distribution multimodale comme c'est le cas pour les échantillons de MES prélevées dans les cours d'eau de l'OSR. Une bonne approximation est de décrire une distribution multimodale par une somme de plusieurs distributions suivant une loi déterminée (Mercier, 2013). Afin de synthétiser l'information la plus complète et représentative possible, Launay (2014) a proposé une méthode de décomposition des sous-populations granulométriques par combinaison linéaire de modes gaussiens. Cette méthode permet de modéliser une distribution granulométrique multimodale avec une série d'une dizaine de paramètres maximum facilement bancarissables. De plus, cette méthode semble pouvoir être utilisée pour la normalisation des concentrations en contaminants.

5.2. Méthode de déconvolution des sous-populations granulométriques

5.2.1. Principe de la déconvolution

La méthode de description envisagée par Launay (2014) se base sur le principe que les distributions granulométriques mesurées peuvent être décrites par une somme de plusieurs sous-distributions suivant chacune une loi log-normale. Le caractère multimodal observé pour les échantillons prélevés dans le cadre de l'OSR serait donc dû au mélange des différentes lois log-normales. Pour chaque sous-population, cela implique que la fonction de distribution peut être décrite par la relation suivante :

$$f(D) = \frac{1}{D \ln 10 \sigma \sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(\log_{10} D - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

où D représente le diamètre des particules, μ représente l'espérance (diamètre moyen des particules) et σ représente l'écart-type de la loi de distribution.

La fonction `normalmixEM` du package `Mixtools` du logiciel R (Benaglia et al., 2009) est utilisée pour identifier les paramètres des distributions normales dans un échantillon composé d'un mélange de populations normalement distribuées. Le calcul se fait de façon itérative par la méthode du maximum de vraisemblance avec l'algorithme Espérance-Maximisation proposé par Dempster et al. (1977). Cette fonction a été implémentée dans un script R afin d'identifier les lois normales dans les distributions granulométriques volumiques des échantillons de MES collectées sur le Haut-Rhône et exprimées en $\log D$. Une fois les distributions granulométriques chargées, l'utilisateur formule une supposition sur le nombre de lois normales à trouver dans le mélange en se basant sur une expertise graphique. A l'issue du calcul, l'outil donne les paramètres μ et σ des lois normales et un paramètre λ en pourcentage représentant la proportion de la sous-population dans l'échantillon de départ. Le nombre d'itérations nécessaires pour atteindre ce résultat est également fourni. Un exemple de déconvolution est proposé à partir d'un échantillon prélevé sur le Haut-Rhône durant les chasses de barrages de 2012 (Figure 43). Sur cet exemple, 3 modes sont retrouvés à 3,2 μm , 14,7 μm et 35,8 μm . Les proportions relatives de ces 3 sous-populations sont de 15%, 71% et 14% suggérant que l'échantillon est composé principalement de limons moyens à grossiers.

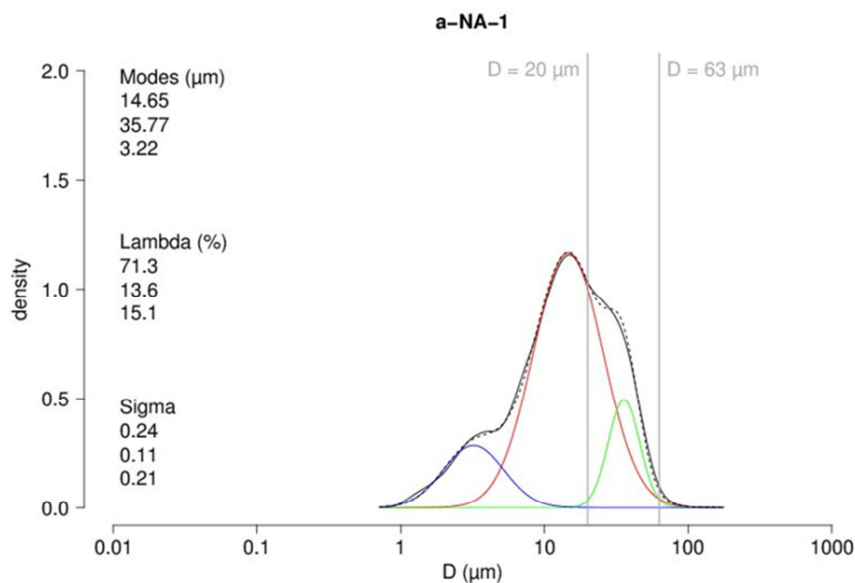


Figure 43 - Exemple de déconvolution des sous-populations granulométriques effectué sur un échantillon prélevé à Seyssel sur le Haut-Rhône pendant les chasses de barrages de 2012. La courbe noire représente la distribution granulométrique mesurée et la courbe en pointillés représente la simulation obtenue par l'addition des trois distributions modélisées (courbes bleue, rouge et verte).

Launay (2014) a imposé des conditions limites au niveau des résultats obtenus par la méthode de déconvolution. Ainsi, les sous-populations sont identifiées comme irréalistes et éliminées lorsqu'un des trois conditions suivantes est remplie :

- $\mu < 1 \mu\text{m}$: une sous-population avec un mode inférieur à 1 μm et une proportion très faible (généralement $<1\%$) apparaît généralement sur les distributions granulométriques mesurées avec le granulomètre Cilas d'Irstea. Ce mode semble être dû à un artefact de mesure aux limites de l'appareil. Les modes inférieurs à 1 μm sont donc systématiquement exclus.

- $\sigma > 0.5$: représente une loi normale qui s'étendrait sur deux ordres de grandeur de diamètre ; un tel étalement ne semble pas réaliste.
- $\lambda < 1\%$: les sous-populations avec des proportions faibles (<1%) sont considérées comme négligeables et ne sont pas retenues.

Une fois les lois aberrantes éliminées, les différentes proportions λ sont normalisées pour que leur somme atteigne 100%.

5.2.2. Premières évaluations de la méthode de déconvolution

Des tests ont été réalisés pour caractériser la méthode de déconvolution des sous-populations gaussiennes. Comme il n'existe pas de sédiment naturel dont la distribution granulométrique est décomposée en sous-populations avec des composantes de distribution μ , σ et λ certifiées, nous avons dans un premier temps utilisé des modèles numériques. Ainsi, les premiers tests consistaient à générer numériquement des distributions granulométriques et à comparer les paramètres de génération, i.e. pour chaque sous-population le diamètre moyen, l'écart-type, et la proportion, avec les paramètres modélisés. Une première distribution granulométrique a été générée à partir de la somme de 3 sous-populations gaussiennes bien distinctes centrées sur 3 μm , 30 μm et 200 μm (Figure 44a). En moyenne, la méthode de déconvolution simule parfaitement ces 3 sous-populations, avec des erreurs inférieures à 2% que ce soit pour les diamètres moyens ou les proportions. A partir d'une même distribution d'entrée, la méthode de déconvolution donne des résultats légèrement différents si on répète les simulations. Ceci est dû à une étape de la méthode qui nécessite l'interpolation des points de la distribution pour générer 10000 valeurs à partir des 100 valeurs mesurées par le granulomètre. Toutefois, dans cet exemple où les 3 sous-populations sont bien distinctes, les coefficients de variations (calculés comme le rapport de l'écart-type sur la moyenne, $n=20$) sont très faibles avec des valeurs <1% pour les diamètres moyens et <2% pour les proportions. Une deuxième distribution a été générée pour simuler un échantillon naturel prélevé dans le Rhône en ajustant les paramètres d'entrée pour générer trois sous-populations superposées et centrées sur 3 μm , 15 μm et 40 μm (Figure 44b). Dans ce cas, les erreurs moyennes sont légèrement plus élevées mais restent <3% pour les diamètres et <8% pour les proportions. Les coefficients de variation sont aussi un peu plus élevés et atteignent au maximum 3% pour les diamètres et 8% pour les proportions.

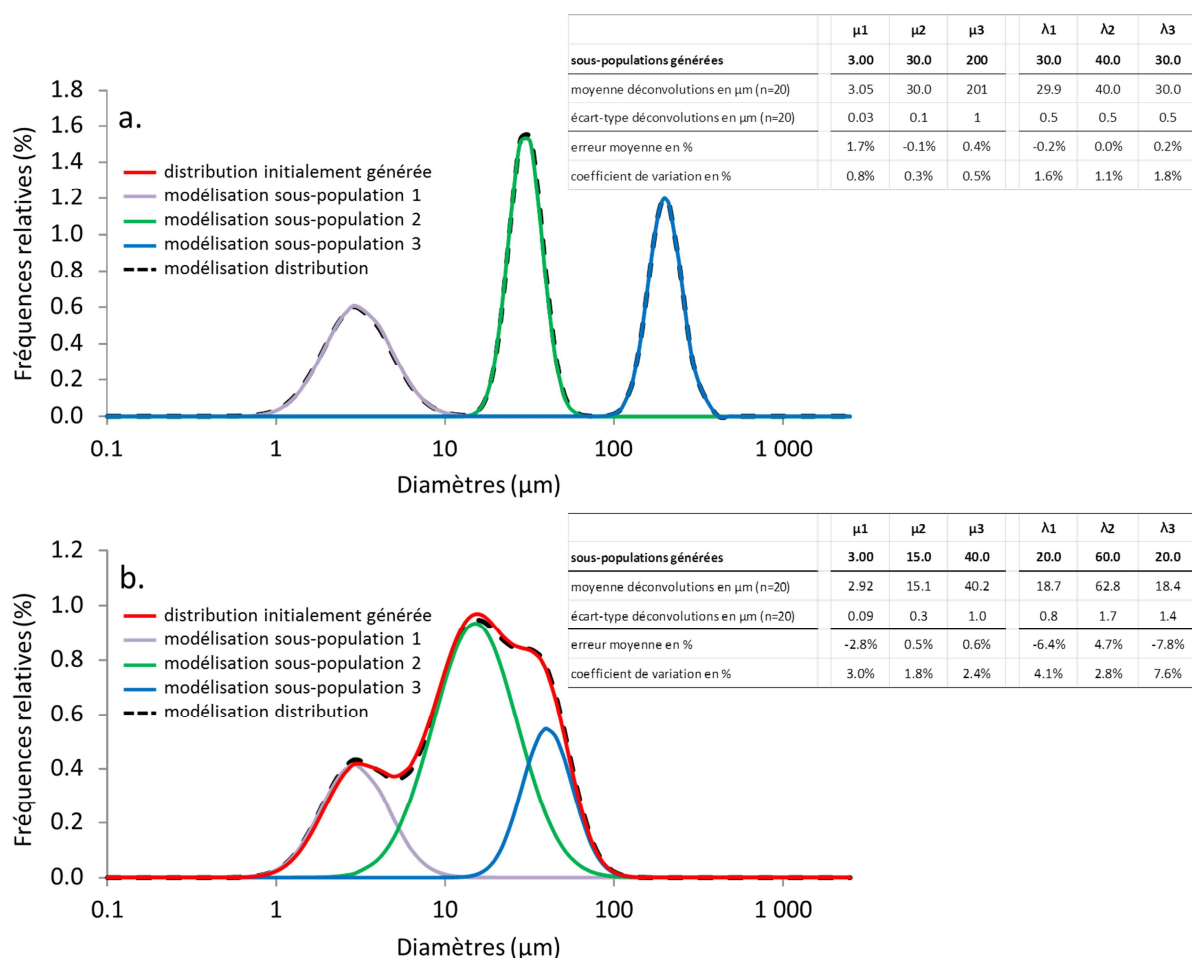


Figure 44- Exemple de déconvolution des sous-populations granulométriques effectué sur deux distributions granulométriques générées numériquement à partir de la somme de 3 populations gaussiennes : a. sous-populations bien distinctes ; b. sous-populations superposées similaires à une distribution naturelle observée dans le Rhône à Jons.

De façon générale, ces tests montrent la bonne capacité de cette méthode pour modéliser les distributions granulométriques et extraire les paramètres nécessaires à cette modélisation. Pour l'instant, le script édité ne permet pas d'associer à la modélisation réalisée un critère de qualité rendant compte de la fidélité de la distribution simulée par rapport à la distribution initiale. L'implémentation dans la méthode d'un indice d'ajustement entre les deux courbes permettra d'évaluer plus facilement les déconvolutions et de valider les paramètres μ , σ et λ avant bancarisation. Une validation en deux temps est envisagée. La première est d'exclure les résultats qui présenteraient, pour chaque diamètre mesuré, un écart de plus de x% (pourcentage encore à définir) entre fréquence mesurée et fréquence modélisée. La deuxième étape est alors de calculer un critère d'ajustement global entre les deux courbes en se basant sur des méthodes de calcul comme i) le RMSE (pour root mean square error, ou erreur quadratique moyenne), qui est la racine carrée de la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les prévisions et les observations, ou ii) le critère de Nash. Ce travail est en cours d'implémentation et de test.

5.2.3. Exemple d'applications de la méthode de déconvolution

5.2.3.1. Traçage des particules (lien avec axe IV.1)

La méthode de déconvolution des sous-populations granulométriques est déjà utilisée dans le cadre de l'OSR. En effet, la méthode a permis d'extraire les modes granulométriques principaux pour les échantillons de MES prélevés par centrifugation ou à l'aide de PAP dans le Haut-Rhône et ses affluents (Arve, Bourbre, Ain et Fier) et dans le Gier, la Saône et l'Isère (Tableau 11). Pour la plupart des rivières, trois modes principaux sont observés autour de 3 μm , 15-20 μm et 40-60 μm . De façon générale, les modes moyens pour chaque rivière sont plus variables pour les MES prélevés par centrifugation que par PAP. Ceci pourrait être dû au fait que les PAP intègrent un échantillonnage sur une période beaucoup plus longue que la centrifugation (2 semaines contre quelques heures) et que les résultats sont, de fait, déjà moyennés. Mais globalement, les premiers résultats montrent que pour chaque rivière, les modes granulométriques sont relativement constants alors que les distributions granulométriques peuvent paraître très différentes. En fait, ce sont les proportions de chaque sous-population qui sont variables en fonction du mode de prélèvement des MES (les PAP échantillonnent généralement une proportion plus importante pour le mode grossier ; Launay, 2014) ou des conditions hydrologiques (les périodes de crues permettent de transporter une proportion de MES plus grossières).

Tableau 11 : Principaux modes extraits par la méthode de déconvolution des sous-populations granulométriques pour les MES des différentes rivières du bassin du Rhône prélevées par centrifugation (a) et à l'aide de PAP (b). ⁽¹⁾ Deux modes fins apparaissent alternativement pour l'Arve à 3.0 μm ou à 11.2 μm .

a. Centri	n	$\mu 1$			$\mu 2$			$\mu 3$		
		moy. (μm)	écart-type (μm)	coeff. var. (%)	moy. (μm)	écart-type (μm)	coeff. var. (%)	moy. (μm)	écart-type (μm)	coeff. var. (%)
Ain	7	2.6	0.3	13%	14.5	1.2	8%	51.3	1.5	3%
Arve	4	2.6	0.1	3%	13.5	0.8	6%	47.9	2.1	4%
Bourbre	12	2.8	0.2	6%	15.4	2.0	13%	51.5	2.9	6%
Rhône à Jons	31	3.7	1.0	27%	13.2	2.1	16%	37.0	6.0	16%
Saône	17	3.8	1.1	29%	12.5	1.5	12%	-	-	-

b. PAP	n	$\mu 1$			$\mu 2$			$\mu 3$		
		moy. (μm)	écart-type (μm)	coeff. var. (%)	moy. (μm)	écart-type (μm)	coeff. var. (%)	moy. (μm)	écart-type (μm)	coeff. var. (%)
Ain	6	3.1	0.2	7%	17.5	1.1	6%	45.8	4.2	9%
Arve	8	3.0 ⁽¹⁾	0.4	13%	19.7	1.0	5%	69.0	4.9	7%
		11.2 ⁽¹⁾	0.7	6%						
Bourbre	8	3.0	0.3	10%	17.5	0.9	5%	65.0	4.0	6%
Fier	20	2.8	0.2	6%	18.8	1.3	7%	48.7	1.6	3%
Gier	90	19.3	1.5	8%	49.6	2.9	6%	60.3	3.5	6%
Isère	9	3.0	0.2	6%	15.2	1.0	7%	42.1	3.1	7%
Rhône à Jons	40	2.9	0.2	7%	15.6	1.8	12%	49.0	10.0	20%
Saône	52	2.8	0.2	8%	12.4	1.0	8%	46.3	1.7	4%

Pour l'Arve, la démodulation fait apparaître tantôt une sous-population centrée sur 3 μm , tantôt une sous-population centrée sur 11.2 μm (Tableau 11). Des investigations sont en cours pour savoir si

ces deux modes sont systématiquement présents avec des proportions différentes ou si ces deux modes sont issus d'un artefact du modèle qui n'arrive pas bien à modéliser le mode fin de ces échantillons. De plus, pour certains échantillons, le modèle n'est pas très stable : des répétitions successives font apparaître des modes différents, principalement pour le mode fin. Ceci pourrait être dû, comme pour l'Arve, à une difficulté du modèle pour extraire convenablement le mode le plus fin dans certaines distributions. L'identification des échantillons posant problèmes est en cours. La simulation de ces distributions problématiques par des distributions générées numériquement (somme de sous-populations gaussiennes) sera utilisée pour étudier les limites du modèle et proposer des solutions adéquates

Les modes granulométriques moyens obtenus pour chaque rivière ont été intégrés comme paramètres potentiellement discriminants dans la méthode de traçage des sources de MES développée dans l'axe IV.1 (OSR, 2016). Les premiers résultats montrent que les modes issus de la méthode de déconvolution des sous-populations granulométriques sont pertinents pour discriminer les rivières et pourraient être utilisés, en complément des teneurs en métaux et éléments majeurs de la fraction résiduelle, pour le traçage des MES le long du Rhône (Figure 45).

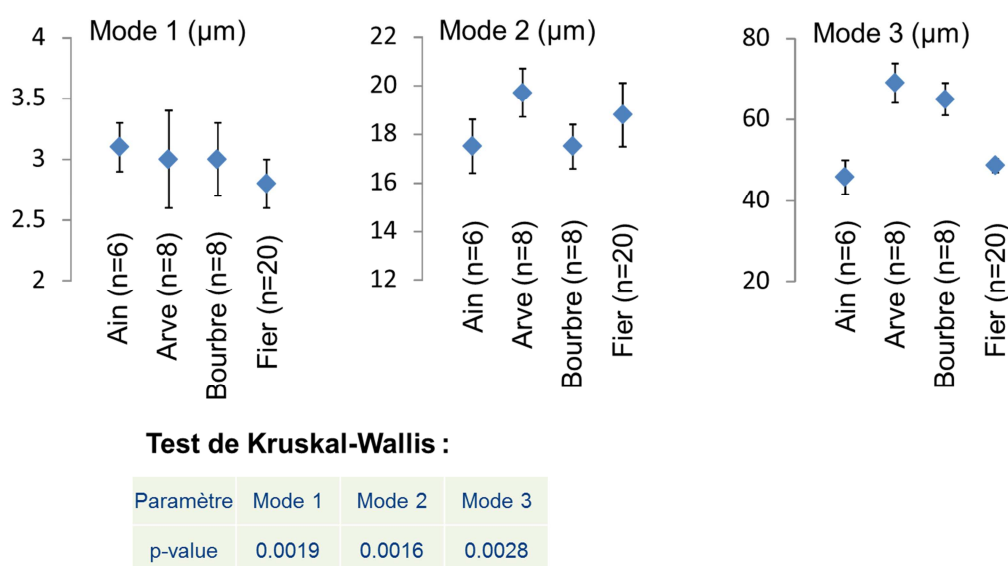


Figure 45 – Moyennes et écart type des modes issus de la méthode de déconvolution obtenues sur des échantillons de l'Ain, de l'Arve, de la Bourbre et du Fier. Résultat du test de Kruskal-Wallis mettant en évidence que les 3 modes sont des paramètres permettant de discriminer les 4 rivières entre elles.

5.2.3.2. Mise en évidence du biais granulométrique induit par le Piège à Particules

Dans le cadre de l'OSR, les échantillons peuvent être prélevés par centrifugation (échantillons ponctuels) ou à l'aide de pièges à particules (échantillonnage intégratif). Bien que la représentativité des échantillons de MES collectées par centrifugation ait été étudiée et validée il y a déjà 25 ans (e.g. Horowitz et al., 1989), la représentativité des particules recueillies avec les PT est encore discutable et n'est pas entièrement comprise. Les distributions granulométriques mesurées sur des échantillons de MES prélevées à Jons par centrifugation et à l'aide de pièges à particules ont été comparées en

appliquant la méthode de déconvolution (Figure 46). Il apparaît clairement que les échantillons de MES de Jons sont composés de 3 sous-populations de limons très fin, limons moyens et limons grossiers. Cependant, les résultats de la déconvolution font apparaître des proportions plus importantes de limons grossiers pour les échantillons de pièges à particules par rapport aux échantillons prélevés par centrifugation. Inversement, les proportions de limons très fins sont plus faibles dans les échantillons de pièges à particules que dans les échantillons de centrifugation. Ces résultats montrent bien que les distributions granulométriques sont plus grossières dans les échantillons de pièges à particules que dans les échantillons de centrifugation. Cependant, toutes les classes de particules sont capturées par piège à particules avec un remplacement de limons très fins par des limons plus grossiers. Ce remplacement est très dépendant du débit de la rivière : plus le débit est important et plus le piège échantillonne des particules grossières par rapport à la centrifugation. Actuellement, il est difficile de conclure sur le fonctionnement du piège à particule, i.e. savoir si le piège induit une perte des particules fines ou un gain des particules grossières par rapport à la centrifugation. Les travaux initiés dans le l'axe III.2 sur l'étude du fonctionnement des pièges à particules dans le canal hydraulique devraient apporter des informations nouvelles.

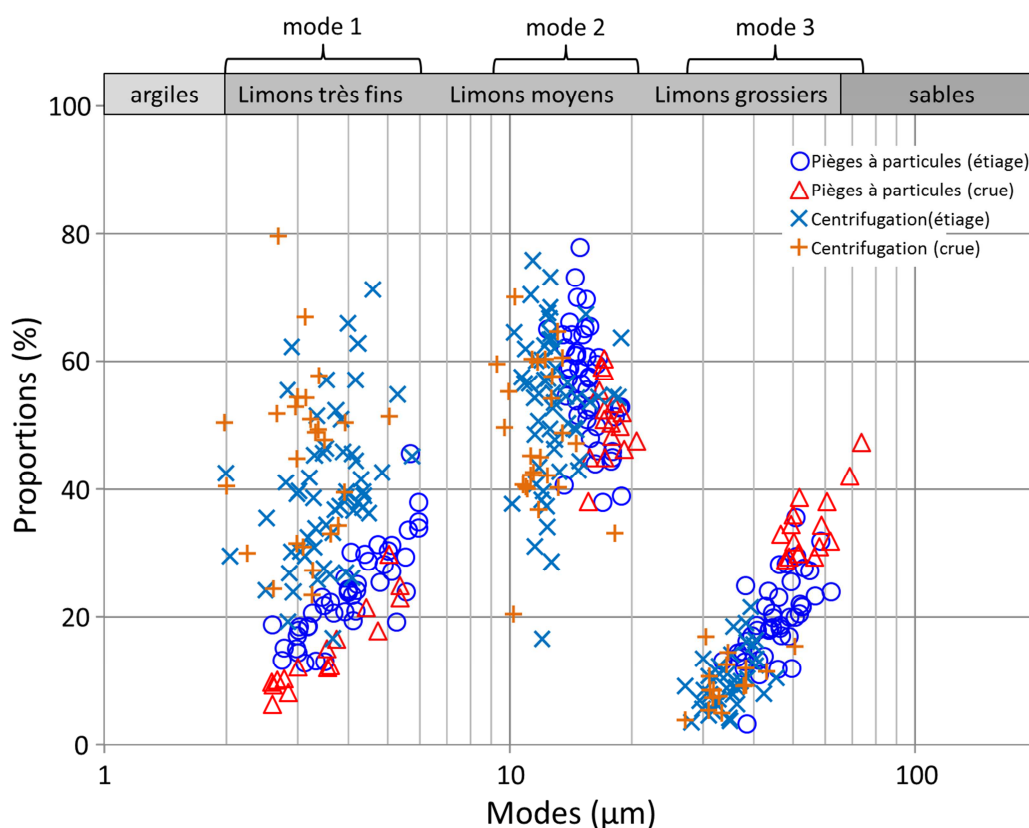


Figure 46 – Modes (en μm) et proportions associées (en %) des populations gaussiennes extraites des distributions granulométriques des MES prélevées à la station de Jons par centrifugation (n=81) ou à l'aide de pièges à particules (n=61) en périodes d'étiage et en périodes de crues entre 2012 et 2016.

Applications pour le traçage des particules (lien avec axe IV.1)

La méthode de déconvolution des sous-populations granulométriques est déjà utilisée dans le cadre de l'OSR. En effet, la méthode a permis d'extraire les modes granulométriques principaux pour

les échantillons de MES prélevées par centrifugation ou à l'aide de PAP dans le Haut-Rhône et ses affluents (Arve, Bourbre, Ain et Fier) et dans le Gier, la Saône et l'Isère (Figure 46). Pour la plupart des rivières, trois modes principaux sont observés autour de 3 μm , 15-20 μm et 40-60 μm . De façon générale, les modes moyens pour chaque rivière sont plus variables pour les MES prélevées par centrifugation que par PAP. Ceci pourrait être dû au fait que les PAP intègrent un échantillonnage sur une période beaucoup plus longue que la centrifugation (2 semaines contre quelques heures) et que les résultats sont, de fait, déjà moyennés. Mais globalement, les premiers résultats montrent que pour chaque rivière, les modes granulométriques sont relativement constants alors que les distributions granulométriques peuvent paraître très différentes. En fait, ce sont les proportions de chaque sous-population qui sont variables en fonction du mode de prélèvement des MES (les PAP échantillonnent généralement une proportion plus importante pour le mode grossier ; Launay, 2014) ou des conditions hydrologiques (les périodes de crues permettent de transporter une proportion de MES plus grossières). Les modes granulométriques moyens obtenus pour chaque rivière ont été intégrés comme paramètres potentiellement discriminants dans la méthode de traçage des sources de MES développée dans l'axe IV.1 (OSR, 2016). Ce travail est en cours (stagiaire Master 2), mais les premiers résultats montrent que les modes issus de la méthode de déconvolution des sous-populations granulométriques sont pertinents pour discriminer les rivières et pourraient être utilisés, en complément des teneurs en métaux et éléments majeurs de la fraction résiduelle, pour le traçage des MES le long du Rhône.

6. Conclusions et perspectives

6.1. Conclusion sur l'intercomparaison des appareils

Pour réaliser l'intercomparaison des différents appareils, plusieurs approches ont été suivies en utilisant d'abord des étalons certifiés puis des standards composites et enfin des échantillons naturels du Rhône et de ses affluents.

Dans l'ensemble, **les résultats étaient généralement similaires quel que soit l'appareil à l'exception du LISST Streamside** qui a rapidement montré ses limites. Les distributions granulométriques avaient des tendances et des modes similaires entre les appareils, seuls les volumes étaient différents. Pour les répartitions en textures simples, **les écarts apparaissent significatifs lorsque le pourcentage d'argile dépasse les 10%** avec toutefois aucun écart lorsque l'échantillon est uniquement limoneux ou sableux. Des écarts ont été observés en utilisant les textures détaillées, lorsque le mode du standard ou du composite de standard était à cheval sur plusieurs classes.

Il est cependant difficile d'évaluer ces écarts car ceux-ci ne suivaient pas de tendance particulière et n'étaient pas systématiquement significatifs. **Il convient donc de traiter avec vigilance les données de granulométrie provenant d'appareils différents notamment lorsqu'il s'agit d'échantillon argilo-limoneux.**

Voici quelques recommandations pour faciliter la comparaison des données :

- **Les LISST Streamside et Portable v1 ne doivent être utilisés que pour une première observation sur le terrain (analyse semi qualitatif).** Le problème engendré par les « Ending Tails » est rédhibitoire et ne permet pas la caractérisation des particules $<4\mu\text{m}$.

- **Les mesures doivent être réalisées en respectant les gammes d'obscurations recommandées par les constructeurs.** Il est toutefois possible de prendre en compte les analyses réalisées lorsque les obscurations sont légèrement en dehors des gammes ($<10\%$ d'écart). Les écarts significatifs apparaissent lorsque l'échantillon est sablo-limoneux pour les gammes d'obscurations critiques (proche de 0% et plus de 20%).

- **L'utilisation des ultrasons est nécessaire pour des échantillons hors crues et recommandé pour les échantillons en crues.** Des différences significatives ont été mises en évidence lors des tests sur les composites d'échantillons naturels mais non significatifs sur échantillons de crue laissant la place à des comparaisons entre échantillons si toutefois les analyses ne sont pas disponibles avec et sans ultrasons. La réalisation d'une analyse sans US suivie d'une analyse avec permet de caractériser un facteur d'agrégation qui peut être utile pour interpréter certains résultats. Il est cependant nécessaire de caractériser la puissance des ultrasons à utiliser pour s'assurer que les agrégats soient cassés sur des échantillons limoneux.

- Si la distribution du sable n'est pas nécessaire et si un pourcentage suffit, alors **il est recommandé de tamiser l'échantillon** pour faciliter la mesure. Le pourcentage de sable s'obtient en pesant les particules tamisées. Si en théorie le tamisage à $63\mu\text{m}$ permettrait de vraiment séparer l'ensemble des sables, il est parfois compliqué de tamiser à cette taille sans avoir recours à un système de tamisage par vibration ou par voie humide. En pratique, un tamisage autour de $100\mu\text{m}$ devrait être suffisant, les écarts observés apparaissent lorsque le diamètre des sables dépasse $125\mu\text{m}$.

- **Il est impératif de mesurer des répliquats pour chaque échantillon (minimum 3).**

- **Il est recommandé de mesurer les échantillons rapidement après prélèvement** même si les résultats montrent qu'un stockage d'un mois en chambre froide n'apporte pas de changement significatif dans la distribution granulométrique.

Ces expériences ont également permis de comparer les différents paramètres permettant de caractériser les distributions granulométriques. Le tableau résume les avantages et inconvénients de ces méthodes.

Le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Tableau 12 résume les conclusions obtenues sur les différents paramètres caractérisant les distributions. Sur les 5 solutions retenues, **le calcul de la SSA apparait comme étant le seul qui ne peut être comparé entre les différents appareils.** Les écarts constatés sont en effet trop importants. Ce paramètre ne peut être utilisé que pour comparer les valeurs issues du même appareil. Les autres solutions montrent des résultats comparables entre les différents appareils à l'exception des problèmes mentionnés ci-dessus (échantillons sableux, mode à cheval sur deux classes...). **Pour une description rapide de l'échantillon, le D50** est un paramètre qui s'obtient généralement à la mesure et qui permet de savoir où se trouve la médiane de la distribution. Il n'est cependant pas adapté aux échantillons multimodaux et à ceux qui sont étalés sur

de nombreuses classes de taille. **Le découpage en textures principales (argile, limon et sable)** est une pratique régulièrement observée dans les revues scientifiques et **permet de décrire la distribution de l'échantillon mais également de normaliser** (souvent en utilisant le pourcentage d'argile). Les tests réalisés au cours de l'intercomparaison ont montré que cette solution était envisageable sous réserve de caractériser les sables à part et en étant vigilant du volume d'argile (écart significatif pour un volume >10%). L'inconvénient de cette méthode concerne la description des modes qui n'est pas optimal, et deux échantillons avec des proportions similaires dans les trois classes pourraient avoir une distribution significativement différente. Pour combler cette lacune, l'utilisation des textures détaillées pourraient être utilisée. Cette méthode nécessite un peu plus de calcul mais permet d'obtenir d'avantage d'information. Il faudra cependant être vigilant dans le cas où un mode granulométrique se situe à cheval sur deux classes de tailles. Les tests de cette étude ont montrés que certains appareils sous-estimé ou surestimé de tels modes. Les distributions brutes peuvent être utilisées pour situer les modes et évaluer les tendances mais ne pourront être utilisées en l'état pour comparer les volumes (exprimés souvent en $\mu\text{l/l}$).

Tableau 12 – Résumé des conclusions pour les paramètres étudiés

	D50	Textures principales	Textures détaillées	Distribution complète	SSA
Avantages	Calculé lors de la mesure	Décrivent les trois textures usuelles ; Facile à calculer	Décrivent le signal et les proportions des différents modes	Signal brut obtenu lors de la mesure et qui permet d'avoir un aperçu des modes et des tendances	Une seule valeur qui décrit la distribution granulométrique
Inconvénients	Ne décrit pas si multimodale	Niveau de détails réduit, ne met pas en évidence les modes	Plus lourd à calculer et plus de données à interpréter	Volume mesuré dépendant des appareils et non comparable en l'état	Comparaison entre appareils impossible
Utilisation	Première estimation de la distribution granulométrique	Description de la granulométrie du Rhône	Interprétation des modes	Première estimation de la distribution granulométrique	Normalisation de la granulométrie pour l'étude des contaminants
Intercomparaison	Ecart observé en présence de sable A utiliser pour comparer les médianes des distributions	Ecart observé pour des échantillons multi-texture (argilolimoneux si argile >10% et limonosableux) A utiliser pour comparer les volumes des textures en étant vigilant pour la remarque ci-dessus.	Ecart observé si le mode de l'échantillon se situe à cheval sur deux classes A utiliser pour comparer le volume des modes en étant vigilant pour la remarque ci-dessus.	Le volume est toujours différent car il dépend des classes de particules (les canaux). A utiliser pour comparer l'emplacement des modes	Comparaison entre appareils impossible

6.2. Conclusion sur les méthodes de traitement des échantillons naturels

Les résultats des analyses granulométriques sont fortement dépendant des protocoles appliqués avant les analyses. Il existe des points/étapes de protocoles qu'il est possible de reproduire de manière identique quel que soit le laboratoire :

1/ Les tests effectués sur le temps de **stockage** montrent une légère tendance à l'augmentation du diamètre des particules, cet effet est toutefois très limité sur les pourcentages volumiques mesurés. Dans l'idéal, les analyses doivent être réalisées rapidement après échantillonnage. Nos résultats montrent qu'un stockage à l'abri de la lumière et à 4°C permet de limiter fortement l'évolution de l'échantillon. Une différence de 2% est observée sur les contributions des différentes textures au bout d'un mois de stockage.

2/ Le protocole de **sous-échantillonnage** après prélèvement apparaît crucial. Il est important de bien adapter le protocole de sous-échantillonnage à l'échantillon. Il est préférable, quand les conditions le permettent, d'échantillonner un volume d'eau sur le terrain qui pourra être utilisé en intégralité lors de l'analyse granulométrique. Si la variabilité due à la répétabilité analytique reste inférieure à 7% quelle que soit la texture, la part de variabilité due au sous-échantillonnage peut compter pour un tiers dans le résultat final. Ceci est d'autant plus vrai que les textures en crue (à obscurations élevées) seront riches en sable et ainsi difficiles à sous-échantillonner et source de variances élevées.

3/ L'usage des **ultrasons** avant l'analyse (pour une durée de 30s) a clairement un effet sur les distributions granulométriques observées quel que soit l'appareil avec une diminution des diamètres les plus gros au profit des diamètres les plus fins et ce en fonction du temps écoulé. Les observations générales effectuées tout au long de ce travail nous incitent à analyser à la fois sans ultrasons et avec ultrasons les échantillons naturels. Les résultats dépendront du temps écoulé entre le prélèvement et l'analyse.

Afin d'améliorer les protocoles de sous-échantillonnage, il serait intéressant de réaliser des tests de variances sur des échantillons de granulométries différentes (comme dans cet exemple) mais aussi sur des échantillons prélevés différemment : e.g. échantillons solides humides récupérés à partir de pièges à particules ou de centrifugation, échantillons liquides prélevés manuellement. Ceci permettrait de documenter plus largement l'impact de l'échantillonnage sur le terrain et du sous-échantillonnage en laboratoire sur les analyses de granulométrie.

Une autre perspective serait de mieux quantifier les effets des ultrasons. Ceci permettra d'harmoniser les applications des ultrasons sur les différents appareils (temps d'application, intensité, moment d'application). Le stockage peut être de plusieurs jours à plusieurs semaines et permet une planification des analyses toutefois, le protocole de remise en suspension et les consignes de pourcentages d'obscurations pour les différents appareils évalués dans ce travail devront être pris en considération ainsi que les textures détaillées.

6.3. Conclusion sur les méthodes d'analyse des distributions granulométriques

Il existe différentes méthodes pour exploiter les données produites par les granulomètres laser. Toutes apportent un certain nombre d'informations qui peuvent répondre à certain nombre de questions posées. La **méthode de déconvolution** présentée dans ce travail permet de modéliser les distributions granulométriques et extraire les paramètres nécessaires à cette modélisation. Ceci peut être utilisé pour comparer finement la granulométrie d'échantillons. Les premières applications ont permis de mettre en évidence de fortes différences de granulométrie pour les rivières du Haut-Rhône utilisables pour le traçage de l'origine des MES. Cette approche a aussi permis de montrer que les pièges à particules prélèvent toutes les classes de particules présentes dans la rivière mais avec une tendance à sous-échantillonner les particules fines au profit des particules les plus grossières.

Cet outil d'exploitation des distributions granulométriques est en cours d'amélioration et de validation. Pour l'instant, l'état d'avancement ne permet pas une utilisation en routine. Des perspectives de développement tant au niveau du fond (ajout de critère qualité par exemple) que de la forme (rendre l'outil utilisable à une large communauté) sont prévus.

Références

- AFNOR (2009). ISO 13320-1 : Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux. 51 pp.
- American Society for Testing Materials (1963). Grain size analysis of soils, D422-63, pp. 203-214, in *1967 Book of ASTM Standards*, Pt. 11, Philadelphia.
- American Society for Testing Materials (1966). Sieves for testing purposes, E11-61, pp. 446-452, in *1966 Book of ASTM Standards*, Pt. 30, Philadelphia.
- Benaglia T, Chauveau T, Hunter DR, Young DS (2009). Mixtools : An R package for analyzing finite mixture models. *Journal of Statistical Software* **32**, 1-29.
- Blott SJ, Pye K (2001). GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* **26**, 1237-1248.
- Carver RE (1971). Procedures in sedimentary petrology. *Wiley Interscience, John Wiley and sons, Inc.* 651pp.
- Czuba JA, Straub TD, Curran CA, Landers MN, Domanski MM (2015). Comparison of fluvial suspended-sediment concentrations and particle-size distributions measured with in-stream laser diffraction and in physical samples. *Water Resources Research* **51**, 320–340.
- Dempster A, Laird N, Rubin D (1977). Maximum likelihood from incomplete data via EM algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society series B-Methodological* **39**, 1-38.
- Fayet, F., 2010, Validation technique et caractérisation des spectres granulométriques acquis par mesure in situ (LISST-Streamside) dans les eaux du Rhône, Rapport de stage de Master 2, Université du Sud Toulon-Var.
- Fournier J, Bonnot-Courtois C, Paris R, Voldoire O, Le Vot M (2012). Analyses granulométriques, principes et méthodes. CNRS, Dinard, 99 p.
- Horowitz A (2008). Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Science of the Total Environment* **400**, 315-343.
- Launay M (2014). Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particuliers dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. *Thèse de l'Université de Lyon*, 432 pp.
- Many G, Bourrin F, Durrieu de Madron X, Pairaud I, Gangloff A, Doxaran D, Ody A, Verney R, Menniti C, Le Berre D, Jacquet M (2016). Particle assemblage characterization in the Rhone River ROFI. *Journal of Marine Systems* **157**, 39–51.
- Mercier J-L (2013). Indices granulométriques et lois de distributions. *Géomorphologie : relief, processus, environnement* **4**, 379-392.
- Mikkelsen OA., Pejrup M (2001). The use of a LISST-100 laser particle sizer for in-situ estimates of floc size, density and settling velocity. *Geo-Marine Lett.* **20**, 187–195. doi:10.1007/s003670100064.
- OSR (2016). Utilisation de traceurs géochimiques pour déterminer les sources de contaminants particuliers à l'échelle du bassin. Rapport d'avancement, Programme OSR4, action IV.1.
- Phillips JM, Walling DE (1995) An assessment of the effects of sample collection, storage and resuspension on the representativeness of measurements of the effective particle size distribution of fluvial suspended sediment. *Water Research* **29**, 2498-2508

Pignatello J, Xing B (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology* **30**, 1-11.

Robbe D, Roger B (1987). Granulométrie des éléments fins par diffraction laser. Présentation et évaluations de la méthode. *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussée* 148, 13-23.

Roberson S, Weltje GJ (2014). Inter-instrument comparison of particle-size analysers. *Sedimentology* **61**, 1157–1174.

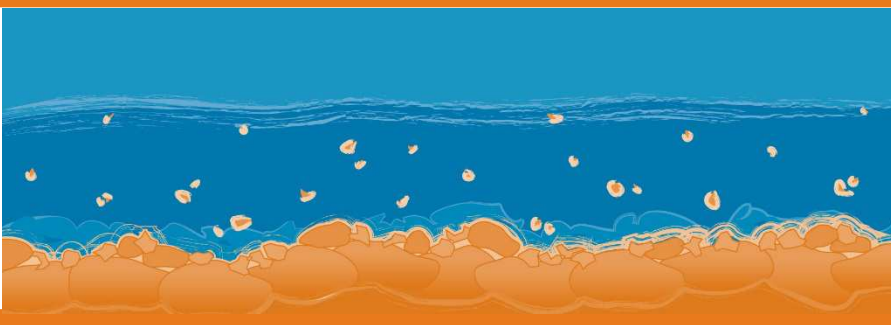
Santamarina JC, Klein KA, Wang YH, Prencke E (2002). Specific surface: determination and relevance. *Canadian Geotechnical Journal* **39**, 233–241.

Schäfer J, Blanc G (2002). Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in southwest France. *Science of the Total Environment* **298**, 103-118.

Wentworth CK (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of. Geology* **30**, 377-392.

Xi H, Larouche P, Tang S, Michel C (2014). Characterization and variability of particle size distributions in Hudson Bay, Canada. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **119**, 3392–3406.

Yang XM, Drury CF, Reynolds WD, MacTavish DC (2009). Use of sonication to determine the size distributions of soil particles and organic matter. *Canadian Journal of Soil Science* **89**, 413–419.



Observatoire
Sédiments
Rhône



Provence-Alpes-Côte d'Azur



Observatoire des Sédiments du Rhône

GRAIE – OHM Vallée du Rhône

66 bd Niels Bohr – CS 52132

69603 Villeurbanne Cedex

www.graie.org/osr/

Contact : dad.roux@graie.org