

Recommandations techniques pour la mesure de la distribution granulométrique des sédiments et matières en suspension de cours d'eau

M. Masson, L. Richard, A. Gruat

Septembre 2021

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2020-21, au titre de l'action D1.1c3 « Développement et validation de méthodes analytiques - Substances Pertinentes et polluants spécifiques de l'état écologique ».

Auteurs :

Matthieu Masson
INRAE
matthieu.masson@inrae.fr

Loïc Richard
INRAE
loic.richard@inrae.fr

Alexandra Gruat
INRAE
alexandra.gruat@inrae.fr

Vérification du document :

Marina Coquery
INRAE
marina.coquery@inrae.fr

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

INRAE : Marina Coquery, marina.coquery@inrae.fr

Référence du document : Matthieu Masson, Loïc Richard, Alexandra Gruat - Recommandations techniques pour la mesure de la distribution granulométrique des sédiments et matières en suspension de cours d'eau - Rapport AQUAREF 2021 - 25 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. INTRODUCTION.....	7
2. DESCRIPTION DES TESTS REALISES EN LABORATOIRE.....	8
2.1 Description de l'appareil de mesure et des résultats obtenus.....	8
2.2 Choix des types d'échantillons	9
2.3 Choix des méthodologies	10
3. INFLUENCE DES ETAPES CLES ET PARAMETRES A FIXER SUR LES DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES.....	11
3.1 Durée de conservation des échantillons après prélèvement	11
3.2 Effet de la dispersion des particules et de la désagrégation des floccs	14
3.2.1 Effet de la dispersion par les ultrasons	15
3.2.2 Effet de la destruction de la matière organique	17
3.3 Choix du modèle optique.....	19
3.4 effet du sous-échantillonnage sur la répétabilité des analyses	20
3.4.1 Homogénéisation et sous-échantillonnage des échantillons liquides et solides	20
3.4.2 Dilution des échantillons liquides et solides	21
4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	22

Liste des annexes :

Annexe 1 : Distributions granulométriques des particules mesurées sans ou avec ultrasons (US) et au cours du temps (0, 18, 30 et 90 jours) pour les échantillons d'eaux collectés manuellement sur le Rhône à Andancette (AND-MAN) et Jons (JON-MAN), Saône à Lyon (SAO-MAN), l'Isère à Beaumont-Montoux (ISE-MAN) et le Gier à Givors (GIE-MAN).

RESUME

La mesure de la distribution granulométrique est un paramètre essentiel à la caractérisation des sédiments et des matières en suspension. Les recommandations techniques pour les analyses granulométriques font très souvent référence à la norme ISO 13320. Mais de nombreuses recommandations au niveau de la procédure opérationnelle sont sujettes à l'expertise de l'opérateur et des aspects clés de l'analyse ne sont pas ou insuffisamment détaillés dans cette norme. En se basant sur des tests en laboratoire à partir d'échantillons d'eau et de matières en suspension (MES) collectés dans le Rhône et ses affluents, cette étude a permis de proposer des recommandations pour améliorer la qualité des mesures granulométriques dans les sédiments et les MES de cours d'eau.

Ces essais ont montré que les échantillons peuvent être conservés jusqu'à 3 mois (à $\pm 4^{\circ}\text{C}$ et à l'obscurité) avant analyse, pour autant que l'échantillon n'ait pas une teneur trop élevée en matière organique ($< 10\%$ de carbone organique particulaire). Les échantillons se conservent mieux s'ils sont solides ou pâteux (MES collectés par centrifugation ou pièges à particules) plutôt que liquides (eaux brutes de rivières).

Il est pertinent de réaliser une double analyse sur un même sous-échantillon, sans puis avec application d'ultrasons (les ultrasons permettent la désagrégation des floccs et agrégats). L'analyse sans ultrasons permet de mesurer la distribution granulométrique effective qui est proche de celle que l'on a dans le cours d'eau. Ces données sont adaptées pour des études sur le transport des particules. L'analyse avec ultrason permet de mesurer la distribution granulométrique absolue qui représente la taille des grains élémentaires. Ces données sont particulièrement adaptées dans le cas d'études sur la réactivité des particules. En cas d'échantillons riches en matière organique ($> 10\%$ de carbone organique particulaire), les ultrasons ne sont pas suffisant pour désagréger les floccs et agrégats. Il est alors nécessaire de détruire la matière organique par ajout de peroxyde d'hydrogène.

Plusieurs recommandations sont émises sur le sous-échantillonnage des particules avant analyse pour les échantillons liquides (prélèvement d'un volume adéquat d'eau) et les échantillons solides humides qui peuvent être pâteux et légèrement fluides (homogénéisation puis prélèvement à l'aide d'une spatule ou d'une pipette). En cas d'obscurité trop forte ($> 30\%$), il est possible de diluer les échantillons directement à l'aide du système de mesure (par vidange partielle et ajout d'eau). Le sous-échantillonnage étant une des étapes les plus critiques du protocole d'analyse, il est recommandé de répéter les analyses sur des sous-échantillons différents plutôt que de répéter les analyses sur un même sous-échantillon.

Nous conseillons de réaliser les mesures pour tous les échantillons avec le modèle de Fraunhofer qui est plus simple à utiliser que le modèle de Mie. Il sera toujours possible de traiter les données avec le modèle de Mie ultérieurement si nécessaire.

Enfin, en cas d'échantillons très sableux, une analyse complémentaire par tamisage pour les plus grosses fractions ($> 300\text{-}400\ \mu\text{m}$) est préconisée. Il serait intéressant de mener des investigations supplémentaires sur l'influence des sables sur la qualité des mesures granulométriques.

Mots clés (thématique et géographique) :

Granulomètre laser, distribution granulométrique, matières en suspension, conservation, ultrasons, modèle optique, matière organique, sous-échantillonnage.

TECHNICAL RECOMMENDATIONS FOR THE MEASUREMENT OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION IN SEDIMENTS AND SUSPENDED PARTICULATE MATTERS

M. Masson, L. Richard, A. Gruat

ABSTRACT

The measurement of particle size distribution is an essential parameter for the characterization of sediments and suspended particulate matter (SPM). Technical recommendations for particle size analysis very often refer to the ISO 13320 standard. However, many of these recommendations are subject to the expertise of the operator and key aspects of the analysis are not detailed or missing. Based on laboratory tests using SPM samples collected in the Rhône River and its tributaries, this study provides recommendations for improving the quality of particle size measurements in sediments and SPM.

These tests showed that samples can be stored for up to 3 months (at $\pm 4^{\circ}\text{C}$ and in the dark) before analysis, as long as the sample is not too rich in organic matter (<10% particulate organic carbon). Samples are better preserved if they are solid or pasty (SPM collected by centrifugation or particle traps) rather than liquid (raw river water).

It is relevant to perform a double analysis on the same sub-sample, without and then with the application of ultrasound (the ultrasound allowing the disaggregation of flocs and aggregates). The analysis without ultrasound allows to measure the effective particle size distribution which is close to the one we have in the stream. These data are useful for studies on particle transport. Ultrasound analysis provides the absolute particle size distribution that represents the size of the elementary grains. These data are particularly adapted for studies on particle reactivity. In case of samples with high in organic matter concentrations (> 10% of particulate organic carbon), ultrasound is not sufficient to disaggregate the flocs and aggregates. It is then required to remove the organic matter by adding hydrogen peroxide.

Several recommendations are made on the sub-sampling of particles before analysis for liquid samples (taking an adequate volume of water) and wet solid samples that may be pasty and slightly fluid (homogenization and then sampling with a spatula or pipette). If obscuration is too high (>30%), it can be diluted directly with the measuring system (by partial emptying then adding water). As subsampling is one of the most critical steps in the analysis protocol, it is recommended to repeat the analyses on different subsamples rather than repeating the analyses on the same subsample.

We advise to perform the measurements for all samples with the optical Fraunhofer model, which is easier to use than the Mie model. It will always be possible to process the data with the Mie model later if needed.

Finally, in case of sandy samples, a complementary analysis by sieving for the largest fractions (>300-400 μm) is recommended. It would be interesting to investigate further the influence of sand on the quality of the particle size measurements.

Key words (thematic and geographical area):

Laser diffraction granulometry, particle size distribution, suspended particulate matter, storage time, ultrasound, optical model, organic matter, sample preparation.

1. INTRODUCTION

La mesure de la distribution granulométrique est un paramètre essentiel à la caractérisation des sédiments et des matières en suspension (MES). C'est un des paramètres à suivre dans les guides techniques Aquaref pour les opérations d'échantillonnage et d'analyse des sédiments (Coquery et al., 2017). La granulométrie d'un échantillon peut affecter les concentrations en contaminants qui sont connus pour avoir une plus forte affinité pour les particules les plus fines due à leur plus grande surface spécifique (Olsen et al., 1982 ; Duinker et al., 1986 ; Pierard et al., 1992). Ainsi, Yari et al. (2019) suggèrent d'interpréter les données de surveillance des sédiments en prenant en compte une correction granulométrique (par exemple la proportion de fraction inférieure à 63 μm). Des relations entre la distribution granulométrique et certains métaux (e.g. Al, Fe) sont aussi généralement utilisées pour normaliser les concentrations en contaminants par ces éléments normalisateurs.

Il existe de nombreuses techniques d'analyse de distribution granulométrique comme le tamisage sec ou humide, la sédimentation, le compteur Coulter, l'analyse d'image et la diffraction laser. Chaque technique couvre une gamme de tailles de particules qui lui est propre (Figure 1). La granulométrie par diffraction laser couvre une large gamme de diamètres de particules allant d'une dizaine de nanomètres à un peu plus d'un millimètre. Elle est bien adaptée pour mesurer la taille des particules des argiles, limons et sables qui composent les échantillons de sédiments ou de matières en suspension. Cette technique est de plus en plus utilisée, car elle permet de fournir des distributions granulométriques à haute définition (généralement plus de 50 classes de tailles de particules), avec un temps d'analyse plus réduit que d'autres techniques et une apparente facilité de mise en place.

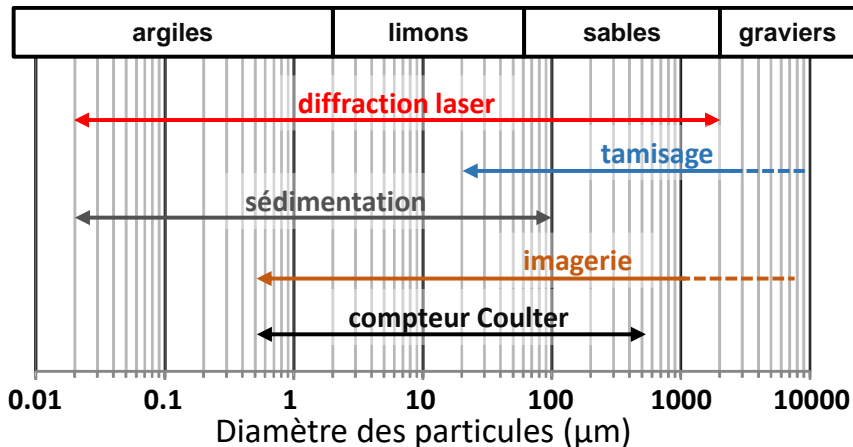


Figure 1 : Gammes de tailles de particules mesurables avec différentes techniques granulométriques (adapté de Delanghe et al., 2016).

Les recommandations techniques pour les analyses granulométriques font très souvent référence à la norme ISO 13320 (AFNOR, 2009a). Cette norme décrit en détail le principe de la diffraction laser et le fonctionnement général des granulomètres lasers. Si des recommandations au niveau de la procédure opérationnelle sont décrites dans cette norme, elles sont souvent sujettes à l'expertise de l'analyste. En effet, les différentes étapes de l'analyse (préparation de l'échantillon, dispersion, application des modèles optique) sont passées en revue avec des indications sur certains paramètres influençant la mesure (e.g. possibilité d'utilisation des ultrasons, importance du choix du modèle optique Mie ou Fraunhofer) mais aucune procédure précise n'est finalement donnée. Concernant la durée de conservation des échantillons avant analyse, les

recommandations sont très variables : de 1 mois (à 1-5°C) pour de sédiments et de MES (norme NF EN ISO 5667-15, AFNOR, 2009b), à 6 mois (à 4°C) pour des sols (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2010).

Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de définir une procédure claire pour l'analyse granulométrique par diffraction laser des échantillons de sédiments et de MES afin de s'assurer au mieux de la cohérence des résultats produits dans des laboratoires différents. Pour chaque étape clé de l'analyse granulométrique par diffraction laser, des tests ont été réalisés en laboratoire afin de montrer leur influence sur les distributions granulométriques mesurées. Ces étapes clés concernent : i) la préparation des échantillons avant analyse (sous-échantillonnage), ii) la dispersion des particules par ultrasons et/ou par destruction de la matière organique avant la mesure, et iii) le choix du modèle optique. La durée de conservation des échantillons a aussi été testée. Les résultats de ces tests ont permis de clarifier le choix de ces paramètres opérationnels afin d'optimiser la qualité et la reproductibilité des analyses.

Ainsi, le chapitre 2 présente le principe et le fonctionnement du granulomètre laser, le choix des échantillons utilisés dans cette étude et les étapes clés et paramètres testés. Les protocoles expérimentaux mis en place sont décrits dans le chapitre 3, avant la présentation synthétique des résultats et leur interprétation. Le chapitre 4 résume les préconisations élaborées pour assurer la comparabilité des données.

2. DESCRIPTION DES TESTS REALISES EN LABORATOIRE

2.1 DESCRIPTION DE L'APPAREIL DE MESURE ET DES RESULTATS OBTENUS

Le granulomètre utilisé dans cette étude est le modèle 1190L de la marque Cilas qui est utilisé en voie liquide (Figure 2). Cet appareil permet de mesurer la distribution granulométrique des particules d'un échantillon sous la forme de distributions volumiques composées de 100 classes de tailles de particules allant de 0,04 à 2500 µm. Pour cela, cette technique se base sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule: chaque particule diffracte la lumière issue du laser selon un angle qui est fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, est plus l'angle de diffraction est important.

Le granulomètre est muni d'une cuve de 450 mL où sont introduits manuellement les échantillons solides (particules plus ou moins humides) ou liquide (comme des eaux de rivières). Après ajout d'eau minéralisée dans la cuve jusqu'à un niveau défini, un système d'agitation (vitesse réglable entre 250 et 450 tpm) permet d'homogénéiser les particules dans la cuve. 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'obscurité (fraction de lumière atténuée lorsque l'échantillon est introduit) ou de la transmission (inverse de l'obscurité). Une concentration trop faible de particules ne permet pas de produire un signal de bonne qualité (rapport signal sur bruit trop faible). En revanche, une quantité importante de particules favorise le phénomène de diffractions multiples et introduit un biais analytique. La norme ISO 13320-1 (2009) préconise d'atteindre une obscurité entre 5 % et 25 % et aussi de se référer à la documentation du constructeur.

Des ultrasons (38 kHz, 20 à 50 W) peuvent être appliqués au niveau de la cuve pour dissocier les agrégats. Une pompe péristaltique permet de faire circuler l'échantillon en circuit fermé au travers d'une cellule de mesure en quartz. L'analyse se fait par l'intermédiaire de deux lasers (longueurs d'onde : 635 et 830 nm) et de 71 capteurs mesurant l'intensité du signal reçu à différents angles de diffraction. L'image de diffraction obtenue (mesure d'intensité en fonction de l'angle de diffraction) doit être traitée à l'aide d'un modèle optique et d'une procédure mathématique adaptée pour être transformée en distribution granulométrique.

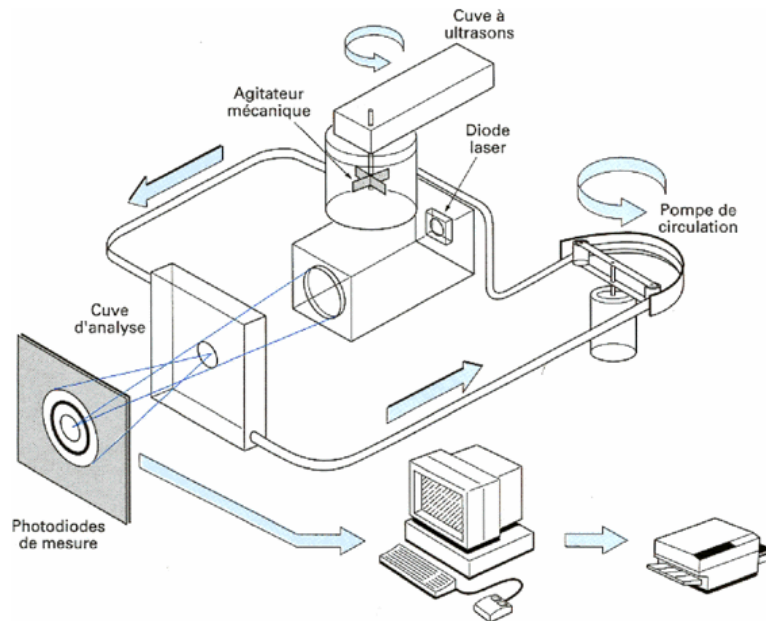


Figure 2 : Schéma synoptique du fonctionnement du granulomètre Cilas 1190L (Cilas, 2011).

Ainsi, le logiciel de pilotage de l'appareil converti le signal mesuré en distribution granulométrique à partir des paramètres sélectionnés pour le traitement des données, et en particulier le type de modèle optique choisi (modèle de Fraunhofer ou de Mie), l'indice de réfraction du milieu et des particules (dans le cas du modèle de Mie), et la forme des particules (considérée sphérique par défaut). Le logiciel permet de récupérer les distributions granulométriques exprimées en fraction volumique sous forme de courbe cumulée ou d'histogramme (Figure 3). Les diamètres caractéristiques aux centiles préalablement sélectionnés (par exemple le grain médian d50, ou les déciles d10 et d90) sont aussi extraits des courbes cumulées.

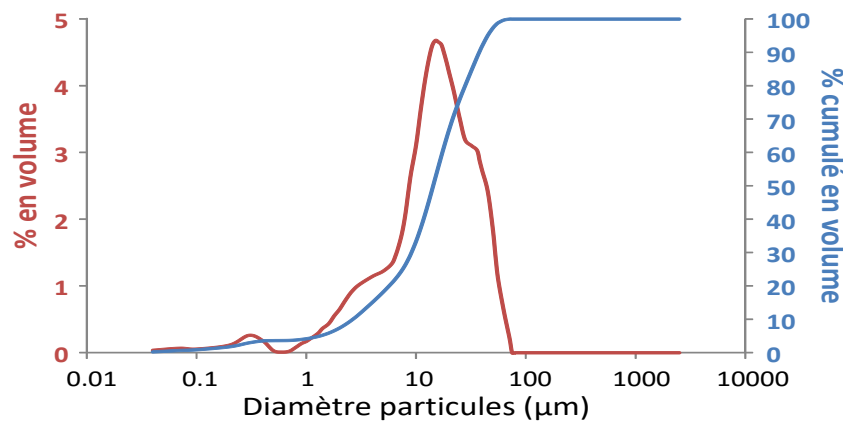


Figure 3 : Exemple de distribution granulométrique sous forme cumulée (courbe en bleu) et d'histogramme (courbe en rouge) obtenue avec le granulomètre Cilas 1190.

2.2 CHOIX DES TYPES D'ÉCHANTILLONS

En fonction des méthodes d'échantillonnage des sédiments et des MES, les échantillons à analyser peuvent être de natures différentes. Ceci peut avoir d'importantes conséquences sur leur sous-échantillonnage pour la mesure granulométrique. Pour les sédiments de surface ou les échantillons de carottes sédimentaires, les échantillons sont humides, généralement tamisés à

2 mm et introduits dans un flacon adapté. Ainsi, en fonction de la teneur en eau croissante, ces échantillons peuvent être considérés comme solides humides à pâteux. Pour les MES des cours d'eau, il existe différentes méthodes de prélèvements. Ainsi, pour les prélèvements manuels ou par préleveurs automatiques, l'échantillon final est un flacon rempli avec de l'eau brute du cours d'eau. La quantité de MES présente dans le flacon dépend directement de la concentration en MES dans le cours d'eau au moment du prélèvement. Pour les prélèvements réalisés à l'aide d'un piège à particules (PAP) ou collectés par centrifugation à flux continu, les échantillons de MES récupérés sont humides et collectés dans un flacon adapté. Ils ressemblent ainsi aux échantillons de sédiments et peuvent être solides humides à pâteux en fonction de la teneur en eau. Dans certains cas, la présence importante d'eau (par exemple par ajout d'eau lors de l'étape de rinçage des éléments de prélèvement) conduit à avoir un échantillon fluide très fortement chargé en particules.

Afin de vérifier l'influence des protocoles sur ces différents types d'échantillons, les tests ont été réalisés sur :

- des eaux brutes de rivières collectées manuellement dans des flacons : Rhône à Jons (JON-MAN), Rhône à Andancette (AND-MAN), Gier à Givors (GIE-MAN), Isère à Beaumont-Montoux (ISE-MAN) et Saône à Lyon (SAO-MAN) ;
- des MES collectées par piège à particules (échantillons solides humides à pâteux) sur différentes rivières : Gier à Givors (GIE-PAP), Rhône à Andancette (AND-PAP), Saône à Lyon (SAO-PAP), Isère à Beaumont-Montoux (ISE-PAP) et l'Ardières à Pizay (ARD-PAP) ;
- des MES collectées par centrifugation (échantillons pâteux à fluide) dans le Rhône à Jons (JON-CFI).

Ces échantillons sont conservés au frais (± 4 °C) et à l'obscurité avant analyse. Les MES du Gier à Givors sont riches en matière organique avec des concentrations en carbone organique particulaire (COP) généralement supérieures à 10 %. Les MES de l'Isère à Beaumont-Montoux contiennent généralement une fraction sableuse > 100 μm non négligeable.

Ces différents échantillonnages ont été réalisés grâce au support technique du réseau de suivi des MES de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (<http://www.graie.org/osr>) et du site Ardieres-Morcille (<https://saam.inrae.fr/fr/accueil>), deux observatoires de la Zone Atelier du Bassin du Rhône (ZABR). Les stations où les échantillons ont été prélevés sont détaillées sur le site BDOH (Thollet et al., 2021).

2.3 CHOIX DES METHODOLOGIES

A partir i) des différents types d'échantillons et de leur méthode d'échantillonnage, ii) des paramètres et étapes d'analyses pouvant affecter la mesure, et iii) des paramètres de traitement du signal pouvant affecter le résultat final, une liste d'étapes clés et de paramètres à fixer pour l'analyse et le retraitement du signal mesuré a été définie. Chaque élément de cette liste a été testé pour vérifier son influence sur la distribution granulométrique finale :

- la durée de conservation des échantillons à ± 4 °C (de 0 à 300 jours) ;
- l'utilisation des ultrasons ou non pour la dispersion des agrégats ;
- la destruction ou non de la matière organique de l'échantillon ;
- le modèle optique utilisé (Fraunhofer ou de Mie) ;
- la méthode de sous-échantillonnage, en particulier pour les échantillons pâteux à liquide (utilisation d'une spatule ou d'une pipette), et la possibilité de diluer les échantillons introduits dans le granulomètre.

L'influence d'autres paramètres n'a pas été testée : la vitesse d'agitation dans la cuve a été fixée de façon optimale pour éviter la formation d'un vortex dans la cuve (problème de piégeage des sables) ou la formation d'ondulations à la surface de l'eau (problème de débordement) ; la géométrie des particules a été fixée comme sphérique.

3. INFLUENCE DES ETAPES CLES ET PARAMETRES A FIXER SUR LES DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES

3.1 DUREE DE CONSERVATION DES ECHANTILLONS APRES PRELEVEMENT

Il existe des granulomètres laser submersibles permettant de mesurer les distributions granulométriques des particules directement dans le cours d'eau. D'autres systèmes permettent une mesure en ligne sur le terrain avec un système de pompage de l'eau de rivière vers le granulomètre. Cependant, la majorité des analyses de granulométrie sont réalisées avec des appareils de laboratoire. C'est par exemple le cas pour les analyses réalisées dans le cadre de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (Masson et al., 2018 ; Gruat et al., 2020). Or, il est souvent difficile de réaliser les analyses dès le retour des échantillons au laboratoire et les recommandations de conservation des échantillons pour la granulométrie sont variées, de 1 mois (à 1-5°C) pour des sédiments (norme NF EN ISO 5667-15, 2009) à 6 mois (à 4°C) pour des sols (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2010). Nous avons décidé de tester la durée de conservation sur des échantillons de MES prélevés par piège à particules et des échantillons liquides (prélèvements manuels d'eau) pour des durées de conservation allant de 7 jours à 300 jours.

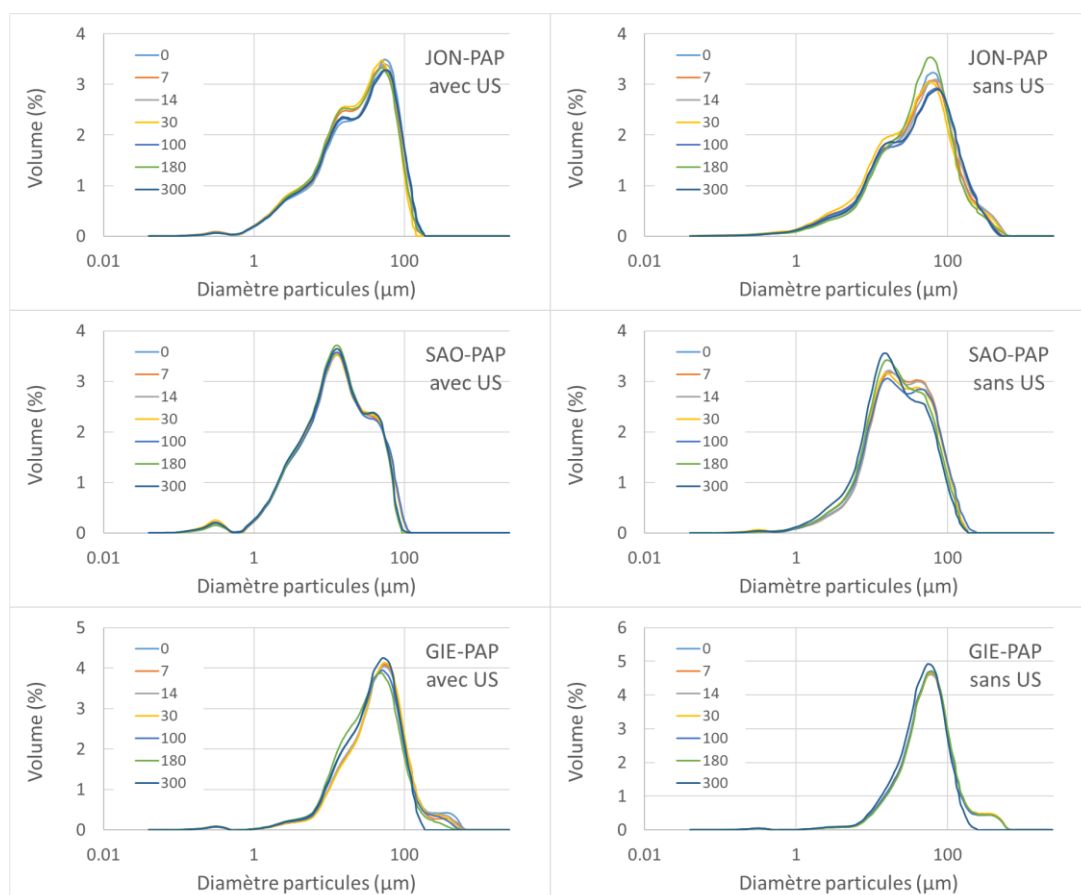


Figure 3 : Distribution granulométrique moyenne (n=3), avec utilisation ou non d'ultrasons (US), des échantillons de MES prélevés par PAP sur le Rhône à Jons (JON-PAP), sur la Saône à Lyon (SAO-PAP) et sur le

Gier à Givors (GIE-PAP) et analysés 7, 14, 30, 100, 180, 300 jours après la première analyse (T0) réalisée dès le retour de l'échantillon au laboratoire (i.e. moins de 24 h après l'échantillonnage).

Des échantillons de MES prélevés par PAP (JON-PAP, SAO-PAP et GIE-PAP) ont été analysés dès retour au laboratoire (T0, 24 h maximum après l'échantillonnage), puis conservés à $\pm 4^{\circ}\text{C}$ à l'abri de la lumière dans des flacons de 40 mL. Des analyses ont été régulièrement réalisées après 7, 14, 30, 100, 180 et 300 jours. Les sous-échantillonnages ont été réalisés sur le même flacon à l'aide d'une spatule en inox après avoir homogénéisé l'échantillon en le remuant avec la spatule. Chaque analyse a été réalisée en triplicat, et les moyennes des distributions granulométriques des trois analyses sont reportées sur la Figure 3.

Les distributions granulométriques de chaque échantillon, avec ou sans application d'ultrasons, ont globalement la même allure au cours du temps de conservation, excepté pour le jour 300 de l'échantillon du Gier (avec et sans ultrasons) pour lequel une perte des particules les plus grossières (entre 200 et 600 μm) est observée. Afin de mieux se rendre compte des variations de distributions granulométriques au cours du temps, trois indicateurs ont été calculés :

- Le taux de variation du grain médian d50 par rapport à la valeur mesurée à T0 ;
- Le taux de variation du décile d90 (valeur qui reflète bien la variation sur la mesure des particules grossières) par rapport à la valeur mesurée à T0. Une valeur positive est interprétée comme une distribution plus grossière et une valeur négative est interprétée comme une perte des particules les plus grossières ;
- L'erreur quadratique moyenne (RMSE) qui est calculée comme la racine carrée de la moyenne arithmétique des carrés des écarts mesurés pour chaque classe granulométrique entre la courbe de référence à T0 et la courbe au temps t. Plus cette valeur est grande et plus l'écart entre les distributions est important.

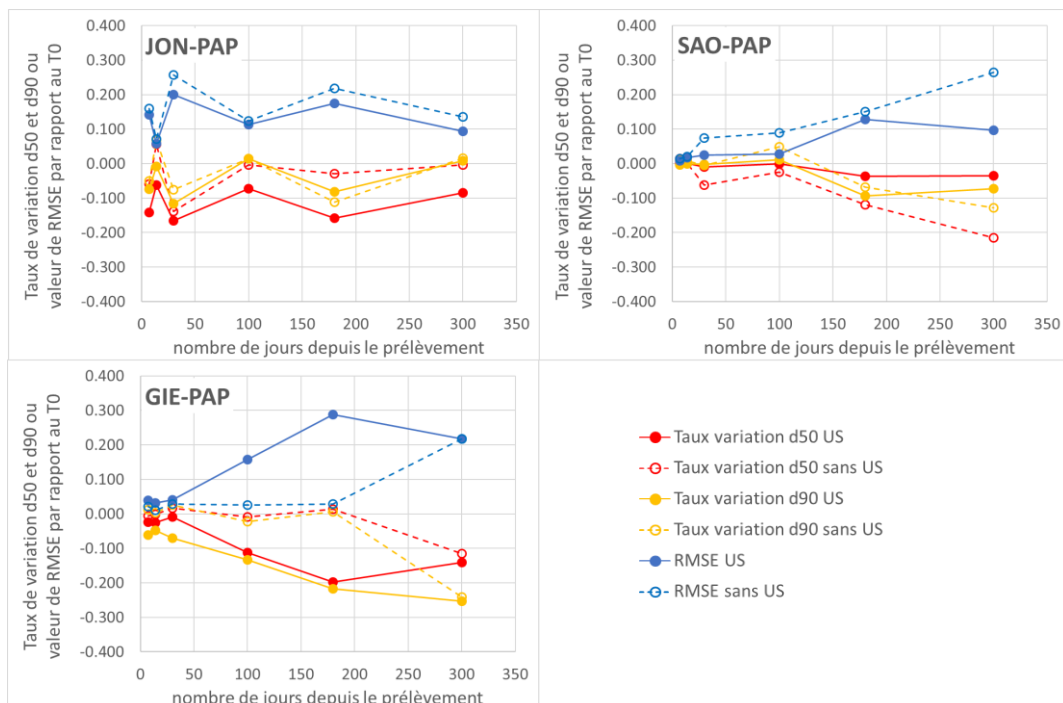


Figure 4 : Evolution des taux de variation des valeurs de d50 et d90 (par rapport au T0) et de l'erreur quadratique moyenne (RMSE par rapport au T0) en fonction du nombre de jours après le prélèvement, pour des échantillons de MES prélevés par piège à particules (PAP) sur le Rhône à Jons (JON-PAP), sur la Saône à Lyon (SAO-PAP) et sur le Gier à Givors (GIE-PAP).

L'observation des trois indicateurs (taux de variation de d50 et d90 et RMSE) suggère que les variations de distribution granulométrique restent limitées pour les échantillons JON-PAP et SAO-PAP avec des taux de variations des d50 et d90 compris entre -17 % et +7 % (excepté pour le d50 de l'échantillon de Saône sans ultrasons à 300 jours avec -22 %) et des valeurs de RMSE généralement inférieures à 0,2 (excepté pour 3 mesures sans ultrasons pour JON-PAP aux jours 30 et 180, et pour SAO-PAP au jour 300) et toutes inférieures à 0,3 (Figure 4). Pour l'échantillon du Rhône à Jons, les variations semblent aléatoires dans le temps, alors que pour l'échantillon de la Saône, il semble que les différences par rapport à l'échantillon T0 augmentent au-delà de 100 jours de conservation. Pour l'échantillon du Gier, les taux de variations de d50 et d90 restent compris entre -14 % et +3 % jusqu'au jour 100, *i.e.* dans les mêmes gammes que pour les deux autres échantillons. Ces valeurs dépassent ensuite -20 % dans le cas des mesures avec ultrasons après 100 jours de conservation. De même, les valeurs de RMSE restent inférieures à 0,2 jusqu'au jour 100 et dépassent 0,2 (mais sans dépasser 0,3) pour une conservation plus longue. Cette particularité pourrait être due à la matière organique présente en grande quantité dans l'échantillon du Gier (COP = 14 %). Malgré une conservation à 4°C, il se pourrait que la matière organique particulaire puisse se dégrader au cours du temps dans ce type d'échantillon riche en COP. L'application d'ultrasons sur des échantillons pour lesquels cette dégradation est plus importante (au-delà de 100 jours) pourrait désagréger les gros agrégats maintenus par un effet cohésif de la matière organique (Cf. chapitre 3.2.1). De plus, l'allure de la distribution granulométrique de l'échantillon du Gier est différente de celle des deux autres échantillons (Rhône à Jons et Saône) par la présence d'un petit épaulement entre 150 et 600 μm (Figure 3). Cet effet de la matière organique sera étudié plus en détail dans le chapitre 3.2.2.

D'autres tests de conservation ont été réalisés sur des échantillons d'eau prélevés manuellement dans les cours d'eau dans des flacons de 500 mL. Pour chaque site (JON-MAN, AND-MAN, GIE-MAN, ISE-MAN et SAO-MAN), 4 bouteilles ont été prélevées. Un flacon est utilisé pour réaliser la première analyse dans les 24 h après échantillonnage (T0). Les autres flacons sont ensuite stockés à 4°C à l'obscurité pour réaliser des analyses après 18, 30 et 90 jours de stockage. Les distributions granulométriques sont présentées en annexe 1. Les indicateurs de variation d50 et d90 et les valeurs de RMSE ont été calculés comme précédemment (Tableau 1).

Tableau 1 : Taux de variation des valeurs de d50 et d90 (par rapport au T0) et de l'erreur quadratique moyenne (RMSE par rapport au T0) en fonction du nombre de jours après le prélèvement d'échantillons d'eau. Pour les taux de variations de d50 et d90, les valeurs en rouge et bleu indiquent respectivement des taux de variations supérieurs à +0,2 et inférieurs à -0,2. Les valeurs de RMSE en rouge indiquent des valeurs supérieures à 0,3 et pour lesquelles les distributions granulométriques peuvent être considérées comme différentes de celle mesurée au temps T0.

	nombre jours	d50		d90		RMSE	
		US	sans US	US	sans US	US	sans US
JON-MAN (Rhône)	18	-0.17	0.16	-0.07	0.00	0.236	0.223
	30	-0.16	0.07	-0.05	-0.04	0.173	0.207
	90	-0.07	-0.06	-0.05	-0.26	0.156	0.432
AND-MAN (Rhône)	18	0.01	-0.05	0.01	-0.07	0.049	0.134
	30	0.01	0.02	-0.03	0.27	0.079	0.253
	90	0.07	0.05	0.07	-0.04	0.106	0.156
SAO-MAN (Saône)	18	-0.16	0.15	-0.22	0.02	0.362	0.237
	30	-0.13	-0.07	-0.09	-0.11	0.206	0.208
	90	-0.14	0.03	-0.12	-0.11	0.226	0.228
ISE-MAN (Isère)	18	-0.43	-0.04	-0.49	-0.08	0.684	0.182
	30	-0.42	-0.01	-0.50	-0.11	0.665	0.220
	90	-0.28	-0.02	-0.32	-0.03	0.373	0.139
GIE-MAN (Gier)	18	0.44	0.26	0.35	0.18	0.503	0.341
	30	0.43	0.49	0.47	0.59	0.503	0.556
	90	0.23	0.02	0.07	-0.07	0.382	0.110

Pour les échantillons d'eau prélevés sur le Rhône et la Saône (AND-MAN, JON-MAN et SAO-MAN), la quasi-totalité des taux de variations de d50 et d90 est comprise entre -0,2 et 0,2 avec des valeurs de RMSE inférieures à 0,3, que ce soit pour des analyses avec ou sans ultrasons. Pour ces échantillons liquides, la conservation jusqu'à 90 jours ne semble donc pas influencer les distributions granulométriques mesurées. Par contre pour l'échantillon du Gier (GIER-MAN), les résultats montrent une réelle différence des distributions granulométriques dès 18 jours en comparaison à la mesure réalisée à T0, avec une augmentation des valeurs de d50 et d90. La nature des particules dans le Gier, généralement très riches en matière organique, semble limiter la conservation des échantillons d'eau. Pour l'échantillon prélevé dans l'Isère (ISE-MAN), seules les valeurs de d50 et d90 des mesures avec ultrasons sont différentes des valeurs de référence à T0. Pour ces MES qui sont pauvres en matière organique mais généralement plus sableuses, les échantillons évoluent rapidement dès 18 jours si on applique des ultrasons lors de la mesure.

3.2 EFFET DE LA DISPERSION DES PARTICULES ET DE LA DESAGREGATION DES FLOCS

Il est quelquefois recommandé de détruire la matière organique particulaire des échantillons si sa teneur dépasse 5 % afin d'améliorer la qualité des mesures granulométriques (e.g. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2015). Cependant, aucune référence à ce protocole n'est faite dans la norme ISO 13320 (AFNOR, 2009a). Il est connu que la matière organique joue un rôle important dans la structuration des flocs de rivières (Phillips et Walling, 2005). Ainsi, deux types de taille de particules sont décrites dans la littérature : la taille agrégée ou effective qui a un rôle important sur les processus physiques de transport et de sédimentation ; et la taille dispersée ou absolue, qui représente la taille des grains élémentaires

et caractérise bien la nature des particules et qui a un rôle important sur la réactivité des particules (Slattery et Burt, 1997). Phillips et Walling (2005) évoquent le fait qu'une modification de la granulométrie des particules peut se produire une fois l'échantillon d'eau prélevé à cause de processus de floculation dans le flacon de prélèvement. Dans cette étude, nous avons testé l'effet des ultrasons et de la destruction de la matière organique sur les distributions granulométriques mesurées.

3.2.1 EFFET DE LA DISPERSION PAR LES ULTRASONS

La norme ISO 13320 (AFNOR, 2009a) indique que l'agitation et l'application d'ultrasons peuvent être utilisés pour favoriser la dispersion des particules dans l'eau. Nous n'avons pas testé spécifiquement l'influence de l'agitation dans cette étude. Cependant, pour la configuration de l'appareil utilisé dans cette étude, une agitation trop forte (450 tpm) engendre un vortex dans la chambre d'agitation qui peut bloquer les grains de sable les plus gros. Ceux-ci ne seront donc pas analysés et il en résulte une sous-estimation des particules de sable de taille supérieure 300-400 µm. En revanche, une agitation trop faible (250 tpm) engendre la formation de vaguelettes à la surface de l'eau dans la chambre d'agitation qui conduit à un débordement de l'échantillon. La vitesse d'agitation dans la cuve est donc un paramètre important à bien régler pour avoir une répétabilité optimale lors des mesures (350 tpm pour l'appareil utilisé dans cette étude, indépendamment du type d'échantillon).

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 (phénomène de désagrégation). Il est calculé à partir des valeurs de d50 obtenues sans ultrasons ($d50_{\text{eff}}$) et avec ultrasons ($d50_{\text{abs}}$) :

$$DA = (d50_{\text{eff}} - d50_{\text{abs}}) / d50_{\text{abs}}$$

Le DA est égal à 0 si aucun effet sur le grain médian d50 n'est observé sans et avec l'application d'ultrasons ; la valeur de DA augmente d'autant plus que les distributions sont déplacées vers les petits diamètres en utilisant les ultrasons.

Des mesures de granulométrie de MES sans ultrasons puis avec ultrasons sur le même sous-échantillon sont systématiquement réalisées dans le cadre des programmes d'actions de l'Observatoire des sédiments du Rhône. Pour les MES prélevées par piège à particules et centrifugation sur le Rhône à Jons, le Gier à Givors, la Saône à Lyon et l'Isère à Beaumont-Montoux, cette comparaison montre que l'application d'ultrasons engendre une diminution de la contribution des particules de diamètre > 40 µm au profit des particules de diamètre < 40 µm (Figure 5). Ce phénomène est plus important pour les MES prélevées sur le Gier qui présentent une contribution des particules > 100 µm et des valeurs de d50 plus élevées que les MES prélevées sur la Saône et le Rhône. A l'inverse, peu de différences sans et avec ultrasons sont observées pour les échantillons de l'Isère.

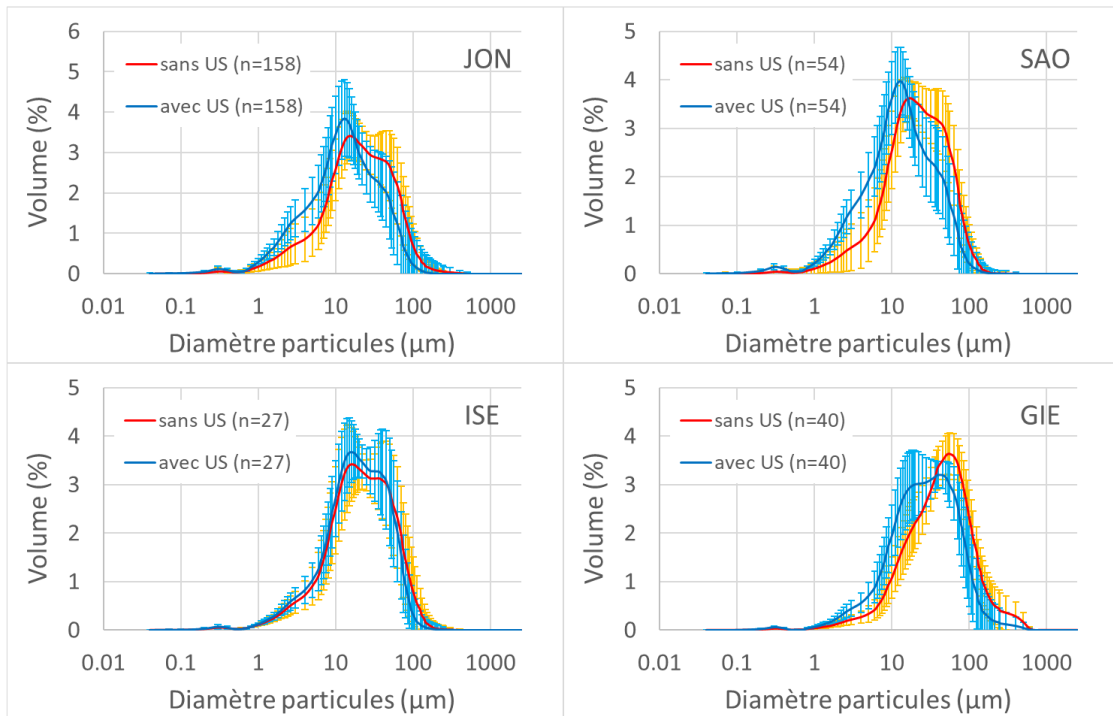


Figure 5 : Moyenne et écart-type (pour chaque classe de taille de particules mesurée) des distributions granulométriques, mesurées sans utilisation d'ultrasons (sans US) puis avec ultrasons (avec US), des échantillons de MES prélevés sur le Gier à Givors, l'Isère à Beaumont-Monteux, le Rhône à Jons et sur la Saône à Lyon (prélèvements par piège à particules dans le cadre de l'OSR ; n = nombre d'échantillons de MES analysés).

Ces résultats sont confirmés par les valeurs de DA qui varient de 0 (pas de différence avec ou sans ultrasons) jusqu'à 2,7 (Figure 6). Pour l'Isère, et quel que soit la valeur de d50 mesurée sans ultrasons (grain médian effectif), les valeurs de DA sont comprises entre 0,08 et 0,65. Ces valeurs peuvent être beaucoup plus importantes sur les trois autres rivières : pour le Rhône entre 0,01 et 2,73 ; pour la Saône entre 0,30 et 2,12 ; et pour le Gier entre 0,27 et 1,50. Une légère tendance à l'augmentation du DA avec le grain médian effectif est observée (principalement pour la Saône). Ceci peut être expliqué par une désagrégation des floccs ou des agrégats de particules de plus grandes tailles. Plus le nombre de ces floccs et agrégats est élevé et plus l'effet des ultrasons sur la distribution granulométrique est visible.

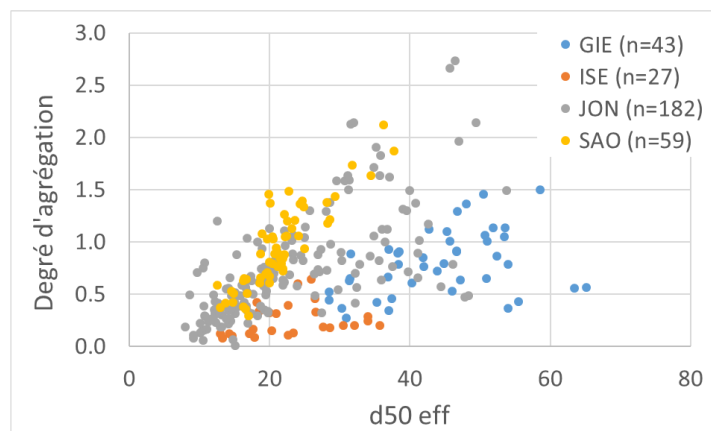


Figure 6 : Degré d'agrégation (DA) des particules des échantillons de MES collectées sur le Gier, le Rhône (Jons), l'Isère et la Saône (dans le cadre de l'OSR) en fonction du grain médian mesuré sans ultrasons (d50 effectif).

Au regard de ces résultats, nous recommandons de réaliser une analyse sans ultrasons puis une analyse avec ultrasons sur un même sous-échantillon. La première analyse donne la distribution granulométrique effective avec conservation des floccs et agrégats. Cependant, cette distribution n'est pas forcément représentative de celle de la rivière étant donné que les conditions physiques induisant les phénomènes de floculation et d'agrégation sont différents entre la rivière et l'échantillon, comme l'indiquent Phillips et Walling (2005). La deuxième analyse (avec ultrasons) donne accès à la distribution granulométrique absolue. L'application des ultrasons permet la désagrégation des floccs et agrégats présents dans l'échantillon. Ces résultats permettent de comparer les distributions granulométriques d'échantillons de MES dans les mêmes conditions, i.e. indépendamment des processus post-prélèvement dans le flacon de prélèvement.

Dans cette étude, les ultrasons sont appliqués avec une puissance de 25W (50 % du maximum) et une fréquence de 38 kHz, avant la mesure pendant 30 s, et pendant la mesure qui dure environ une minute. Chaque granulomètre laser a son propre système d'ultrasons et on peut se demander si la quantité d'ultrasons appliquée est suffisante pour bien désagréger les floccs et agrégats. Des analyses successives sur le même échantillon avec une accumulation des doses d'ultrasons comme indiqué précédemment, montrent que les distributions granulométriques, ici représentées par le grain médian d50, se stabilisent au bout de 3 mesures selon la nature des échantillons (Figure 7a). Pour l'échantillon du Rhône (JON), une légère diminution du d50 est encore observée au bout de la 30^{ème} analyse. Ainsi, il est recommandé de tester la durée d'application des ultrasons et/ou la puissance pour les adapter au type d'échantillon afin de s'assurer que la dose d'ultrasons permette une désagrégation optimale des floccs et agrégats. Mais ces variations de d50 en fonction des doses d'ultrasons sont tout de même à relativiser : même si la stabilisation n'est pas atteinte pour l'échantillon JON, les distributions granulométriques entre la 1^{ère} analyse et la 30^{ème} analyse (variation de d50 de 85 %) sont très proches (Figure 7b).

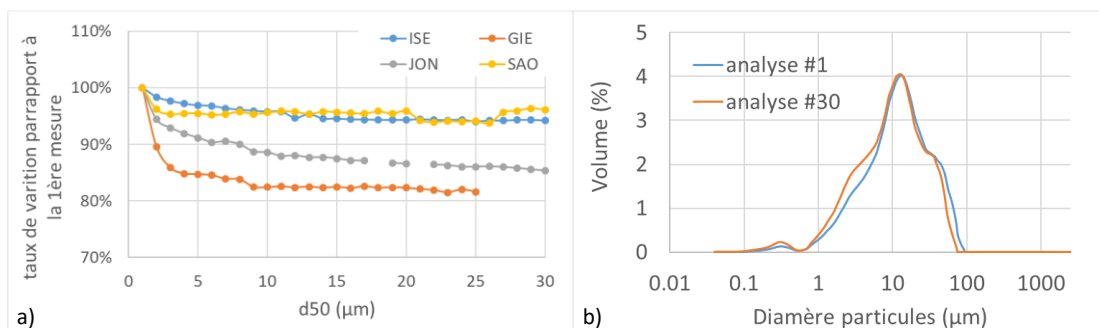


Figure 7 : a) Evolution du grain médian d50 mesuré lors d'analyse successive sur le même échantillon (MES de l'Isère, du Gier, de la Saône et du Rhône) exprimée sous forme de taux de variation par rapport à la première mesure ; b) Distributions granulométriques mesurées sur la 1^{ère} et 30^{ème} analyse effectuées sur l'échantillon de MES prélevé dans le Rhône à Jons (JON).

3.2.2 EFFET DE LA DESTRUCTION DE LA MATIERE ORGANIQUE

Un protocole classique de minéralisation/destruction de la matière organique a été mis en place sur des échantillons prélevés par piège à particules sur 4 stations : GIE-PAP, JON-PAP, ISE-PAP et SAO-PAP. L'échantillon GIE-PAP contient des teneurs en matière organique importante avec une concentration en COP de 14 %. Pour les trois autres échantillons (JON-PAP, ISE-PAP et SAO-PAP), les concentrations en COP étaient respectivement de 1,9 %, 1,6 % et 3,9 %. Le protocole de destruction de la matière organique appliqué dans cette étude est similaire à de nombreux protocoles (e.g. Juvigné, 1982 ; Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2015). Il consiste à ajouter des volumes successifs de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 35 %) à 1 à 2 g de particules séchées à l'étuve au préalable et introduites dans un tube en polypropylène ouvert

de 50 mL. Le premier ajout de peroxyde d'hydrogène est de 20 mL, les suivants de quelques mL. Entre chaque ajout, l'échantillon est chauffé à 60°C et régulièrement agité. Une fois la réaction totale (plus de dégagement gazeux lors de l'ajout de peroxyde d'hydrogène), le niveau est complété à 50 mL avec de l'eau déionisée, et les particules sont remises en suspension à l'aide d'un vortex afin de bien les laver. L'échantillon est ensuite centrifugé 7 min à 300 tpm. Le surnageant est retiré et les particules sont lavées de nouveau avec 50 mL d'eau déionisée (4 à 5 lavages sont réalisés). Les particules sont finalement séchées à l'étuve avant d'être analysées au granulomètre laser. Pour chacun des 4 échantillons, 3 aliquotes ont été prélevées et traitées comme indiqué ci-dessus (triplicat de minéralisation).

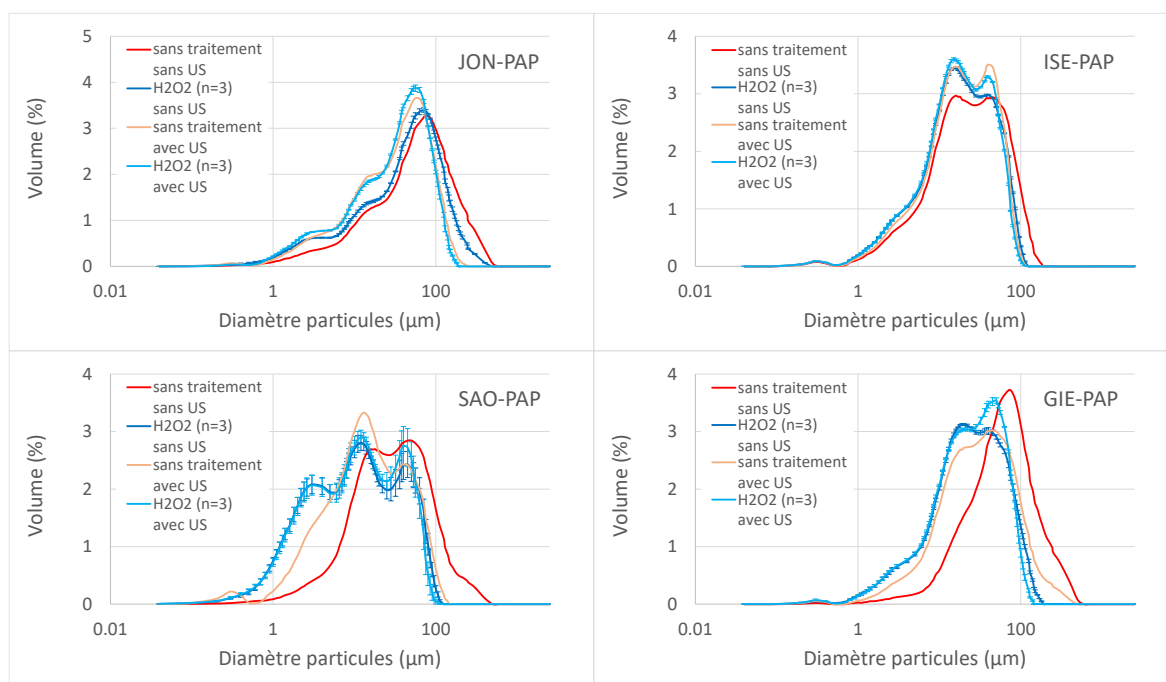


Figure 8 : Distribution granulométrique, avec utilisation ou non d'ultrasons (US), des échantillons de MES prélevés par piège à particules (PAP) sur le Gier à Givors (GIE-PAP), l'Isère à Beaumont-Montoux (ISE-PAP), le Rhône à Jons (JON-PAP) et sur la Saône à Lyon (SAO-PAP) sans traitement de destruction de la matière organique et avec un traitement chimique au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 ; triplicat de minéralisation).

Pour les échantillons JON-PAP et ISE-PAP caractérisés par des concentrations en COP inférieures à 2 %, et analysés avec ultrasons, aucune différence de distribution granulométrique n'est observée entre les échantillons sans traitement et ceux par peroxyde d'hydrogène (Figure 8). Sans application d'ultrasons, la distribution granulométrique de ces deux échantillons est plus fine avec le traitement par peroxyde d'hydrogène que sans traitement. Pour l'échantillon SAO-PAP caractérisé par une concentration en COP proche de 4 %, une légère différence est observée entre les échantillons non traités et ceux traités par peroxyde d'hydrogène (granulométrie plus fine) dans le cas des analyses avec ultrasons. Cette différence est beaucoup plus marquée dans le cas d'analyses sans ultrasons. Enfin, dans le cas de l'échantillon GIE-PAP riche en matière organique (COP = 14 %), de fortes différences entre échantillons non traités et échantillons traités au peroxyde d'hydrogène sont observées pour les analyses réalisées avec et sans application d'ultrasons. De plus, pour chaque échantillon traité au peroxyde d'hydrogène (excepté JON-PAP), la distribution granulométrique mesurée avec ultrasons est très proche de celle mesurée sans ultrasons.

Ces résultats suggèrent que la matière organique contenue dans les particules influence les distributions granulométriques en créant des floccs de taille comprise entre 100 et 500 µm environ. La minéralisation de cette matière organique par ajout de peroxyde d'hydrogène est

efficace et détruit ces floccs, ce qui contribue à la perte des classes supérieures à 100 μm au profit de populations de particules de tailles comprises entre 2 et 10 μm et entre 10 et 20 μm (Figure 8). Les ultrasons ont un effet sur la désagrégation de ces floccs organiques, mais leur effet n'est pas aussi important que l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans les deux échantillons SAO-PAP et surtout GIE-PAP, le plus riche en carbone organique.

3.3 CHOIX DU MODELE OPTIQUE

La norme ISO 13320 (AFNOR, 2009a) préconise d'utiliser le modèle optique de Mie quand l'échantillon contient des particules de diamètre < 50 μm et le modèle de Fraunhofer pour les échantillons plus grossiers. Etant donné que les distributions granulométriques des MES et des sédiments de rivière englobent cette limite de 50 μm (typiquement du micromètre avec la présence d'argiles jusqu'à une centaine de micromètres avec la présence de sables très fins), il n'est pas évident de préférer un modèle optique plutôt que l'autre. Le modèle de Mie impose d'indiquer les indices de réfraction réel et imaginaire¹ du matériau dans le milieu. Comme les MES sont constituées de plusieurs minéraux différents, il est difficile de définir un indice de réfraction fiable pour l'ensemble d'un échantillon donné. Des comparaisons de traitement des données avec un modèle de Mie et de Fraunhofer ont été réalisées sur quelques échantillons de MES de l'Isère, du Gier et du Rhône à Jons (Figure 9). Pour le modèle de Mie, 3 valeurs d'indice de réfraction ont été testés en prenant la même valeur pour la partie imaginaire ($k_p = 0,1$) et 3 valeurs pour la partie réelle : $n_p = 1,46$ ou $1,54$ pour le quartz et $n_p = 1,68$ pour le carbonate de calcium (AFNOR, 2009a) ont été testés. De légères différences sont observées pour les échantillons de l'Isère et un des deux échantillons du Gier, pour lesquels l'utilisation du modèle de Mie fait apparaître un seul pic entre 10 et 100 μm , alors que le modèle de Fraunhofer fait apparaître deux pics sur cette gamme de taille. Quelques différences sont observées autour de 1 μm pour différents indices de réfraction avec le modèle de Mie (apparition d'un pic étalé pour l'indice de réfraction le plus faible).

Devant la difficulté à choisir un indice de réfraction unique pour un échantillon aussi hétérogène que des MES de rivière, et vu le faible impact sur les distributions granulométriques, il semble raisonnable d'utiliser le modèle optique de Fraunhofer pour tous les échantillons. De plus, les logiciels de traitement des données associés aux granulomètre laser permettent généralement de réaliser un traitement ultérieur des données acquises avec un autre modèle.

¹ Un indice de réfraction est un nombre complexe avec une partie réelle (appelée indice de réfraction) intervenant dans les lois de Snell-Descartes et une partie imaginaire (appelée coefficient d'absorption ou coefficient d'extinction) indiquant la force de la perte d'absorption à la longueur d'onde du laser.

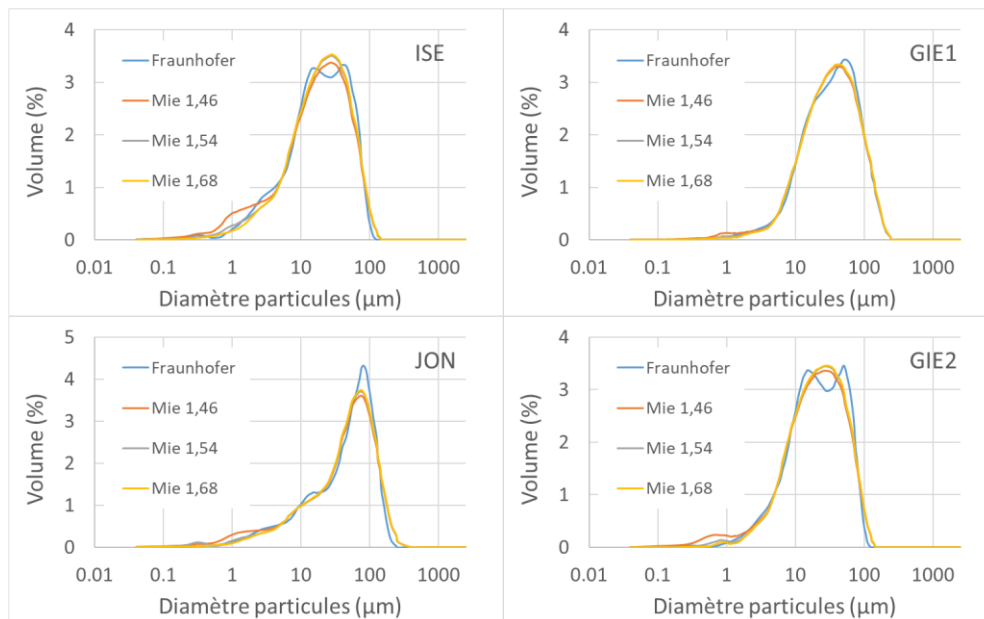


Figure 9 : Comparaison des distributions granulométriques obtenues sur des MES (Rhône à Jons, Isère, Gier) à partir du modèle optique de Mie pour différents indices de réfraction (1,46 ; 1,54 et 1,68 pour la partie réelle et 0,1 pour la partie imaginaire) et du modèle optique de Fraunhofer.

3.4 EFFET DU SOUS-ECHANTILLONNAGE SUR LA REPETABILITE DES ANALYSES

3.4.1 HOMOGENEISATION ET SOUS-ECHANTILLONNAGE DES ECHANTILLONS LIQUIDES ET SOLIDES

Le sous-échantillonnage peut avoir une répercussion importante sur le résultat final. En particulier, quand les échantillons contiennent des particules sableuses (typiquement au-dessus de 200-300 µm), il devient difficile de bien homogénéiser les échantillons, car les sables sédimentent très vite et restent au fond du flacon.

Pour les échantillons liquides, il est recommandé de prélever l'eau de la rivière avec un flacon de volume équivalent au volume de la cuve du granulomètre (typiquement 100 à 1000 mL suivant les granulomètres ; Lepage et al., 2019). Lors de l'analyse, la totalité de l'échantillon est introduit dans la cuve. Il est bien entendu important de bien rincer le flacon avec un peu d'eau déionisée pour récupérer la totalité des particules et en particulier les sables qui ont tendance à sédimer au fond du flacon.

Pour les échantillons solides et humides, plus l'échantillon contient de l'eau et devient pâteux voire fluide, plus il est difficile de prélever un sous-échantillon représentatif car les particules les plus grosses ont tendance à sédimer très rapidement. Les mesures ont tendance à être moins répétables que pour des échantillons secs. Dans le cas des échantillons pâteux voire légèrement fluide, il est possible de mélanger et de sous-échantillonner les particules à l'aide d'une spatule ou d'une petite pipette en plastique. Un test a été réalisé pour vérifier l'influence de ces deux types de sous-échantillonnage sur un échantillon relativement fluide dont les particules sédimentent très rapidement (quasi instantanément). Deux aliquotes d'un échantillon de MES ont été récupérées. Pour chacune des aliquotes, des sous-échantillonnages et des analyses successives ont été réalisés soit avec une spatule, soit avec une pipette, jusqu'à épuisement de l'échantillon. Si la technique de mélange et sous-échantillonnage mise en place engendre un tri granulométrique, alors les distributions granulométriques mesurées devraient évoluer au fur et à mesure des prélèvements. Les résultats obtenus (Figure 10) montrent que ces deux techniques de sous-échantillonnage d'échantillons solides pâteux voire fluide, à l'aide d'une spatule ou d'une pipette,

donnent des résultats similaires (sans ou avec utilisation des ultrasons). Aucun tri granulométrique n'est observé.

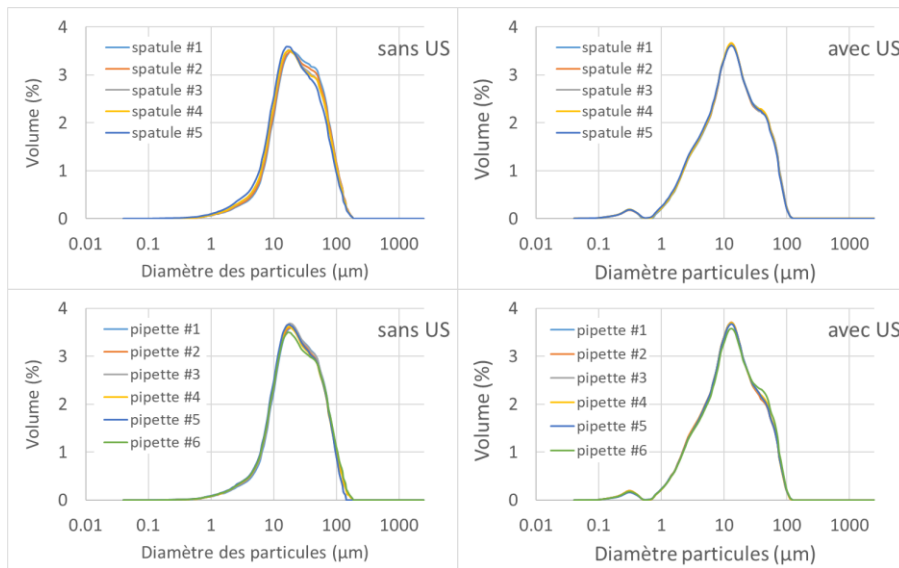


Figure 10 : Distributions granulométriques mesurées dans des échantillons de MES (Saône) de consistance pâteuse à humide sur des sous-échantillonnages successifs à l'aide d'une spatule ou d'une pipette.

Ce test a été réalisé sur un échantillon ne présentant pas de particules supérieures à 200 µm. Il serait intéressant de réaliser ces mêmes tests pour des échantillons comportant des sables en plus grande quantité avec des particules comprises entre 100 et 400 µm. A l'aide d'une méthodologie mise en place pour déterminer la part de la variabilité de l'analyse due à la répétabilité analytique, au sous-échantillonnage et à l'appareillage, et d'une analyse robuste de la variance (rANOVA), Delanghe et al. (2018) ont montré que la part de variabilité due à l'utilisation de différents appareils était prépondérante. La part de variabilité due à la répétabilité analytique était négligeable (< 7 %) indépendamment du type d'échantillon (fin ou grossier). Enfin la part du sous-échantillonnage était négligeable dans le cas de sédiment fins et augmentait pour des échantillons plus sableux. Ces résultats confirment qu'il est préférable de répéter les analyses sur des sous-échantillons différents et que les répétitions d'analyses sur un même sous-échantillon peuvent être limitées.

Enfin, il est reconnu que la présence de sables supérieurs à 300-400 µm (limite dépendante des types de granulomètres laser) peut poser des problèmes sur l'analyse : surestimation ou sous-estimation de ces fractions (Lepage et al., 2019). Des investigations supplémentaires concernant la qualité d'analyse de ces fractions > 400 µm sont à prévoir pour bien évaluer les limites de l'analyse de ces fractions particulières plus grossières. En cas de présence de ces fractions grossières, une solution consiste à mesurer la distribution granulométrique des fractions les plus grossières par tamisage (par exemple les fractions > 200 µm), puis de mesurer plus finement par diffraction laser, la distribution des particules des particules passant le tamis le plus fin utilisé. La distribution granulométrique de l'ensemble de l'échantillon devra combiner les résultats obtenus avec les deux techniques (Lepage et al., 2019, Dramais, 2020).

3.4.2 DILUTION DES ECHANTILLONS LIQUIDES ET SOLIDES

L'obscurité préconisée par la norme ISO 13320 (AFNOR, 2009a) est comprise entre 5 et 25 %. En cas d'obscurité trop élevée, il est possible de diluer les échantillons directement dans la cuve de mélange. Pour cela, l'appareil utilisé permet de réaliser une vidange avec les pompes de circulation en marche afin de vidanger une fraction de l'échantillon la plus homogène possible, puis de rajouter de l'eau déionisée dans la cuve. Des tests de dilution successive ont été réalisés

sur un même échantillon pour voir l'effet de l'obscurité et l'effet de la vidange sur les distributions granulométriques (Figure 11). Les résultats montrent que ces dilutions successives ne modifient pas les résultats (vidange homogène des particules), jusqu'à une limite basse d'obscurité (ici observée à 4 %) en-dessous de laquelle le faible nombre de particules engendre une sous-estimation des particules les plus grossières (supérieures à 40 µm) au profit des plus petites. Ces résultats montrent aussi que pour des obscurités comprises entre 5 % et 25 %, les résultats sont répétables.

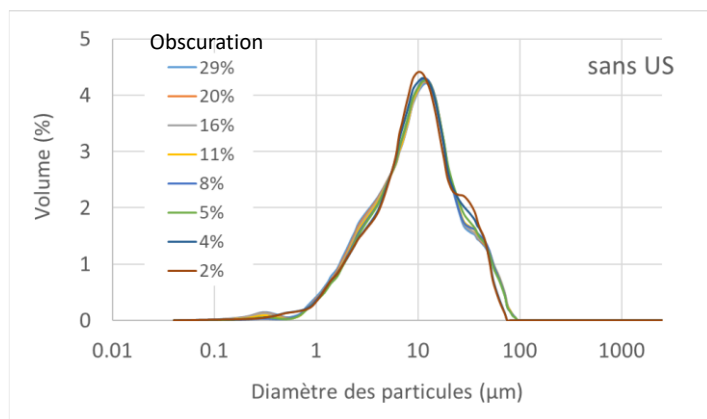


Figure 11 : Distributions granulométriques mesurées sans application d'ultrasons sur un échantillon de MES prélevé dans le Rhône à Jons pour des dilutions par vidange successives (diminution de l'obscurité de 29 % à 2 %).

Cette technique peut être utilisée pour les échantillons liquides concentrés en particules. Il est recommandé d'introduire la totalité de l'échantillon dans la cuve de mélange afin de ne pas engendrer un tri granulométrique. La dilution de l'échantillon par vidange permet ensuite d'atteindre la gamme d'obscurité préconisée.

En cas de mesures successives sur un même sous échantillon - sans puis avec application d'ultrasons-, l'obscurité peut augmenter avec les ultrasons (la désagrégation des floccs et agrégats a tendance à augmenter le nombre de particules et l'obscurité). Dans ce cas, si l'obscurité augmente trop et dépasse le niveau maximum préconisé (25 %), une dilution de l'échantillon par vidange permet de réaliser une analyse avec ultrasons sur le même sous-échantillon avec une obscurité optimale.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude basée sur des échantillons de MES de rivières collectées par piège à particules et centrifugation en continu (échantillons solides humides), et manuellement (échantillon liquide) a permis de tester l'impact d'étapes clés ou de paramètres propres à la mesure par diffraction laser sur les distributions granulométriques obtenues. De ces résultats, des recommandations de bonnes pratiques sont émises pour améliorer la fiabilité des données et leur bonne interprétation.

Les tests réalisés dans cette étude ont permis de montrer qu'il est possible de conserver un échantillon liquide ou solide et humide jusqu'à 3 mois sans impact important sur les distributions granulométriques, pour autant que cet échantillon ne soit pas trop concentré en matière organique (i.e. concentration en COP inférieure à 10 %). Les échantillons se conservent mieux s'ils sont solides humides (ex. MES, sédiments) que liquides (eaux brutes).

Avant analyse, il est important de définir quel type de distribution granulométrique est à mesurer, à savoir :

- la distribution effective des particules pour laquelle les agrégats et floccs ne sont pas désagrégés avant la mesure. Cette distribution est en principe la plus proche de celle que l'on pourrait mesurer in situ dans la rivière, mais des processus de floculation peuvent se produire dans les flacons de prélèvement, ce qui est susceptible de modifier la distribution granulométrique effective.
- la distribution absolue pour laquelle l'utilisation d'ultrasons et/ou l'application de méthodes de destruction de la matière organique sont appliquées afin de désagréger floccs et agrégats et mesurer la taille des particules élémentaires.

Notre étude montre que réaliser ces 2 types d'analyse donnent des informations complémentaires et intéressantes. Il est recommandé de réaliser une double analyse sur le même sous-échantillon : une analyse sans ultrasons, puis une analyse avec ultrasons. Les deux distributions granulométriques peuvent alors être bancarisées et les calculs de degré d'agrégation peuvent être réalisés.

L'hétérogénéité de la nature des particules rend bien souvent difficile le choix d'un indice de réfraction représentatif de l'échantillon nécessaire à l'utilisation du modèle optique de Mie. Vu les faibles différences obtenues entre les modèles de Mie et de Fraunhofer, nous recommandons d'acquérir les données en utilisant le modèle optique de Fraunhofer pour l'ensemble des échantillons. Il sera toujours possible de retraiter les données avec le modèle optique de Mie ultérieurement si nécessaire.

Pour désagréger les agrégats et floccs, les ultrasons est la méthode la plus facile à mettre en œuvre. Il est important de tester la puissance et durée des ultrasons à appliquer afin de s'assurer que la dose d'ultrasons appliquée est suffisante pour obtenir la distribution granulométrique absolue. Pour les échantillons dont la concentration en matière organique est importante (à partir de 5 % de COP), il est recommandé de minéraliser la matière organique, avant analyse, à l'aide de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

Le sous-échantillonnage est une partie critique du protocole d'analyse. Pour les échantillons liquides, il est préférable d'échantillonner l'eau de la rivière dans un flacon de volume équivalent au volume introduit dans la cuve du granulomètre afin d'éviter un tri granulométrique (les sables ont tendance à sédimenter rapidement). Pour les échantillons solides et pâteux voire fluide, il est nécessaire d'homogénéiser puis de sous-échantillonner les particules soit à l'aide d'une spatule, soit à l'aide d'une pipette ; dans ce cas, les analyses sont répétables. Lorsque c'est nécessaire pour respecter la gamme d'obturation préconisée, la dilution de l'échantillon directement dans le granulomètre par vidange et ajout d'eau déionisée est une technique fiable, le système de pompage du granulomètre assurant une homogénéisation performante.

La variabilité des résultats due à la mesure en elle-même est généralement bien plus faible que la variabilité due à l'étape de sous-échantillonnage. Ainsi, il est préférable de réaliser un triplicat en réalisant une mesure sur trois sous-échantillons, plutôt que de réaliser 3 analyses sur le même sous-échantillon.

Enfin, des investigations supplémentaires concernant la qualité des analyses par diffraction laser lorsque les échantillons contiennent des sables moyens ou grossiers (> 300-400 µm) sont à prévoir. Une solution pour analyser correctement ces échantillons consiste à réaliser une analyse granulométrique par tamisage sur les fractions les plus grossières puis de réaliser une mesure par diffraction sur les particules passant le tamis le plus fin utilisé.

Bibliographie

- AFNOR (2009a). ISO 13320 : Analyse granulométrique – Méthode par diffraction laser – Principes généraux. 51 p.
- AFNOR (2009b). NF EN ISO 5667 : Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 15 : Lignes directrices pour la conservation et le traitement des échantillons de boues et de sédiments. 28 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2015). Méthode d'analyse – Détermination de la granulométrie. 11 p.
- Cilas (2011) Analyseurs granulométriques – Manuel utilisateur. Troisième édition, version française, 114 p.
- Coquery M., Lionard E, Yari A. (2017). Opérations d'échantillonnage de sédiments en milieu continental (cours d'eau et plan d'eau) dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques – Edition 2017. Rapport AQUAREF, 22 p.
- Delanghe D., Lepage H., Masson M., Le Bescond C. (2018). Synthèse sur les techniques granulométriques - Méthodologie et inter-comparaison des analyses granulométriques. Rapport OSR4 2015-2017, 66 p.
- Dramais G. (2020). Observation et modélisation des flux de sable dans les grands cours d'eau. Mécanique des fluides. Thèse de doctorat de l'université de Lyon. 294 p.
- Duinker J.C. (1986). The role of small, low-density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North-Sea area). *Netherlands Journal of Sea Research* 20:229-238.
- Gruat A., Coquery M., Le Coz J., Thollet F., Lagouy M., Dabrin A., Masson M., et al. (2020). Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers (OSR5–année2020). Rapport de recherche ZABR, Lyon. 36 p.
- Juigné E. (1982). L'utilisation rationnelle de l'eau oxygénée pour la destruction de matières organiques en granulométrie. *Bulletin de la Société géographique de Liège*, 18:19-29.
- Lepage H., Masson M., Delanghe D., Le Bescond C. (2019). Grain size analyzers: results of an intercomparison study. *Springer Nature Applied Sciences* 1:1100.
- Masson M., Angot H., Le Bescond C., Launay M., Dabrin A., Miège C., Le Coz J., Coquery M. (2018). Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Science of the Total Environment* 637-638:538-549.
- Olsen C.R., Cutshall N.H., Larsen I.L. (1982). Pollutant particle associations and dynamics in coastal marine environments - a review. *Marine Chemistry* 11:501-533.
- Phillips J.M., Walling D.E. (2005). Intra-storm and seasonal variations in the effective particle size characteristics and effective particle density of fluvial suspended sediment in the Exe Basin, Devon, United Kingdom. Droppo I.G., Leppard G.G., Liss S.N., Milligan T.M. (eds), *Flocculation in Natural and Engineered Environmental Systems*. CRC Press Boca Raton, pp. 47-70.
- Pierard C., Budzinski H., Garrigues P. (1996). Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol* 30:2776-2783.
- Slattery M.C., Burt T.P. (1997). Particle size characteristics of suspended sediment in hillslope runoff and stream flow. *Earth Surface Processes and Landforms*, 22:705-719.
- Thollet F., Le Bescond C., Lagouy M., Gruat A., Grisot G., Le Coz J., Coquery M., Lepage H., Gairoard S., Gattacceca J.C., Ambrosi J.-P., Radakovitch O., Dur G., Richard L., Giner F., Eyrolle F., Angot H., Mourier D., Bonnefoy A., Dugué V., Launay M., Troudet L., Labille J., Kieffer L. (2021) Observatoire des Sédiments du Rhône, INRAE. <https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR>
- Yari A., Dabrin A., Coquery A. (2019). Méthodologie d'évaluation des tendances temporelles de contamination dans les sédiments et les matières en suspension des systèmes aquatiques continentaux. *Techniques Sciences Méthodes* 6:71-84.

ANNEXE 1 : Distributions granulométriques des particules mesurées sans ou avec ultrasons (US) et au cours du temps (0, 18, 30 et 90 jours) pour les échantillons d’eaux collectés manuellement sur le Rhône à Andancette (AND-MAN) et Jons (JON-MAN), Saône à Lyon (SAO-MAN), l’Isère à Beaumont-Monteux (ISE-MAN) et le Gier à Givors (GIE-MAN).

