

Diplôme d'Etudes Spécialisées en Gestion de l'Environnement

Etude de la contamination des aérosols et impacts
environnementaux autour d'une fonderie de plomb-zinc
dans la région de Douai, Nord de la France.

Travail de Fin d'Etudes présenté par
VERBRUGGHE François
En vue de l'obtention du grade académique de
Diplômé d'Etudes Spécialisées en Gestion de l'Environnement

Année Académique 2001-2002

Directrice : Prof. Dominique Weis
Codirecteurs : Pascal Flament et Karine Deboudt.

Remerciements

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes que je souhaite pleinement remercier. Ces remerciements s'adressent en priorité à ma directrice de TFE, le professeur Dominique Weis, pour m'avoir offert sa confiance et la possibilité de réaliser ce projet.

Je souhaite également remercier tout particulièrement mes co-directeurs, Karine Deboudt et Pascal Flament pour l'accueil chaleureux et le suivi qu'ils m'ont généreusement offert durant cette année académique.

Je ne pourrais oublier Matthias Franssens pour sa collaboration et son aide précieuse, ainsi que pour ses compétences dans l'élaboration des campagnes de prélèvement.

Merci également à Lucie Courcot pour son aide dans la prise en main du microscope électronique.

Ces remerciements s'adressent aussi à toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont participé aux campagnes de prélèvement.

Je voudrais encore remercier le professeur Alain Bernard pour les quelques références bibliographiques concernant la microscopie électronique.

Enfin, merci à Julien pour l'aide technique apporté à l'impression de ce travail.

Résumé

L'étude présentée dans ce document est portée sur la caractérisation des émissions polluantes d'une fonderie de plomb-zinc dans la région de Douai, Nord de la France. Le but était de distinguer les caractéristiques chimiques et granulométriques des retombées sèches provenant de l'usine considérée, ainsi que des aérosols situés à proximité. Une présentation générale du site est effectuée ainsi qu'un bref exposé sur la problématique engendrée par de telles émissions, et en particulier la toxicité de ce métal. La stratégie de prélèvement est également indiquée ainsi qu'une description détaillée du matériel utilisé et des méthodes employées. Les prélèvements ont été réalisés sur deux campagnes, l'une en été, l'autre en hiver. Particules en suspension et particules sédimentables ont été récoltées séparément. Les analyses granulométriques et chimiques ont été réalisées par microscopie électronique.

Les résultats granulométriques sont présentés dans une première discussion où sont illustrées leurs différentes distributions ainsi que des valeurs de certaines données statistiques comme la médiane et le mode. Les évolutions granulométriques entre chaque station de prélèvement n'indiquent pas de résultats probants. Les analyses chimiques montrent quant à elles une influence réelle de la fonderie sur les deux types de particules. Les deux campagnes offrent également des différences tant granulométriques que chimiques. D'autres études peuvent compléter les conclusions de ce travail notamment par une approche isotopique ainsi que par des mesures de concentration de métaux dans l'air.

Table des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Métaleurop – Le site de Noyelles-Godault. De ces cheminées s'échappent des fumées riches en plomb.

Figure I-2 : Métaleurop – Le site de Noyelles-Godault. Vue à partir du crassier scoriacé.

Figure I-3 : Extrait de la carte géologique de France, planchette XXV-5 Carvin. La croix bleue situe la position de la fonderie

Figure I-4 : Les aérosols troposphériques se distinguent par 3 distributions log-normales (figure d'après Renoux et Boulaud, 1998)

Figure I-5 : Caractéristiques de certains diamètres statistiques.

Chapitre II

Figure II-1 : Localisation des stations de prélèvement autour de la fonderie (au centre des cercles) pour la campagne d'été (stations précédées de « s ») et pour celle d'hiver (stations précédées de « w »). (Disposition élaborée par Franssens, 2002)

Figure II-2 : Dispositif des plaques de dépôt (plaque haute à 2 m, plaque basse à 0,5 m).

Figure II-3 : Système par filtration totale. L'embouchure est orientée vers le bas (à 2 m du sol) pour éviter la sédimentation de particules grossières sur la membrane perforée.

Figure II-4 : Disposition schématique des positions des différentes stations de prélèvement. (D'après Franssens, 2002)

Figure II-5 : Rose des vents élaborée à la Station de Lille-Lesquin d'après les données de Météo France pour la période 01/1976 – 12/1993 (d'après Franssens, 2002).

Chapitre III

Figure III-1 : Schéma du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage. D'après Goldstein et al. (1981)

Figure III-2 : Image prise en électrons rétro-diffusés d'une particule agglomérée (W-S5, plaque haute) contenant du plomb, du chlore et un peu de silicium et de calcium. On distingue clairement les endroits de la particule où se situe le plomb. Le filtre, dans le fond en gris foncé, est constitué de cellulose. Image prise au grossissement de 2500

Figure III-3 : Image prise en électrons secondaires de la même particule agglomérée (W-S5-Plaque haute) qu'en figure III-2. On distingue beaucoup mieux les détails des fibres du filtre et la forme de la particule. Aucune information chimique n'est donnée par cette photo. Image prise au grossissement de 2500.

Figure III-4 : Spectre d'analyse X. L'axe des abscisses représente l'énergie des raies caractéristiques (en KeV). Les raies de K, Si, Al et O sont présentes. Il s'agit probablement d'une particule d'orthose (KAlSi_3O_8).

Figure III-5 : Exemples de transitions électroniques possibles et les raies caractéristiques associées. D'après Lawes (1987).

Figure III-6 : Image prise en électrons secondaires de particules présentes sur une membrane en polycarbonate perforée (0,4 μm). La surface remarquablement plane se prête facilement à une analyse automatique par reconnaissance particulaire. (Grossissement de 4000)

Figure III-7 : Image prise en électrons secondaires d'une portion de filtre en cellulose utilisé sur les plaques de dépôts. La structure fibreuse de ces filtres limite le ré-envol des particules sédimentées mais elle rend leur recherche difficile.

Figure III-8 : Etapes de la « binarisation » des images du microscope électronique à balayage en vue d'une analyse automatique. L'image du haut est prise en électron secondaire et indique la

position et la forme des particules présentes sur la membrane. L'image du milieu est prise en électrons rétrodiffusés sur la même zone de la membrane. La figure du bas représente l'image après traitement numérique. Les tâches blanches représentent les particules. (Grossissement de 4000)

Chapitre IV

Figure IV-1 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S2 (campagne d'été). Cette station est située en amont de la fonderie étudiée

Figure IV-2 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S5 (campagne d'été). Cette station est située en aval de la fonderie étudiée, dans la direction des vents (et des fumées émises par l'usine en question).

Figure IV-3 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S7 (campagne d'été). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

Figure IV-4 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S8 (campagne d'été). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

Figure IV-5 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S5 (campagne d'été).

Figure IV-6 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S7 (campagne d'été)

Figure IV-7 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S2 (campagne d'hiver). Cette station est située en amont de la fonderie étudiée.

Figure IV-8 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S5 (campagne d'hiver). Cette station est située en aval de la fonderie étudiée, dans la direction des vents (et des fumées émises par l'usine en question).

Figure IV-9 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S7 (campagne d'hiver). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

Figure IV-10 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S8 (campagne d'hiver). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

Figure IV-11 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médians et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S5 (campagne d'hiver).

Figure IV-12 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S7 (campagne d'hiver).

Figure IV-13 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S2 (campagne d'été), située en amont de la fonderie.

Figure IV-14 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S4 (campagne d'été), plaque de dépôt la plus proche de la fonderie.

Figure IV-15 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S5 (campagne d'été).

Figure IV-16 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S6 (campagne d'été), station la plus en aval de cette étude sur plaque de dépôt.

Figure IV-17 : Evolution granulométrique des particules sédimentées en fonction des stations (et de la distance par rapport à l'usine). Rappelons que s-S2 est en amont de la fonderie, les autres en aval.

Figure IV-18 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S2 (campagne d'hiver), station en amont de l'usine.
Figure IV-19 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S4 (campagne d'hiver).
Figure IV-20 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S5 (campagne d'hiver).
Figure IV-21 : Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S6, la plus éloignée de l'usine (campagne d'hiver).
Figure IV-22 : Evolution granulométrique des particules sédimentées en fonction des stations (et de la distance par rapport à l'usine) pour les deux campagnes de prélèvement. Rappelons que les stations -S2 sont en amont de la fonderie, tandis que les autres sont positionnées en aval.

Chapitre V

Figure V-1 et V-2 : Les figures V-1 et V-2 illustrent une même zone dans laquelle sont présentes des particules arrêtées par les filtres à manche. A gauche, l'image est prise en électrons rétrodiffusés; à droite, l'image est prise en électrons secondaires. Ces particules sont essentiellement constituées de sulfures de plomb. Certaines d'entre-elles montrent une forme cubique typique de la galène, principal minerai de plomb (PbS). On peut remarquer l'effet de la topographie sur l'image en électrons rétrodiffusés.

Figure V-3 : Spectre X représentant la plupart des particules présentes sur les figures V-1 et V-2. Il s'agit vraisemblablement de sulfure de zinc et de plomb avec, ici, un peu de fer.

Figure V-4 : Spectre X représentant la plupart des particules présentes sur les figures V-5 et V-6. Il s'agit vraisemblablement de chlorure de plomb.

Figure V-5 : Image prise en électrons rétrodiffusés des particules arrêtées par filtres électrostatiques.

Figure V-6 : Image prise en électrons secondaires des mêmes particules arrêtées par filtres électrostatiques.

Figure V-7 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S2 : composition élémentaire (histogramme), abondance relative (secteur) et diamètres moyens (tableau) des clusters.

Figure V-8 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S5, leur abondance et leurs diamètres médians.

Figure V-9 : Le zinc est associé quasi-systématiquement au sodium et au soufre.

Figure V-10 : Le plomb semble aucunement associé à d'autres éléments.

Figure V-11 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S7.

Figure V-12 : Chimie des particules de plomb dans s-S7

Figure V-13 : Chimie des particules de zinc dans s-S7

Figure V-14 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S8

Figure V-15 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon w-S2

Figure V-16 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillons w-S5.

Figure V-17 : Composition chimique des particules de plomb

Figure V-18 : Composition chimique des particules de zinc

Figure V-19 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon w-S7

Figure V-20 : Composition chimique des particules de plomb dans l'échantillon w-S7

Figure V-21 : Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon w-S8

Figure V-22 : Position des stations par rapport à la raffinerie de Plomb-zinc

Figure V-23 : Spectres d'analyse X de différents types de particules silicatées trouvées sur les filtres en cellulose. De gauche à droite et de haut en bas, citons un feldspath potassique, du quartz, un plagioclase, une argile (glauconie ?)

Figure V-24 : Spectre d'analyse X caractéristique de certaines particules retrouvées sur les plaques de dépôts. Le spectre d'analyse X effectué sur la platine du microscope électronique montre (à part la présence de fer) un spectre identique laissant penser à une contamination des échantillons par cette platine.

Figure V-25 : Composition des particules de plomb sur s-S4

Figure V-26 : Composition des particules de zinc sur s- S4

Figure V-27 : Chimie des particules de plomb dans l'échantillon s-S5

Figure V-28 : Chimie des particules de plomb sur s- S6

Figure V-29 : Chimie des particules de zinc sur s- S6

Figure V-30 : Composition des particules de plomb sur w-S4

Figure V-31 : Composition des particules de zinc sur w-S4

Figure V-32 : Chimie des particules de plomb sur w-S5

Figure V-33 : Chimie des particules de zinc sur w-S5

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I - INTRODUCTION	3
I.1 PRÉSENTATION DU PROBLÈME	3
I.1.1 <i>Contexte géographique et géologique</i>	4
I.1.2 <i>La raffinerie : source de pollution</i>	4
I.1.2.a <i>Conséquences environnementales</i>	7
I.1.2.b <i>Actions environnementales et restauration</i>	8
I.2 INTRODUCTION AUX AÉROSOLS	9
I.2.1 <i>Définition et description</i>	9
I.2.2 <i>Dimension statistique des aérosols</i>	12
I.3 TOXICOLOGIE DU PLOMB	13
I.3.1 <i>Sources d'exposition</i>	13
I.3.2 <i>accumulation et métabolisme du plomb dans le corps humain.</i>	14
I.3.3 <i>Cibles principalement à risques</i>	15
I.3.4 <i>Toxicité et Symptômes humains</i>	16
I.3.5 <i>Traitements</i>	17
I.3.6 <i>Plomb dans l'environnement</i>	17
I.3.7 <i>Normes</i>	17
I.3.8 <i>Etudes sur la raffinerie concernée.</i>	18
CHAPITRE II - CAMPAGNES DE PRELEVEMENT ET ACTIVITES DE LABORATOIRE	19
II.1 LABORATOIRES IMPLIQUÉS.	19
II.2 CAMPAGNES DE PRÉLÈVEMENT	20
II.2.1 <i>Matériel de prélèvement</i>	21
II.2.2 <i>Description des campagnes</i>	24
II.2.3 <i>Conditions météorologiques</i>	26
CHAPITRE III - MATERIELS ET METHODES	28
III.1 INTRODUCTION	28
III.1.1 <i>Appareillage</i>	28
III.1.2 <i>Résultats</i>	29
III.2 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE	29
III.2.1 <i>Imagerie</i>	29
III.2.1.a <i>Grossissement</i>	30
III.2.1.b <i>Type d'électrons et imagerie</i>	30
III.2.2 <i>Rayons X et spectrométrie EDS</i>	34
III.2.2.a <i>Analyse qualitative</i>	36
III.2.2.b <i>Analyse quantitative.</i>	37
III.3 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	38
III.4 ANALYSES SUR LES FILTRES DE PRÉLÈVEMENT.	39
III.4.1 <i>Analyse automatique avec le logiciel Particle Scan</i>	41
III.4.2 <i>Analyse en mode manuel</i>	43
III.5 ANALYSE STATISTIQUE MULTIVARIABLE	44
III.5.1 <i>Analyse statistique par groupes hiérarchiques</i>	45
III.5.1.a <i>Calcul des distances</i>	45

III.5.1.b Distances et clustering.....	46
III.5.2 Normalisation des données	47
CHAPITRE IV - RESULTATS GRANULOMETRIQUES	48
IV.1 PARTICULES EN SUSPENSION : FILTRES TOTAUX.....	48
IV.1.1 Campagne d'été (25/07/2001).....	49
IV.1.2 Campagne d'hiver (08/03/2002)	53
IV.2 PARTICULES SÉDIMENTÉES : PLAQUES DE DÉPÔTS.	57
IV.2.1 Campagne d'été.....	57
IV.2.2 Campagne d'Hiver	61
IV.3 COMPARAISON GÉNÉRALE DES RÉSULTATS.....	64
CHAPITRE V - RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES	66
V.1 CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES ÉMISSIONS DELA FONDERIE	66
V.2 CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES AÉROSOLS.	69
V.2.1 Campagne d'été.....	69
V.2.2 Campagne d'hiver.....	85
V.3 ÉTUDE DES PLAQUES DE DÉPÔT ET CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES PARTICULES SÉDIMENTÉES.	97
V.3.1 Campagne d'été.....	98
V.3.1.a Station s-S2 (60 particules).....	98
V.3.1.b Station s-S4 (64 particules)	100
V.3.1.c Station s-S5 (45 particules).....	102
V.3.1.d Station s-S6 (66 particules)	103
V.3.1.e En conclusion pour la campagne d'été.....	105
V.3.2 Campagne d'hiver.....	106
V.3.2.a Station w-S2 (64 particules)	106
V.3.2.b Station w-S4 (63 particules).....	107
V.3.2.c Station w-S5 (70 particules)	108
V.3.2.d Station w-S8 (72 particules).....	109
V.3.3 Résultat synthétique des analyses sur plaques de dépôt.....	110
V.4 SYNTHÈSE GÉNÉRALE.....	111
CHAPITRE VI - CONCLUSION	113
BIBLIOGRAPHIE	116
ANNEXES.....	119

Chapitre I

Introduction

Chapitre I - INTRODUCTION

Bien des documents ont été écrits sur les aérosols et autant sur les nuisances générées par les métaux lourds et notamment le plomb. L'étude proposée ici n'a pas pour objet d'approfondir ces deux sujets. Elle fait partie d'un vaste projet concernant les impacts environnementaux engendrés par une fonderie de plomb et de zinc. L'objet de ce travail est la caractérisation chimique et granulométrique des particules atmosphériques présentes dans le voisinage direct de l'entreprise afin d'estimer la contribution des émissions de la fonderie dans la charge et la retombée particulaire atmosphérique.

I.1 Présentation du problème

Le travail présenté ici s'effectue autour d'un groupe industriel franco-allemand connu sous le nom de METALEUROP. Le site est une fonderie de métaux non ferreux dont les activités remontent au siècle passé. Une autre industrie métallurgique de même nature (UMICOR) existe à proximité de la première (à environ 3,5 km – Leroyer et al., 2001 ; Perdrix et al., 2001). Les nuisances apportées par les activités de ces deux entreprises sont importantes mais elles n'ont été juridiquement reconnues qu'assez récemment (1993 dans le cas de Métaleurop).

La pollution est surtout caractérisée par des émissions de métaux lourds (zinc, cadmium mais surtout du plomb). Les sols autour de ces usines sont fortement contaminés et les risques pour la santé humaine (saturnisme, plombémie) sont importants.

Ce chapitre introductif va tenter de présenter très globalement l'entreprise METALEUROP et les actions qu'elle entreprend afin de corriger les méfaits liés à son activité. Une petite introduction aux propriétés des aérosols sera ensuite présentée pour amener dans les chapitres suivants une discussion mieux préparée. Une partie concernant la toxicologie du plomb démontrera l'importance du problème, notamment du point de vue de la santé humaine. Enfin, la description assez détaillée des deux campagnes de prélèvement sera exposée.

I.1.1 CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE ET GÉOLOGIQUE

Le site de Métaleurop (figure I-1 et I-2) est situé sur la commune de Noyelles-Godault, dans l'agglomération de Douai, dans la région du Nord-Pas de Calais (France). L'entreprise est située à plus de 90 km des côtes de sorte que les aérosols d'origines marines devraient –a priori- être limités. C'est une région limoneuse très fertile et fortement urbanisée. Le Nord-Pas de Calais est également très industrialisé, notamment dans des secteurs tels que la métallurgie et les anciens charbonnages.

Ces caractéristiques peuvent influencer le type d'aérosols atmosphériques présents dans les masses d'air survolant le site. Ceux-ci peuvent en effet être d'origine terrigène (on aura alors des silicates provenant des couches superficielles limoneuses) ou anthropogéniques (fumées industrielles, automobiles, urbaines). La forte population de cette région implique des problèmes de santé humaine liés à ces pollutions.

Dans tout l'Artois, les affleurements tertiaires sont abondants et ce de manière naturelle (buttes isolées, souvent boisées, constituées des sables d'Ostricourt, Delattre et al.,1973) ou artificielle (sablères, tuileries et autres excavations d'exploitation). Les sables tertiaires, relativement fins et riches en gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et en glauconie (argile verte d'origine marine), peuvent aussi contribuer à l'enrichissement des aérosols atmosphériques en certains minéraux pulvérulents (voir figure I-3). Cette remarque prendra son importance dans le chapitre consacré à l'interprétation des résultats.

I.1.2 LA RAFFINERIE : SOURCE DE POLLUTION

Le site de Noyelles-Godault est en activité depuis 1870. D'après Leroyer et al. (2001), les fonderies de métaux non-ferreux, comme c'est le cas ici, forment l'une des plus importantes sources de pollution au plomb. Les métaux lourds les plus abondamment émis sont le zinc, le cadmium mais surtout le plomb (d'après l'entreprise elle-même). Cependant, depuis 1975 les émissions de plomb ont diminué de 90 % grâce notamment à un changement de procédé industriel et également à l'apport de filtres pour les fumées. Les efforts de réduction de pollution par les particules ont conduit l'entreprise à émettre environ $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est bien en dessous des normes d'émissions autorisées $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Leroyer et al.,2001). Actuellement, l'entreprise entre parfaitement dans les normes européennes (Leroyer et al.,2001).



FIGURE I - 1

*Métaleurop – Le site de Noyelles-Godault.
De ces cheminées s'échappent des fumées riches en plomb.*



FIGURE I - 2

*Métaleurop – Site de Noyelles-Godault.
Vue à partir du crassier scoriacé.*

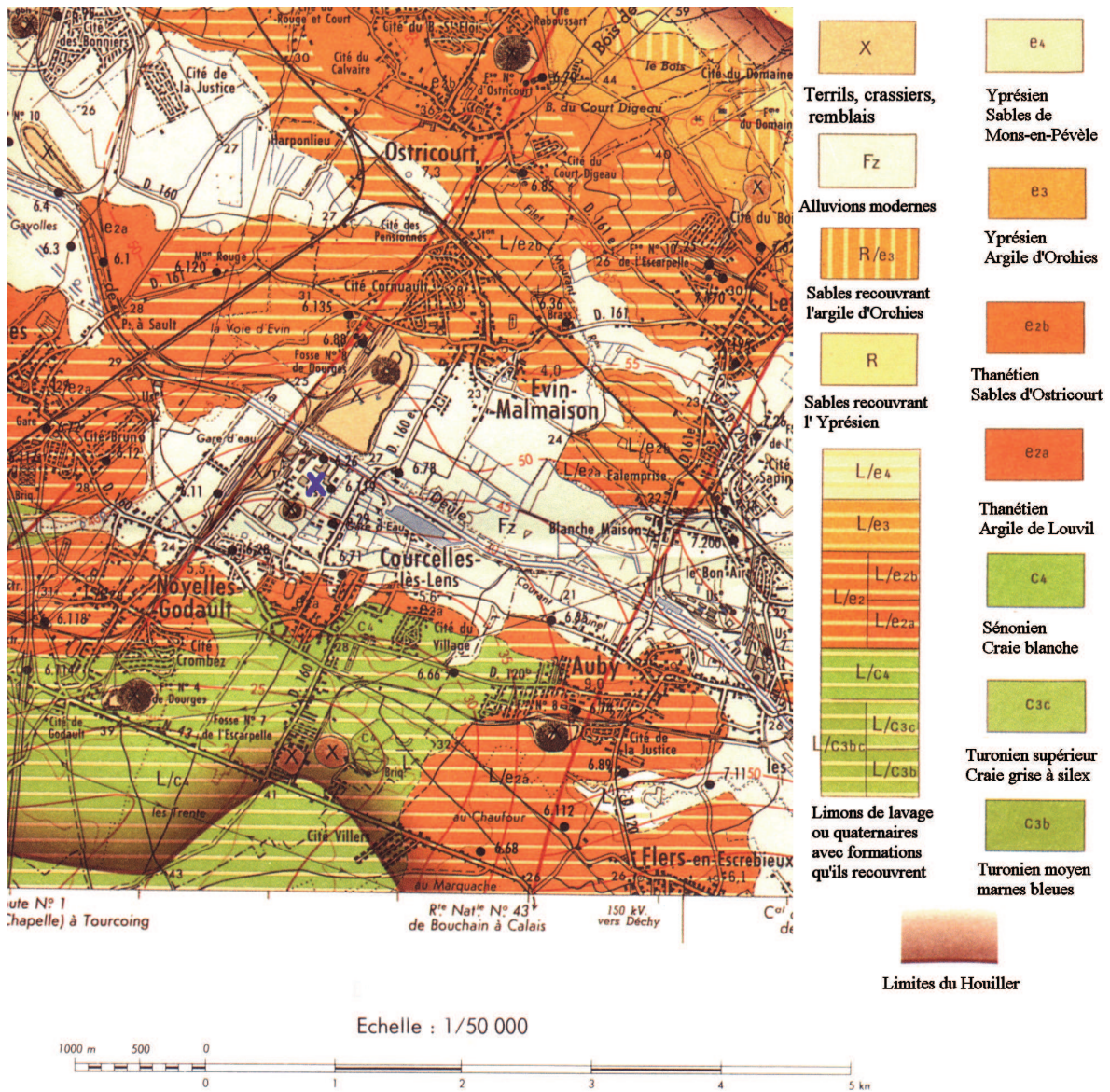


FIGURE I - 3

Extrait de la carte géologique de France, planchette XXV-5 Carvin
La croix bleue situe la position de la fonderie

1.1.2.a Conséquences environnementales

Malgré les efforts réalisés dans la réduction des émissions, les usines de Noyelles-Godault et de Auby (UMICORE) continuent à émettre des quantités importantes de plomb (les émissions ont été estimées en 1996 pour les deux entreprises à plus de 24 tonnes de plomb émis dans l'atmosphère. DRIRE, 1997a in Leroyer et al.,2001). La majorité des émissions proviennent essentiellement du premier site, la taille et les procédés industriels du second rendant ses émissions négligeables (Perdrix et al., 2001). Le sol contaminé autour de ces industries contient entre 100 et 1700 ppm (poids sec) de plomb (Godin et al.,1985 in Leroyer et al., 2001) alors que dans les sols peu exposés, les teneurs sont situées entre 20 et 50 ppm. Cette quantité, bien au-delà des normes (voire en fin de chapitre) est surtout historique, par l'accumulation de plus d'un siècle de retombées. Outre les 3 métaux déjà évoqués, on trouve également dans les sols environnants d'autres métaux lourds : argent, arsenic, bismuth, cuivre, mercure, indium, nickel, antimoine, sélénium, étain et thallium (Perdrix et al., 2001).

Le problème de l'impact de ces émissions de métaux lourds sur la santé reste entier. La zone directement exposée aux émissions de Métaleurop représente une superficie de 70 km² couvrant 10 municipalités et 58 000 habitants (Leroyer et al.,2001). Les effets du plomb sur la santé ne sont plus à démontrer : plombémie et saturnisme ont été constatés sur des salariés et des riverains et selon le dossier de presse de l'entreprise, cela a été confirmé par 5 études épidémiologiques. La faune et la flore sont également touchés, ainsi que les eaux de surface. Les risques de contamination de la nappe phréatique ne sont pas négligeables. Sachant que les nappes aquifères alimentent toute la métropole lilloise (plus d'un million d'habitants), on peut imaginer les conséquences que cela pourrait prendre si une telle contamination devait se produire.

Des conséquences économiques existent également. En effets, les jardins et les terres agricoles sont directement exposés aux émanations industrielles. L'Etat français a défini autour du site les zones dans lesquelles les constructions nouvelles et les productions agricoles sont soit interdites soit autorisées sous certaines conditions.

Le conseil régional Nord-Pas de Calais aidé du ministère Français de la recherche ainsi que de l'Union Européenne a mis en place un Programme de Recherche Concerté (PRC). De nombreux laboratoires et universités ont été chargés d'étudier la situation

environnementale, en particulier les caractéristiques physico-chimiques des aérosols émis encore actuellement par ces industries (Perdrix et al., 2001).

1.1.2.b Actions environnementales et restauration

Soucieuse de son image de marque, la société métallurgique a multiplié les efforts pour réduire la pollution qu'elle génère. Elle a l'ambition d'une participation active à la dépollution et la réhabilitation des sols des sites voisins. Dans ce contexte, l'entreprise a signé un partenariat avec EDA (Environnement et développement alternatif). Cette association (loi 1901) qui pose ses fondements sur le développement durable a notamment pour but d'obtenir l'indemnisation des agriculteurs lésés (Dossier de Presse). Mais actuellement, son objectif premier est de rechercher des solutions de réhabilitation des territoires contaminés.

EDA a développé, avec de nombreux laboratoires et universités dans le cadre du PRC, un projet appelé « Espace Biotique » permettant d'effectuer des expérimentations grandeur nature sur les sites pollués. La recherche est axée sur des cultures de substitution aux cultures alimentaires ou sur la phyto-remédiation par des plantes métallobytes (tolérantes à la présence de certains métaux lourds dans les sols). Ce projet avait précédemment (1996) fait l'objet d'une étude de faisabilité demandée par le Conseil Régional du Nord-Pas de Calais.

Trois procédés de réhabilitation des sols sont expérimentés :

- La stabilisation : immobilisation des métaux lourds par des cendres « propres » ;
- La phyto-stabilisation : les métaux sont retenus dans les racines, les parties aériennes, non contaminées, servent de cendres de stabilisation ;
- La phyto-extraction : extraction des métaux lourds par des plantes accumulatrices.

Ce dernier point semble particulièrement intéressant. Des études sont en cours afin d'estimer la possibilité de recycler les métaux extraits par ces plantes. Les résultats sont prometteurs : les terres utilisées pour les tests sont passées en dessous des valeurs limites de pollutions pour le plomb, cadmium et zinc, et ce environ 2 ans après le début des expériences. Métaleurop souhaite développer pour son propre compte la récupération des métaux issus de la phyto-remédiation. En récupérant les polluants et en les traitants à ses propres frais, l'entreprise espère appliquer ainsi le principe du « pollueur-payeur ».

I.2 Introduction aux aérosols

I.2.1 DÉFINITION ET DESCRIPTION

Un aérosol se définit comme toute particule de matière solide et/ou liquide, en suspension dans un milieu gazeux (l'air pour les aérosols atmosphériques) et dont la vitesse de chute est négligeable. Les aérosols atmosphériques ont deux origines différentes : l'une naturelle, l'autre anthropique. Dans le premier cas, citons principalement les océans, les volcans, les incendies et feux de brousses, l'érosion et le transport par le vent des sols et des roches, etc. Les océans engendrent la plus grande part de ces particules en suspensions via l'éclatement des bulles en surface. Dans le second cas, les sources sont multiples : transports (automobiles notamment), industries, centrales électriques, chauffage domestique, incinérateurs de déchets, etc. Les émissions gazeuses polluantes susceptibles de produire des aérosols sont le plus souvent SO_2 , NO_x et les hydrocarbures (Renoux et Boulaud, 1998).

Les aérosols sont omniprésents et tout mouvement est susceptible de déplacer ou de mettre en suspension des millions de ces particules. Renoux et Boulaud (1998) indiquent qu'une personne immobile émet à chaque minute environ 10^6 particules de dimensions supérieures à $0,3 \mu\text{m}$. On peut imaginer ce que peut devenir ce chiffre lors d'une activité physique intense.

On peut distinguer deux types de particules, en fonction de leur formation :

1) **Les grosses particules** (diamètre $> 2 \mu\text{m}$)

Ces particules sont issues de phénomènes mécaniques naturels ou non (embruns, caractère érosif, usure des machines,...). Leur durée de vie est très courte, de l'ordre de quelques heures pour les particules supérieures à $10 \mu\text{m}$. Cependant leur contribution à la masse totale des aérosols est très importante. Elles peuvent jouer un rôle important dans la physico-chimie de l'atmosphère, notamment par leurs actions catalytiques et leur rôle en tant que support d'absorption pour les polluants gazeux (Renoux et Boulaud, 1998)

2) **Les particules fines** (diamètre < 2 μm)

Elles sont issues de deux processus : la nucléation homogène de molécules et la condensation. On assiste alors à une transformation gaz – particule. Les particules de sulfates, d'une importance capitale dans la chimie troposphérique et stratosphérique, sont par exemple, générées par ces processus (à partir de SO_2 essentiellement). Les principaux gaz donnant ce type d'aérosols sont SO_2 , H_2S , NH_3 , NO_x et les hydrocarbures.

L'atmosphère peut perdre une partie de son contenu en aérosols par diffusion sur les surfaces, par sédimentation ou par lessivage lors des précipitations (rainout et washout). La durée de vie des aérosols atmosphériques peut varier de quelques jours maximum (à proximité de la surface du sol, toutes dimensions confondues) à quelques années (dans la stratosphère).

Il est à présent bien admis que les aérosols troposphériques se distinguent par 3 distributions granulométriques log-normales (Whitby, 1973 in Renoux et Boulaud, 1998). Elles comprennent :

1. **Le mode nucléation** ($d < 0,08 \mu\text{m}$). Ce sont des particules primaires de condensation et des noyaux de nucléation homogène.
2. **Le mode d'accumulation** ($d = 0,08 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$). Il désigne des particules qui résultent du grossissement du noyau par condensation ou par coagulation des particules de nucléation.
3. **Le mode des grosses particules** ($d > 2 \mu\text{m}$). Il désigne des particules issues de processus mécaniques.

La figure I-4 montre ces trois distributions. Renoux et Boulaud (1998) signalent que les 2 premiers modes se voient augmenter en effectif par la pollution anthropique générée par les activités urbaines tandis que les grosses particules se réduisent (le mode des grosses particules passe de 20 à 5 μm).

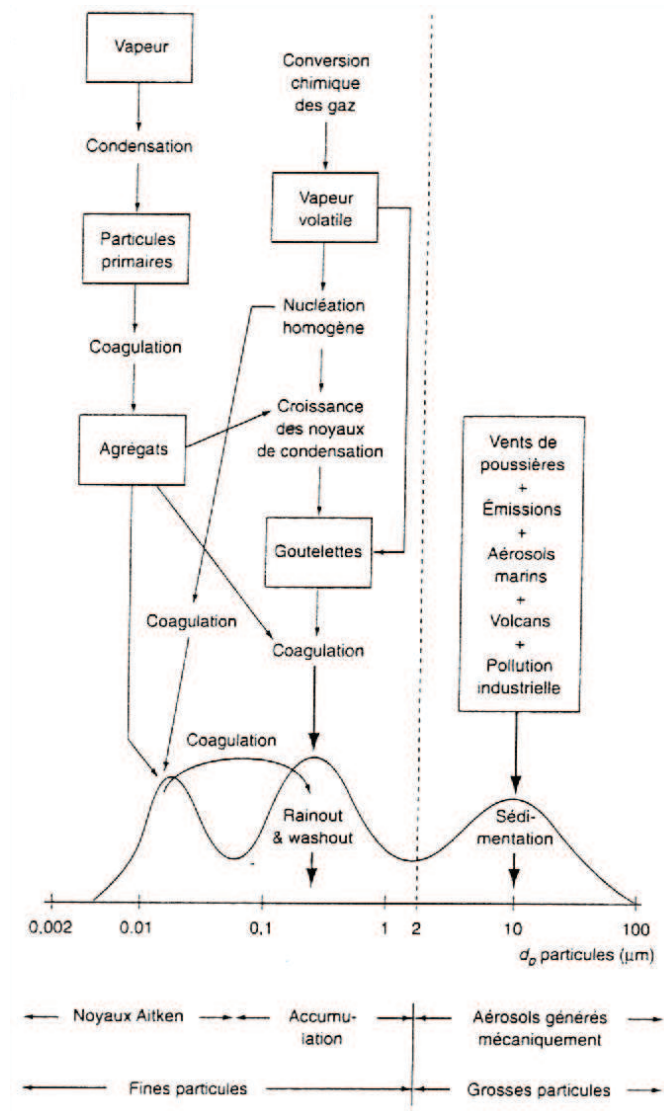


FIGURE I - 4

Les aérosols troposphériques se distinguent par 3 distributions log-normales (figure d'après Renoux et Boulaud, 1998)

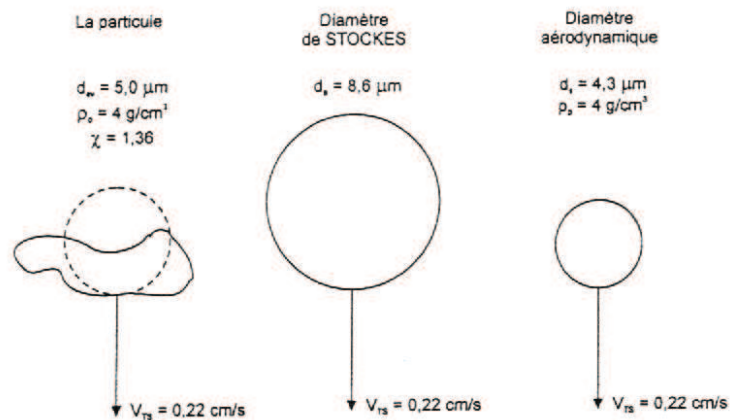


FIGURE I - 5

Caractéristiques de certains diamètres statistiques.

I.2.2 DIMENSION STATISTIQUE DES AÉROSOLS

La caractérisation granulométrique des particules pose un problème important. La taille et la forme des particules sont à ce point variées que pour définir les dimensions d'une population d'aérosol, on revient à utiliser des méthodes statistiques. Un problème majeur vient de la définition même du diamètre. Citons par exemple le diamètre de Martin, celui de Feret et de Stokes, ainsi que le diamètre aérodynamique, de volume équivalent et projeté. Les trois derniers sont couramment utilisés.

La figure I-5 montre différents diamètres caractéristiques. Le diamètre de Stokes est celui d'une sphère de même masse spécifique et possédant la même vitesse de chute que la particule considérée. Le diamètre aérodynamique reprend cette définition à ceci près que la masse spécifique de la sphère est de 1 g.cm^{-3} . Celui-ci est le plus employé. L'un comme l'autre nécessitent de connaître la masse spécifique des particules, donnée qui n'est pas forcément accessible.

Voilà pourquoi dans le cadre de cette étude, c'est le diamètre projeté qui sera utilisé. Il correspond au diamètre d'un disque dont la surface est celle de la particule considérée (projection sur un espace en deux dimensions). Les détails sont expliqués dans l'annexe B.

Les aérosols prélevés ne sont jamais de taille identique. Pour représenter la dispersion de ces mesures, on les classe dans des intervalles de largeur fixée s'étendant de la plus fine à la plus grosse des particules. La distribution ainsi obtenue n'est pratiquement jamais symétrique. Cette dissymétrie a pour conséquence que la moyenne arithmétique classique ne correspond pas au meilleur paramètre statistique (elle est en effet trop sensible aux valeurs extrêmes). La médiane est dès lors plus adaptée dans ce cas. Les distributions granulométriques sont généralement présentée en log-normale, où les abscisses représentent les valeurs logarithmiques des diamètres.

I.3 Toxicologie du plomb

Le plomb est un élément chimique stable, présent dans la croûte terrestre (environ 0,002%) et se trouvant en fin de chaîne de désintégrations radioactives de l'uranium. Ni rare, ni vraiment abondant, ce métal est concentré naturellement par des processus géologiques dans des gisements particuliers le plus souvent de type hydrothermaux (gisement de sulfures massifs, par exemple). Il a fait l'objet d'une forte exploitation depuis l'Antiquité en raison de ses propriétés. Utilisé à divers fins, il est encore actuellement bien présent. Il sert principalement à la confection de batteries et d'accumulateurs, et de nombreuses canalisations sont encore forgées dans ce métal.

Pourtant, la grande toxicité de cet élément est maintenant bien reconnue. Il engendre une intoxication dont les effets sont connus sous le nom de saturnisme.

I.3.1 SOURCES D'EXPOSITION

Le plomb fait parti des métaux dits lourds, toxiques et aux propriétés accumulatrices dans le corps. Absorbé, il interfère avec le métabolisme du calcium et se voit logé dans les os ou les dents de l'individu. Les effets sur la santé peuvent avoir de très lourdes conséquences. Or, actuellement des intoxications se produisent encore. L'exposition au plomb, bien que de plus en plus réduite, est toujours importante dans certaines régions.

Les principales causes d'intoxication sont liées à l'alimentation et à l'inhalation. Les anciennes canalisations en plomb sont donc particulièrement dangereuses, contaminant l'eau potable. Cependant, la dureté de l'eau a généralement tapissé les parois des tuyauteries de couches épaisses de calcaire de sorte que les intoxications par cette voie se font rares.

Le transport a également été montré du doigt. Le tétraéthyle ainsi que du tétraméthyle de plomb servent en effet d'agent anti-détonnant dans les essences. Les véhicules à moteurs ont donc longtemps contribué à l'émission de plomb atmosphérique. Cependant, l'introduction d'essence sans plomb a réduit drastiquement les émissions polluantes par cette voie (Nicholson et Branson, 1993). Depuis l'abandon progressif de

l'essence plombée, la plombémie (teneur en plomb dans le sang) moyenne de la population française a régressée de 50 % pour atteindre actuellement $65 \mu\text{g/l}^{(d)}$. Cela reste toutefois très élevé si l'on compare ces chiffres à ceux des Etats-Unis ($23 \mu\text{g/l}^{(c,d)}$).

Une autre source, plus insoupçonnée, provient de la contamination des aliments par le plomb généralement dus aux retombées atmosphériques et à la contamination des sols^(d). Les végétaux sont donc touchés en priorité. Les teneurs en plomb sont cependant bien en dessous des valeurs limites admises. Mais pour un individu moyen vivant en environnement peu exposé, l'alimentation représente environ la moitié des apports journaliers pour ce métal^(d). Il est à remarquer que les procédés de stockage (conserves, aliments acides dans des poteries) peuvent également contribuer à la contamination alimentaire^(f).

Enfin, les anciennes peintures dont les pigments étaient plombés sont encore présentes dans d'anciennes habitations. En fait, tous les bâtiments antérieurs à 1948 dont les peintures (datant de cette époque) s'effritent sont potentiellement dangereux^(c) (Leroyer et al., 1999).

Les expositions professionnelles sont principalement la métallurgie du plomb et du zinc (fonderie), la fabrication des accumulateurs et batteries, la récupération des métaux, l'oxydécoupage des tôles, les soudures et le décapage des vieilles peintures^(c). Par leur fortes émissions, les fonderies ne contaminent pas seulement leurs salariés mais également toute la région. Van Alphen (1999) a montré dans quelles mesures les habitations peuvent accumuler les poussières de telles industries. Ces poussières peuvent pénétrer facilement au sein même des habitations laissant les résidents subir une exposition quasiment continue. De plus, cela présente un danger important pour les occupants de ces habitations qui cultivent un potager sur leur parcelle.

I.3.2 ACCUMULATION ET MÉTABOLISME DU PLOMB DANS LE CORPS HUMAIN.

Le plomb est l'élément non essentiel le plus abondant dans le corps humain^(c). Il n'a aucun rôle physiologique connu chez l'homme et sa présence résulte toujours d'une contamination^(d). Cette contamination existe notamment par le caractère d'ubiquité du plomb. Il pénètre dans l'organisme par voie cutanée, digestive et respiratoire. C'est cette dernière voie qui est la plus dangereuse car le toxique atteint directement la circulation sanguine via les alvéoles pulmonaires^(d).

La diffusion du plomb dans l'organisme est rapide : elle s'effectue par la circulation sanguine et contamine les différents organes, comme le cerveau. Le toxique interfère sur le métabolisme du calcium qu'il remplace en partie dans les os et les dents. Sa demi-vie, dans les tissus mous et le sang est d'environ 30 jours mais pour le cas des os, cela peut durer de 10 à 20 ans, parfois plus ^(d).

Une fois ingéré, seulement 10 % du plomb est absorbé chez l'adulte. Chez les enfants, en revanche, l'absorption atteint de 40 à 50 % et elle augmente d'autant plus qu'il existe des carences en calcium et en fer^(c). 80% du plomb absorbé est éliminé par les urines. Les selles évacuent le reste ainsi que les phanères (cheveux, poils, dents, ongles).

I.3.3 CIBLES PRINCIPALEMENT A RISQUES

Il n'y a rien d'étonnant à ce que le saturnisme touche plus facilement les enfants, en particulier ceux vivant en logements anciens et dégradés ^(d). Et le danger est d'autant plus grand qu'ils sont jeunes car les enfants possèdent ^(d):

- 1) une ingestion importante
- 2) une forte absorption par voie digestive (énoncé plus haut)
- 3) une inhalation importante
- 4) une capacité d'élimination rénale plus faible
- 5) un cerveau en croissance et plus sensible

Etant donné que le plomb franchit sans problème la barrière placentaire^(c) (Gulson et al., 1997), le risque d'intoxication fœtale est élevé. La femme enceinte doit donc être particulièrement vigilante. Gulson et al. (1997) ont en effet montré une augmentation d'environ 20 % de la plombémie chez les femmes enceintes. On assiste en fait à une remobilisation du plomb provenant du squelette suite à une certaine décalcification. Le métal peut malheureusement être transmis au fœtus. Cela reste évidemment dangereux, d'autant plus que le fœtus est exposé à un stade critique du développement (système nerveux central). Cette même étude montre par ailleurs que la mobilisation du plomb est possible chez la femme en période de stress physiologique (enceinte, lors de la lactation ou lors de la ménopause).

I.3.4 TOXICITÉ ET SYMPTÔMES HUMAINS

Le saturnisme est donc une intoxication au plomb, à ses vapeurs ou à ses sels. Celle-ci peut être aiguë ou chronique, mais le premier cas est très rare (accidentel ou volontaire). La toxicité est essentiellement hématologique, neurologique et rénale. Elle ne se manifeste qu'à partir d'un certain seuil ^(d).

Elle a des incidences sur certaines enzymes affectant la synthèse de l'hémoglobine, l'activité respiratoire mitochondriale ou le métabolisme oxydatif. Le plomb réduit également la durée de vie des hématies ^(c). L'interaction avec le calcium ne joue pas seulement sur les os mais également au niveau cellulaire (inhibition des pompes ioniques, par exemple). Certaines interrogations commencent à peser quant à une interaction possible avec l'ARN cytoplasmique ^(d).

L'intoxication aiguë se signale par de violentes douleurs intestinales (appelées « coliques du plomb »), associées à des constipations et des troubles neuropsychiques ^(d). On peut avoir d'autres atteintes digestives majeures, avec vomissements, des atteintes rénales et hépatiques, également encéphalopathie convulsive, coma, voire mort en 2 ou 3 jours. ^(c)

L'intoxication chronique montre des symptômes non spécifiques au plomb. Colique de plomb, plaques jugales et liseré gingival caractéristiques, lésions rétiniennes, troubles rénaux et urinaires, hypertension artérielle sont les signes cliniques les plus fréquents ^(c,d). Le système nerveux est très sensible à l'intoxication mais les troubles sont généralement transitoires : troubles du comportement et du sommeil, diminution des performances cognitives et des aptitudes d'apprentissage, encéphalopathies saturnines avec parfois surdité ou aphasie. Cela peut même atteindre un stade avec certaines paralysies ^(d). L'intoxication peut retarder le développement physique, intellectuel et psychomoteur chez l'enfant ^(a).

Les effets sur la croissance fœtale peuvent être désastreux, allant d'une diminution du quotient intellectuel (atteinte du système nerveux ^(a)) chez l'enfant à l'apparition de malformations (effet tératogène non démontré ^(c)). Le plomb pourrait également être cancérigène lorsqu'il serait associé à d'autres métaux.

I.3.5 TRAITEMENTS

Contre une intoxication au plomb, un traitement relativement efficace existe. Il est basé sur l'élimination du plomb de l'organisme sous forme non toxique. Dans ce but sont administrés des agents chélateurs capables de mobiliser le plomb fixé dans les tissus^(d). Il en existe plusieurs mais le plus fréquent est l'EDTA calcique^(d,f) $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$. Le plomb forme alors un complexe hydrosoluble si stable ($\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}$) qu'il n'intervient plus dans aucune réaction. Une fois éliminé, il ne reste dans l'organisme que Ca et Na, éléments nutritifs (Hand et Hand, 1994).

I.3.6 PLOMB DANS L'ENVIRONNEMENT

En comparaison avec sa toxicité pour l'être humain, le plomb a peu d'effets sur les plantes. D'une manière générale, il nuit plus à la qualité des végétaux qu'à leur croissance. L'absorption se fait essentiellement par voies racinaires et moins par voie aérienne. Il perturbe la photosynthèse, la respiration et d'autres cycles du métabolisme^(e).

Les composés organiques du plomb sont insolubles en milieu aqueux. Dans les milieux aquatiques, ils sédimentent (accumulation au fond de l'eau) ou se fixent sur les matières en suspension. A partir de 0,1 mg/l, l'oxydation biochimique de la matière organique est ralentie. A partir de 0,2 mg/l c'est la faune aquatique qui s'appauvrit et en atteignant la barre de 0,3 mg/l, les premières espèces de poissons (truites, carpes) commencent à dépérir.

Les teneurs en plomb dans les sols sont liées à leurs propriétés. Le métal présente une certaine affinité pour les substances humiques. Le pH joue un rôle important : plus celui-ci est bas, plus le plomb se mobilise. Le plomb reste cependant dans les horizons supérieurs car c'est un composé très immobile.

I.3.7 NORMES

Face à une telle dangerosité, des normes ont été édictées par les Etats dans un premier temps, par l'union européenne ensuite. En ce qui concerne les teneurs en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine, la directive européenne du 5 décembre 1998 a prévu une valeur limite de **25 µg/l** pour la fin 2003 et **10 µg/l** pour la fin 2013^(a).

D'après la Direction Générale de la Santé (France)^(c), la directive du 22 avril 1999 a fixé la valeur limite moyenne annuelle de plomb dans l'air (immission) à 0,5 µg/m³. Cette valeur est généralement respectée dans les villes, sauf à proximité des sources industrielles. Les normes d'émissions fixent la valeur limite tolérable à 2,0 µg/m³ (Leroyer et al.,1999). Pour l'ingestion, l'OMS préconise comme dose hebdomadaire maximale tolérable la valeur de 25 µg/kg/semaine^(b).

I.3.8 ETUDES SUR LA RAFFINERIE CONCERNÉE.

Leroyer et al. (1999) a étudié l'influence de la fonderie de plomb-zinc de Noyelles-Godault sur la plombémie des habitants. La population testée était composée de 601 individus (dont 300 femmes) âgés entre 20 et 50 ans et vivant depuis 8 ans au moins dans la zone d'étude. Les habitants vivant plus près de la fonderie ont évidemment une plombémie plus importante. Les femmes ont cependant des valeurs moins élevées que les hommes. 30 % des hommes (contre 12 % chez les femmes) excèdent la valeur recommandée dans le sang (100 µg/l, valeur de l'OMS). Il est important de signaler la relation linéaire qui existe entre plombémie et consommation d'alcool et de tabac. Cependant, l'exposition professionnelle est de loin celle qui engendre les risques d'intoxication les plus importants, multipliant la plombémie chez certains travailleurs par un facteur 4,3.

Chapitre II

Campagnes de prélèvements et activités de laboratoire

Chapitre II - CAMPAGNES DE PRELEVEMENT ET ACTIVITES DE LABORATOIRE (Rapport de stage)

Cette étude a nécessité un travail d'échantillonnage bien préparé, sous la forme de deux campagnes et mobilisant un grand nombre de personnes. Les analyses sur les échantillons prélevés ont été réalisées en laboratoire et en salle de microscopie. Toutes ces opérations sont décrites dans ce chapitre. La description des deux campagnes revêt évidemment une grande importance puisque la qualité des résultats dépend d'abord de la qualité de l'échantillonnage.

II.1 Laboratoires impliqués.

Cette étude est le fruit d'une collaboration entre l'Université Libre de Bruxelles (ULB) et l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO). Les laboratoires associés sont l'IPE du département des Sciences de la Terre et de l'Environnement (pour l'ULB), et le LABEL pour l'ULCO.

Le LABEL est le Laboratoire de Biogéochimie et Environnement du Littoral. Il est basé à la Maison de la Recherche en Environnement Naturel (MREN), à Wimereux (62930, France). La MREN dépend de l'Université du Littoral – Côte d'Opale (Université multi-site : Dunkerque, Calais, Boulogne sur Mer, Saint-Omer) et comprend une trentaine de chercheurs : biologistes, chimistes, géologues, physiciens, mathématiciens et informaticiens.

Le laboratoire LABEL est constitué essentiellement de chimistes, de géologues et de biologistes. Ses thèmes de recherche généraux sont les études de flux et processus aux interfaces, ainsi que des études liées à la production secondaire des écosystèmes côtiers et littoraux. Plus concrètement, ces thèmes comportent :

- Etude des échanges de matière à l'interface air-mer
- Recrutement et production secondaire
- Flux aux interfaces eau-sédiment et continent -océan

- Sources et transfert du plomb de pollution dans les sols
- Extraction, cartographie et suivi temporel de paramètres biogéochimiques à partir de données de télédétection à haute résolution spectrale ; outils isotopiques.

Les membres de LABEL sont aidés dans leurs recherches par des installations adéquates. Citons un laboratoire de chimie avec hottes à flux laminaires et matériel de chimie classique, ainsi qu'un spectromètre d'absorption atomique et un laboratoire de biologie. Il existe également une « salle blanche », laboratoire ultra propre en terme de particules en suspension (classe 1000, -US Federal Standard 209a-). Cette salle blanche est surpressurisée de manière à éviter toute contamination de l'extérieur à l'ouverture des portes. Un sas est d'ailleurs prévu, de pression intermédiaire entre la salle blanche et l'extérieur. Dans ce sas sont stockés des tenues de laboratoires qui recouvrent l'ensemble du corps excepté le visage et les mains (utilisation de gants). Ces tenues protègent l'utilisateur des manipulations qu'il mène (par exemple utilisation d'acides) mais elles empêchent surtout la contamination de la pièce et des échantillons par des particules apportées par le chercheur. Enfin, une salle est spécialement dédiée à la microscopie électronique.

Ce sont dans ces installations qu'ont été effectuées toutes les analyses de cette étude. La prise en main du microscope électronique à balayage, de son utilisation à la résolution de certains problèmes techniques, a nécessité un temps d'apprentissage. L'ensemble des analyses et du traitement des résultats constitue un stage d'environ 2 mois repartis de manière discontinue sur l'année universitaire, par séjours d'une à deux semaines.

II.2 Campagnes de prélèvement

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un projet beaucoup plus vaste. L'objectif de ces campagnes de prélèvement était de caractériser l'importance des retombées sèches du panache de la raffinerie et de les distinguer des autres sources potentielles de plomb de la région proche (<5km) par l'intermédiaire de techniques isotopiques. Les conditions météorologiques lors des deux campagnes devaient être les plus représentatives possibles de celles présentes habituellement. Elles devaient également rester suffisamment stables et sans la moindre précipitation pour assurer un prélèvement

optimal. Pour chaque campagne, les prélèvements se sont effectués sur un seul jour (8 heures). Il ne s'agit donc pas de caractériser les retombées annuelles.

La stratégie adoptée pour ces campagnes reposait en grande partie sur les futures mesures d'abondances dans l'air ainsi que les mesures isotopiques afin de distinguer les différentes sources de plomb. Dans cette optique, de nombreuses stations de prélèvement ont été disposées. Cinq d'entre-elles reposaient à proximité des différentes sources possibles connues (autoroute par exemple). Ces stations ne concernent pas cette étude-ci. Les autres stations ont été réparties autour de la source principale, la fonderie de Noyelles-Godault, dans un rayon de 5 km. La position de chacune de ces stations (présentées sur la figure II-1) dépendaient de plusieurs critères (direction du vent, présence d'une alimentation électrique, ...).

II.2.1 MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

Il s'agissait, lors de ces campagnes, d'échantillonner d'une part les particules sédimentables et d'autre part les particules en suspension dans l'atmosphère.

L'échantillonnage des particules sédimentables repose sur une méthode passive : des plaques de dépôt installées horizontalement, sur lesquelles un support de collection est placé. Les particules sédimentables viennent alors naturellement se déposer sur ces plaques. Les supports de collection utilisés étaient des filtres en cellulose Whatman® 41 dont les dimensions étaient de 20,3 x 25,4 cm. Ils étaient fixés sur des plaques en PVC. Le choix de ce type de filtre repose sur leur structure fibreuse limitant le ré-envol des particules qui s'y sont déposées. Intéressant pour les mesures de flux en plomb, ces filtres entraîneront par ailleurs quelques difficultés lors des analyses en microscopie électronique de part leur structurant fibreuse (voir chapitre 3, « matériel et méthodes »). Leur basse teneur en métaux lourds ainsi que leur disponibilité en grande dimension ont également contribué à leur adoption.

Ces plaques de dépôt ont été installées sur le terrain à 0,5 m et 2 m du sol (voir figure II-2). A 2 m, l'influence d'un ré-envol local éventuel, dû à un vent suffisamment fort, est supposé limité voire absent. Les plaques basses (0,5 m) ont été placées de manière à confirmer la faible proportion de particules issues de ce ré-envol. Dans mon travail, seules les plaques hautes ont été analysées.

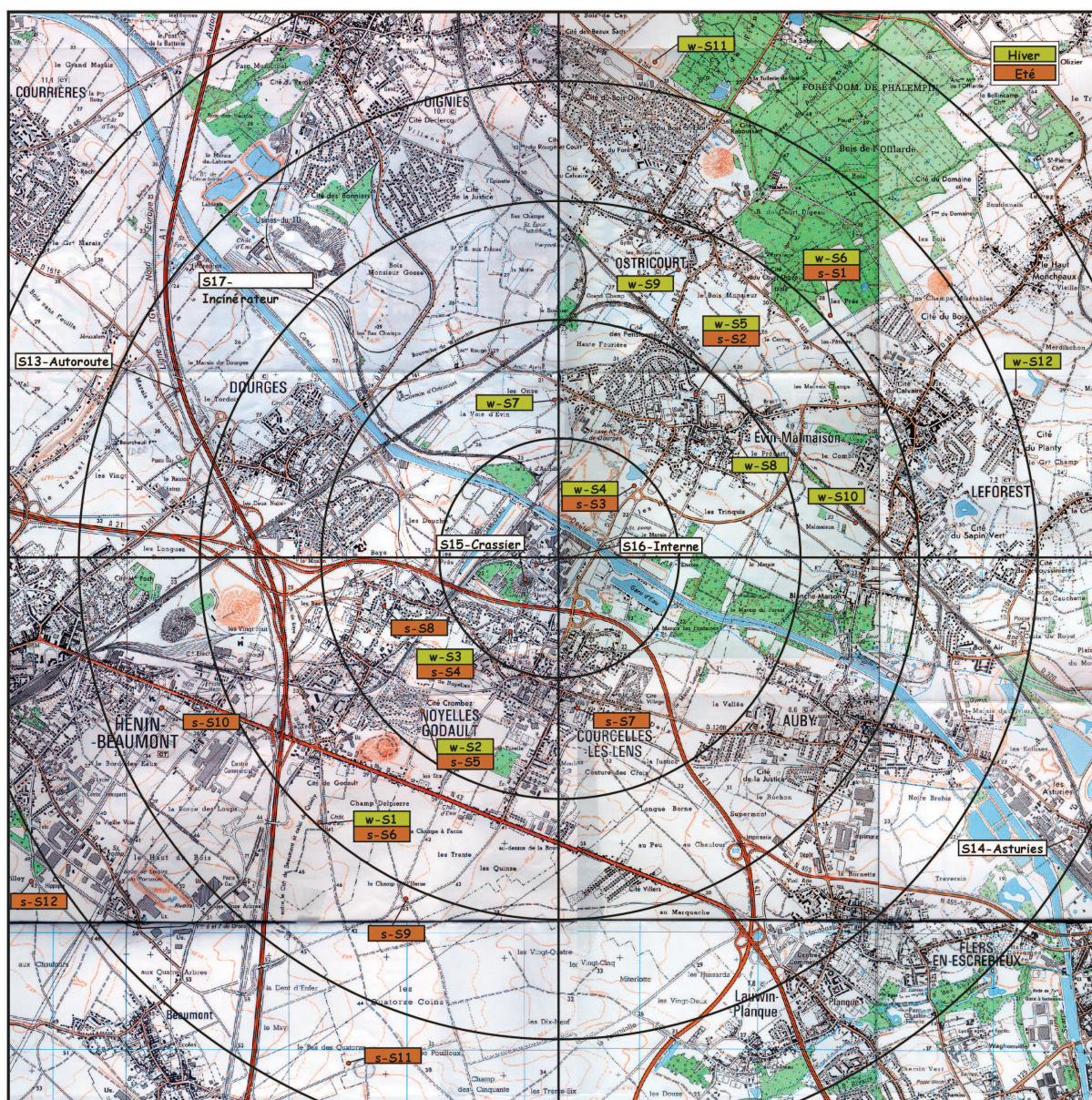


FIGURE II-1

*Localisation des stations de prélèvement autour de la fonderie (au centre des cercles) pour la campagne d'été (stations précédées de « s ») et pour celle d'hiver (stations précédées de « w »).
(Disposition élaborée par Franssens, 2002)*



FIGURE II - 3
Système par filtration totale .L'embouchure est orientée vers le bas (à 2 m du sol) pour éviter la sédimentation de particules grossières sur la membrane perforée



FIGURE II - 2
Dispositif des plaques de dépôt (plaque haute à 2 m, plaque basse à 0,5 m).

Les particules en suspension dans l'atmosphère ont nécessité un système de prélèvement par filtration totale (aspiration à travers des membranes de porosité connue). Les membranes utilisées lors de cette étude sont en polycarbonate. Elles ont un diamètre de 50 mm et une porosité de 0,4 μm . Elles sont fixées sur des portes-filtres en polysulfone dont l'embouchure est orientée vers le bas, à environ 2 m du sol. De cette manière, on évite la collection des particules sédimentables et on se limite aux particules en suspension (voir figure II-3).

L'aspiration est assurée par des pompes à palette. Le volume d'air filtrée est mesuré par des compteurs volumétriques. L'accumulation et le colmatage progressif de ces filtres peuvent entraîner une perte de charge. Celle-ci est compensée, grâce à un variateur de tension couplé à la pompe, en maintenant la vitesse d'aspiration relativement constante durant toute la durée du prélèvement.

Avant utilisation sur le terrain, les filtres en cellulose sont préalablement lavés dans deux bains de HNO_3 1M de qualité Suprapur (Merck™) durant 24 heures, rincés avec de l'eau « Milli-Q™ » (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) puis séché par évaporation en salle blanche. Les portes-filtres et les supports en PVC subissent un bain de $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 1 M de qualité Suprapur (Merck™) pendant 24 h, sont rincés à l'eau « Milli-Q™ » et également séchés en salle blanche. Les systèmes de prélèvement sont transportés sur le terrain dans des sacs hermétiques en polyéthylène afin de limiter tout risque de contamination.

Toutes les manipulations et nettoyages sont effectués dans la « salle blanche » avec des gants en polyéthylène. Après les campagnes d'échantillonnage, les filtres sont coupés et stockés dans des boîtes de Pétri propres et scellées par du Parafilm™.

II.2.2 DESCRIPTION DES CAMPAGNES

Les campagnes ont été réalisées sur deux journées. La campagne d'été s'est déroulée le mercredi 25 juillet 2001 (les échantillons sont précédés d'un « s » pour *summer*) et celle d'hiver le 8 mars 2002 (les échantillons correspondants sont précédés d'un « w » pour *winter*).

En tout, 17 plaques « hautes » (2 m du sol) ainsi que 4 plaques « basses » associées avec 4 systèmes de filtration totale ont été placés pour une période de 8 heures. Les systèmes de filtration sont limités à quatre étant données les contraintes plus importantes dont ces dispositifs font l'objet (présence d'une pompe, d'un compteur volumétrique, d'un groupe électrogène ou de la possibilité d'un raccordement électrique chez les particuliers, possibilité de planter les mats). De plus, ce matériel a nécessité une surveillance en continue durant la période de prélèvement afin d'éviter tout acte de malveillance éventuel.

L'avantage de tels dispositifs est leur faible coût et leur rapidité de mise en place (une quinzaine de minutes pour placer les 2 plaques et le système de filtration). Ils peuvent donc être montés le matin même du jour de prélèvement et peuvent répondre ainsi aux contraintes liées aux conditions météorologiques.

Les quatre stations étudiées ici sont celles comprenant un système de prélèvement total, une plaque basse et une plaque haute. Elles correspondent à S2 (station en amont de la raffinerie, vers 1750 m environ en fonction de la direction du vent), S5 (station en aval, à 1750 m du site, juste dans la direction des fumées de la raffinerie), S7 et S8 (stations placées latéralement par rapport au panache, éloignées respectivement de 1250 m et 1600 m environ du site). S2 et S5 sont placés dans l'axe de la direction des vents (figure II-4). Les stations S4 et S6, composées d'une seule plaque haute ont été analysées également. Elles correspondent à des stations placées à distance progressivement éloignée de Métaleurop (environ 800m et 3000 m respectivement), sous le panache.

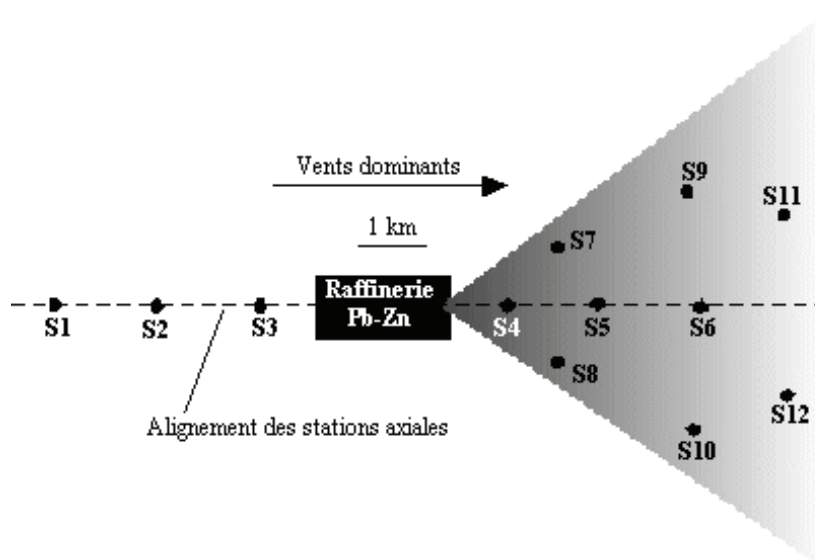


FIGURE II - 4 .
Disposition schématique des positions des différentes stations de prélèvement.
 (D'après Franssens, 2002)

II.2.3 CONDITIONS METEOROLOGIQUES

Les données relatives aux conditions météorologiques locales sont obtenues grâce à une station météorologique portable (mesures de température, pression et humidité de l'air). La direction et la vitesse du vent proviennent de Météo France (Station de Lille-Lesquin). Les conditions météo sont données dans le tableau II-1.

	Campagne d'été (25/07/2001)	Campagne d'hiver (08/03/2002)
Direction du vent	Du NE au SW	Du SW au NE au matin Du S-SW au N-NE en après-midi
Vitesse du vent	9 km/h (2,5 m/s)	9 km/h au matin 19 km/h en après-midi La moyenne pondérée correspond à 17 km
Pression	1015 mbar	Entre 1025 et 1030 mbar
Température	Entre 24 et 29 °C	Entre 10 et 14 °C
Humidité relative	De 68 % à 53 %	Entre 51 et 72 %

T ABLEAU II - 1
Conditions météorologiques des journées des deux campagnes de prélèvement.

Météo France a enregistré les directions des vents de janvier 1976 à décembre 1993 et a réalisé une rose des vents reprenant toutes ces mesures (voir figure II-5). Sur cette rose des vents, on peut observer que deux situations climatiques sont dominantes : les vents viennent du SW dans 35,8 % des cas tandis que 20,2 % des cas montrent la situation inverse (vent du NE). La position des stations a été choisie en fonction de ces deux directions dominantes. Les deux campagnes correspondent à ces conditions de sorte que les résultats sont représentatifs des situations les plus courantes dans la région.

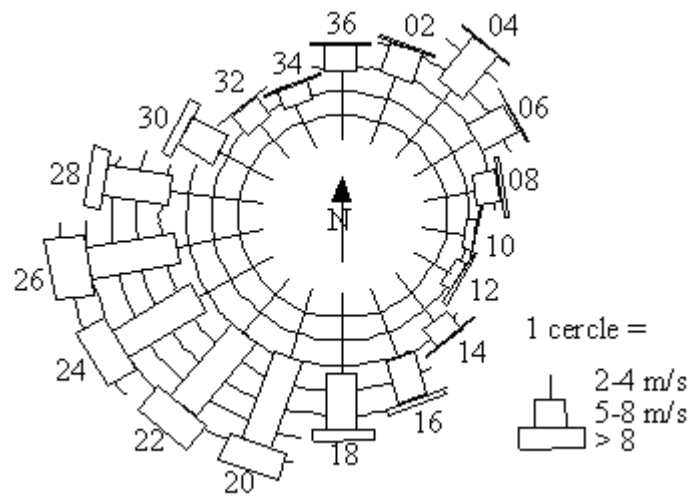


FIGURE II - 5 .
Rose des vents élaborée à la Station de Lille-Lesquin d'après les données de Météo France pour la période 01/1976 – 12/1993 (d'après Franssens, 2002).

Chapitre III

Matériels et méthodes

Chapitre III - MATERIELS ET METHODES

III.1 Introduction

Un sujet tel que celui-ci nécessite tout un panel d'analyses et le recours à un appareillage spécifique. La nature des échantillons, les contraintes d'échantillonnage influencent les choix relatifs aux méthodes d'analyses ainsi que ceux relatifs aux traitements des résultats. Ce chapitre permet d'expliquer et d'illustrer ces choix afin que le lecteur puisse juger de l'adéquation des techniques employées aux objectifs poursuivis.

III.1.1 APPAREILLAGE

Ce travail a donc été réalisé grâce à un Microscope électronique à balayage (MEB) de type *LEO 438* (filament de tungstène). Il permet l'acquisition d'images digitales d'une résolution de 1024 x 768 pixels (dans cette étude) en 256 niveaux de gris. Un logiciel d'analyse d'images, développé par la société iXRF, et couplé à l'acquisition LEO, permet en outre la détection en automatique d'objets tels que des particules environnementales. Les différentes images que l'on peut obtenir sont discutées ultérieurement dans ce chapitre.

Le MEB est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) de la firme Gresham ® doté d'une fenêtre ultra mince en polymère carboné permettant l'analyse d'éléments légers ($Z > 5$, en pratique). Les spectres d'analyse par micro spectrométrie d'émissions X ont été obtenus à partir d'une tension d'accélération du faisceau électronique de 20 à 25 keV. L'intensité du courant traversant le filament était situé entre 2,600 et 2,700 A selon la durée antérieure d'utilisation de celui-ci. L'ensemble est piloté via le logiciel « Particle Scan » (iXRF) permettant l'acquisition et le stockage des images et des spectres EDS. Ce logiciel offre une interface conviviale facile d'utilisation, accélérant la prise en charge du système.

La préparation des échantillons, aussi bien pour la spectrométrie THGA que pour les analyses MEB, ont nécessité des manipulations en salle blanche (Classe 1000) afin d'éviter toute contamination extérieure.

III.1.2 RÉSULTATS

Les résultats des analyses fournissent une très large quantité de données. Un traitement statistique (clustering) a donc été nécessaire. A cette fin, le logiciel **IDAS**® 2.1 (*Integrated Data Analysis System*) développé par l'Université d'Antwerpen a été utilisé. Une explication plus détaillée sur l'utilisation de ce logiciel sera faite en fin de chapitre.

III.2 Microscopie électronique

Comme expliqué précédemment, l'utilisation du microscope électronique fait appel à deux appareils : le microscope électronique à balayage (MEB) en lui-même et un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permettant l'analyse chimique des objets observés. Le tout est dirigé et contrôlé par ordinateur, permettant une interface souple et conviviale améliorant ainsi la facilité d'utilisation.

Le fonctionnement de ces appareils est très complexe mais repose sur des principes finalement très simples. Il est important de connaître ces principes afin de cerner les différents modes d'utilisation et leur signification. Voilà pourquoi une description sommaire des mécanismes physico-chimiques se déroulant lors des observations et analyses est décrite dans ces quelques paragraphes. On pourra dès lors comprendre beaucoup mieux le type d'information que fournissent les images et les limites des analyses EDS.

III.2.1 IMAGERIE

Un filament de tungstène est soumis à un courant électrique dont l'intensité est variable selon l'utilisation. Placé sous vide et soumis à un champ électrique du à la polarisation positive d'une électrode sous 10 à 20 kV, le filament libère une quantité importante d'électrons qui sont uniformément accélérés et forment un faisceau d'électrons. Ce faisceau est alors dirigé vers l'échantillon et contenu par divers champs électromagnétiques. La focalisation est également réglée par des « lentilles » magnétiques. Ce faisceau est constamment dévié afin de balayer une surface sur l'échantillon. Un schéma est présenté sur la figure III-1.

III.2.1.a Grossissement

Le grossissement est lié à cette surface de balayage. En effet, le grossissement correspond au rapport entre la surface de l'écran (ou les dimensions, en pixels, de l'image) et la surface de balayage. La surface de l'écran étant fixe, un grossissement est permis grâce à la réduction de l'aire balayée par le faisceau électronique. On peut très facilement atteindre des grossissements de 100 000 et plus, tout en conservant une qualité d'image très respectable. Dans cette étude, les grossissements les plus couramment employés sont situés entre 4000 et 7500.

III.2.1.b Type d'électrons et imagerie

La collision du faisceau incident sur la cible génère toute sur série de rayonnements et émet un certain nombre d'électrons. Deux types d'électrons sont intéressants pour ce qui nous concerne : les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires.

A - Electrons rétrodiffusés

Ce sont des électrons provenant du faisceau incident ayant pénétré dans la matière et qui, faisant suite à de nombreuses collisions élastiques, sont ré-émis par l'échantillon. Ces électrons ont donc une grande énergie, puisqu'ils ont été soumis à la tension d'accélération du faisceau électronique (entre 10 keV et 25 keV) et qu'ils n'ont quasiment pas perdu leur énergie cinétique incidente en raison de l'élasticité des collisions.

En fait, plus l'élément chimique siège de la collision possède un noyau de masse élevée (donc plus son numéro atomique Z est élevé également), plus la quantité d'électrons rétrodiffusés (intensité) sera importante et donc plus l'atome correspondant paraîtra clair à l'image. A l'inverse, un élément léger paraîtra sur l'image beaucoup plus sombre. On peut donc, sur une image produite en électrons rétrodiffusés, déterminer distinctement les différents atomes, donc les différentes phases en présence. Ainsi, ces

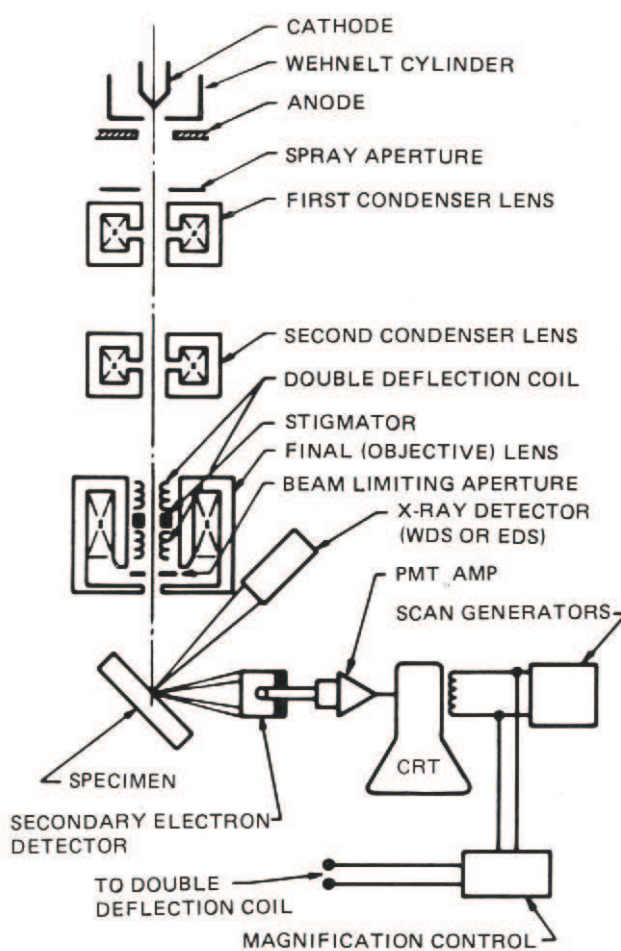


FIGURE III-1

*Schéma du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.
D'après Goldstein et al. (1981)*

phases solides sont différenciées par des niveaux de gris reflétant leur **composition chimique** par l'intermédiaire de leur **numéro atomique moyen** (\bar{Z}). Ce numéro atomique moyen se calcule de cette manière :

$$\bar{Z} = \frac{\sum_i^n Z_i}{n}$$

où Z_i est le numéro atomique de l'élément i et n est le nombre total d'atomes dans la molécule.

Prenons pour exemple, un minéral silicaté très commun tel que l'orthose (KAlSi_3O_8). Le calcul de \bar{Z} , présenté dans le tableau III-1, donne une valeur de 10,62. En comparaison, une particule de galène (PbS , $\bar{Z} = 49$) apparaîtra beaucoup plus clair à l'écran et sera très facilement repérable même si la particule est de faible dimension. Il en va de même pour la sphalérite (ZnS , $\bar{Z} = 23$), un autre minerai utilisé par la raffinerie de Pb-Zn étudiée et susceptible d'apparaître sur les filtres.

<i>Elément</i>	<i>Quantité</i>	Z_i
K	1	19
Al	1	13
Si	3	14
O	8	8
Total	$n = 13$	$Z_{\text{tot}} = 138$
$\bar{Z} = 138/13 = \mathbf{10,62}$		

T A B L E A U I I I - 1
Calcul du numéro atomique moyen de l'orthose.

Les filtres utilisés pour les prélèvements sont essentiellement constitués de carbone, oxygène et autres éléments légers ; leur \bar{Z} doit être situé entre 5 et 7. Même les particules d'origine terrigène (silicates essentiellement) ont des numéros atomiques moyens plus élevés. Ces aérosols déposés sur ces filtres sont responsables d'un contraste important sur une image en électrons rétrodiffusés. Un exemple d'une image en électrons rétrodiffusés d'une particule posée sur un filtre en cellulose est donnée sur la figure III-2.

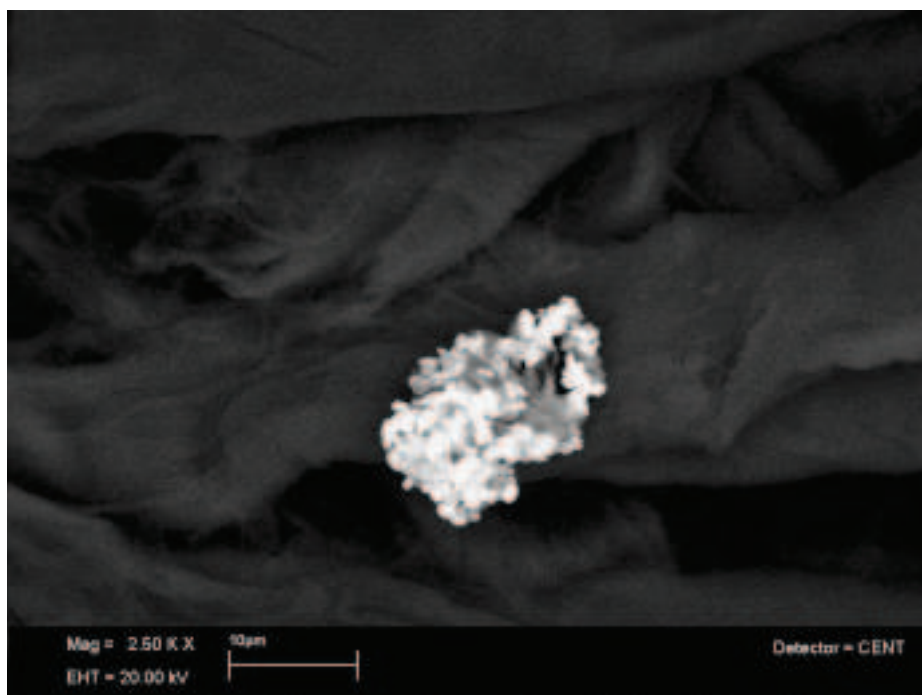


FIGURE III-2

Image prise en électrons rétro-diffusés d'une particule agglomérée (W-S5, plaque haute) contenant du plomb, du chlore et un peu de silicium et de calcium. On distingue clairement les endroits de la particule où se situe le plomb. Le filtre, dans le fond en gris foncé, est constitué de cellulose. Image prise au grossissement de 2500

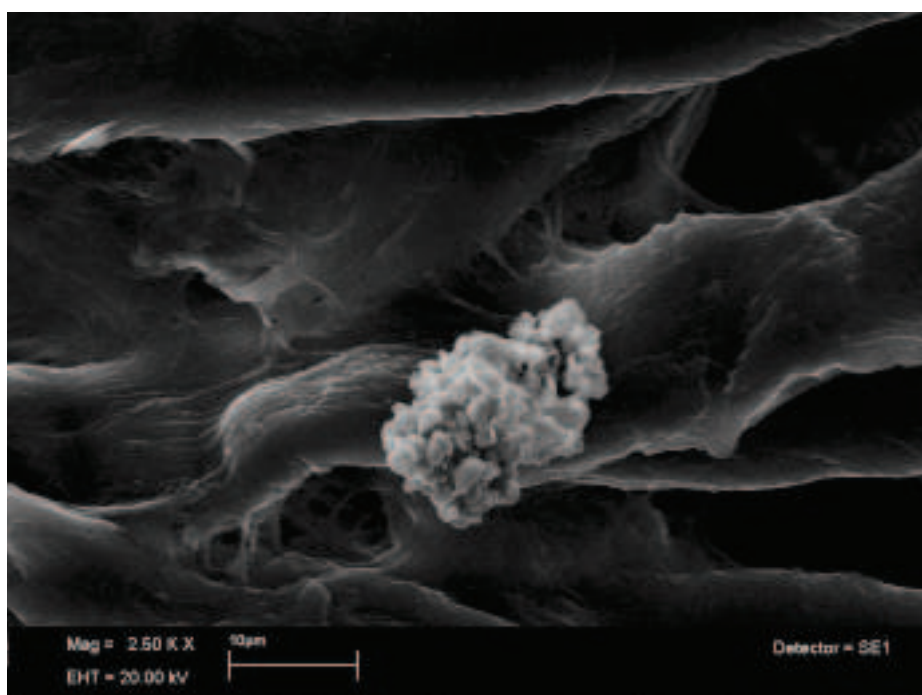


FIGURE III-3

Image prise en électrons secondaires de la même particule agglomérée (W-S5-Plaque haute) qu'en figure III-2. On distingue beaucoup mieux les détails des fibres du filtre et la forme de la particule. Aucune information chimique n'est donnée par cette photo. Image prise au grossissement de 2500

Cependant, bien que Z soit le facteur principal influençant l'intensité des électrons rétrodiffusés, il en existe d'autres comme par exemple le trajet emprunté par chaque électron dans l'échantillon et par conséquent son relief. Des variations d'intensité peuvent donc être liées à la présence de trous et autres imperfections de la surface.

B - Electrons secondaires

Les électrons dits « secondaires » proviennent de l'échantillon lui-même. Ils sont arrachés des orbitales auxquelles ils appartenaient et cela consomme beaucoup d'énergie. Ces électrons sont donc peu énergétiques (< 50 eV) et peu pénétrants. Seule la couche superficielle de la cible émet de tels électrons. Par ce fait, ils fournissent une information de surface qui donnera une grande qualité topographique à l'image. C'est cette image qui donnera l'indication la plus fidèle sur la forme des particules.

Electrons secondaires et rétrodiffusés sont complémentaires dans une étude en microscopie électronique. Les premiers peuvent montrer les imperfections de surfaces engendrant les variations d'intensité chez les seconds. La figure III-3 présente une image en électrons secondaires d'une particule sur un filtre en cellulose. Cette particule est la même que celle présente sur la figure III-2 afin de pouvoir comparer ces deux types d'images.

III.2.2 RAYONS X ET SPECTROMÉTRIE EDS

Nous venons de voir que le faisceau électronique incident interagissait avec la matière de la cible. En plus des phénomènes concernant la couche électronique externe et le noyau des atomes rencontrés, certains électrons des orbitales internes des atomes de l'échantillon peuvent être éjectés suite à une collision avec un électron incident. L'atome devenant instable, un des électrons des couches périphériques va descendre vers cette couche inférieure pour combler la lacune. Ce faisant, il libère une quantité d'énergie sous forme de rayons X. Cette énergie est quantifiable et dépend du quantum d'énergie séparant les deux orbitales. Le spectromètre EDS (Energy Dispersive Spectrometry) couplé au microscope permet de détecter les rayons X émis, selon leur énergie et il est donc possible d'obtenir un spectre d'émission X.

Sur ce diagramme donnant l'intensité en ordonnée et l'énergie des rayons X en abscisse, cela correspond à des raies caractéristiques pour chaque élément chimique. La figure III-4, ci dessous, illustre un spectre d'analyse X correspondant vraisemblablement à un feldspath potassique (orthose).

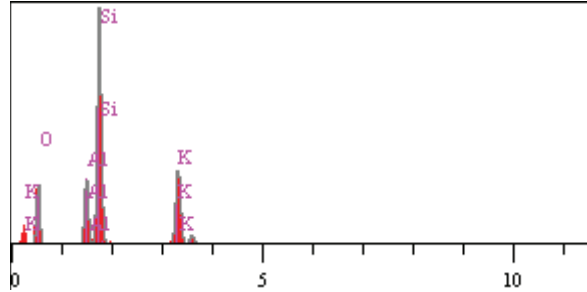


FIGURE III - 4
 Spectre d'analyse X. L'axe des abscisses représente l'énergie des raies caractéristiques (en KeV). Les raies de K, Si, Al et O sont présentes. Il s'agit probablement d'une particule d'orthose ($KAlSi_3O_8$).

Ces raies sont notées :

$$X_y$$

avec X = K si l'électron éjecté provient de la couche la plus interne, L ou M s'il s'agit des couches supérieures ; y vaut α , β , γ , ... selon que l'électron « de remplacement » provient de la couche juste au-dessus ou des couches supérieures. La figure III-5 présente quelques raies caractéristiques.

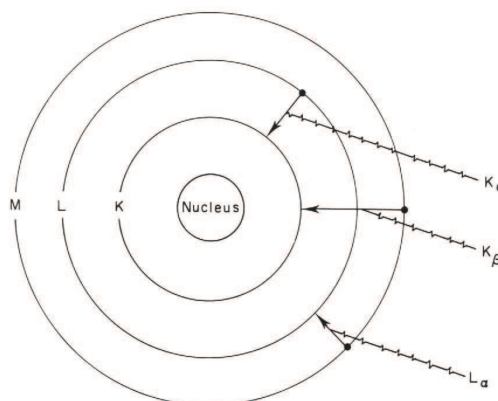


FIGURE III - 5
 Exemples de transitions électroniques possibles et les raies caractéristiques associées. D'après Lawes (1987).

III.2.2.a Analyse qualitative

Chaque élément chimique possède ainsi ses propres raies caractéristiques, ce qui équivaut à une carte d'identité. Cependant il faut apporter quelques remarques quant à cette méthode d'analyse.

- Les éléments trop légers ($Z < 4$) ne sont pas détectés. Ceci est dû à l'absorption du détecteur lui-même. Cela pose un problème pour identifier ou caractériser certaines phases, notamment les phases hydratées. Mais dans la mesure où plus une phase est hydratée, plus elle apparaît sombre en électrons rétrodiffusés, l'imagerie peut apporter des renseignements complémentaires en pareil cas.
- Il n'est pas toujours aisé de repérer les pics de faible intensité, le bruit de fond pouvant parfois être important, selon la nature de l'échantillon. La taille des pics dépend naturellement du temps d'acquisition des spectres ainsi que de la quantité de l'élément chimique dans la phase analysée. Mais cela dépend également d'autres facteurs (absorption, relief, nature chimique, etc.) et il peut arriver que l'identification soit rendue très difficile en raison de ces phénomènes, notamment lors d'une identification automatique.
- Un autre problème rencontré concerne le recouvrement de certains pics. Ainsi, la raie K_{β} du soufre se superpose à la raie M_{β} du plomb, raies qui sont les plus caractéristiques pour ces éléments. Dans cet exemple, l'imagerie ne peut toujours venir en aide : si la phase est très claire, c'est qu'elle contient du plomb mais cela ne signifie pas pour autant qu'elle ne contienne pas de soufre. Pour résoudre ce problème, il faut déterminer d'autres raies caractéristiques pour ces éléments. La raie L_{α} du plomb peut apporter la solution mais comme elle est beaucoup moins intense que la raie M_{β} , elle peut donc ne pas apparaître distinctement du bruit de fond...
- Les analyses se déroulent sous vide (de l'ordre 10^{-5} - 10^{-6} torr) et la tension d'accélération est généralement élevée pour obtenir une réponse suffisante. Certaines phases volatiles (nitrates, ammonium, ...) peuvent, sous de telles contraintes, se désagréger ou se volatiliser lors de l'analyse et ne laisser aucune trace lors de l'observation de l'échantillon. Cela signifie également que ces échantillons doivent impérativement être solides et non pulvérulents.

Cette méthode d'analyse, malgré les points énoncés plus haut, possède de grands avantages :

- Très large domaine d'analyse : tous les éléments dont $Z > 5$, ce qui est pratiquement unique (mais limite l'étude des composés organiques !). Soulignons toutefois le fait que l'émission X ne renseigne en rien les liaisons existantes, les composés chimiques présents. Seuls les éléments sont détectés et, si les conditions s'y prêtent, quantifiés. On ne pourra pas affirmer à la simple vue d'un spectre EDS montrant Pb, S et O qu'il s'agit d'un sulfate de plomb, sulfite ou d'un mélange entre ces composés, avec la présence ou non d'oxyde, hydroxydes, sulfures de plomb, ...
- Facilité et rapidité de l'analyse : Il suffit de pointer l'objet à analyser sur l'image et l'acquisition du spectre d'émission X se fait en quelques secondes, a minima. Les analyses peuvent prendre quelques secondes (pour une identification rapide d'une particule) ou quelques minutes (en vue d'une analyse (semi-)quantitative, toujours pour une particule).
- Analyse aussi bien qualitative que semi-quantitative avec toutefois les conditions qui s'imposent (discutées ci dessous)

III.2.2.b Analyse quantitative.

Il s'agit en fait d'une analyse semi-quantitative, nécessitant des standards de référence. La quantification se base sur la surface des pics des raies caractéristiques (comptage du nombre de coups reçu par le détecteur et dont l'énergie du rayonnement X correspond à la position du pic de référence). Mais comme il l'a déjà été énoncé précédemment, beaucoup de facteurs influencent cette surface (et la hauteur) des pics. Une correction tenant compte de ces facteurs s'impose donc. Le calcul le plus utilisé est la **méthode de correction ZAF**.

La méthode de correction ZAF tient compte des « effets de matrice », c'est-à-dire des interactions entre électrons et la matière de l'échantillon (en fonction de Z pour chaque élément) ainsi que celles entre les rayons X et l'échantillon (A = absorption, F = fluorescence). Cette correction dépend donc de l'échantillon lui-même : sa nature et sa morphologie.

Il n'est pas nécessaire de décrire ici le calcul effectué pour cette correction mais il est indispensable d'indiquer les contraintes qu'elle impose. Les calculs théoriques étant relativement complexes, une simplification est inévitable et la méthode ZAF postule :

- 1) Que l'épaisseur de l'échantillon est très largement supérieure ($\sim \infty$) à l'épaisseur de pénétration des électrons (donc on ne peut obtenir une bonne correction que sur un échantillon d'un μm seulement au minimum—une inclusion dans une phase par exemple—)
- 2) Une surface entièrement plane et parfaitement perpendiculaire au faisceau incident.

Autrement dit, l'analyse quantitative demande une préparation de l'échantillon (sous forme d'une section polie dans une résine, par exemple). Ceci est bien entendu illusoire dans le cas d'un dépôt de particules atmosphériques de quelques microns de diamètre ; nous considérerons donc nos résultats comme indiquant simplement la présence majoritaire d'un certain nombre d'éléments dans le matériau particulaire, sans engager de calcul quantitatif via une routine de correction ZAF.

Les spectres obtenus seront donc exploités directement afin de détecter les éléments majoritaires présents. Un calcul statistique adapté (voir plus loin) permettra ensuite de déterminer les types de particules majoritaires au sein de notre échantillon.

III.3 Préparation des échantillons

Les échantillons devant passer au microscope électronique nécessitent une préparation spécifique. En effet, ils doivent être suffisamment conducteur pour pouvoir faire circuler le surplus d'électron provenant du faisceau et éviter les phénomènes de charge, c'est-à-dire une saturation du détecteur et une image complètement blanche.

Tous les échantillons n'étant pas forcément conducteurs, il faut préalablement procéder à leur métallisation. On place l'échantillon sur un support et l'ensemble est déposé dans une chambre où le vide est fait (4×10^{-2} torr). Dans le cas d'une métallisation au carbone, un courant de plusieurs ampères traverse une tresse de carbone dont l'échauffement par Effet Joule provoque la volatilisation. La vapeur de carbone formée se condense alors sur les parois de la chambre de métallisation et sur les

échantillons introduits. La très fine couche de carbone ainsi déposée se traduira bien entendu par un pic d'émission X lors de l'analyse des particules atmosphériques, ce qui rend impossible la quantification du carbone au sein de ces échantillons. Il est possible, en cas d'étude d'échantillons contenant spécifiquement du carbone, de remplacer celui-ci par un métal noble (l'or par exemple) afin de rendre le spécimen conducteur. Il faudra toutefois, là aussi, tenir compte de la couche d'or formée lors de l'analyse quantitative des éléments légers présents dans le spécimen.

Micic et al. (2000) signale que la métallisation au carbone sur des échantillons d'aérosols peut introduire des artéfacts sur les compositions chimiques (comme nous venons d'en discuter) mais également sur les relevés morphologiques. Il préconise, pour une telle étude, l'emploi d'un ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) qui est capable d'analyser des particules non conductrices et ne nécessite donc pas de métallisation.

III.4 Analyses sur les filtres de prélèvement.

Comme il l'a déjà été mentionné, deux types de supports ont été utilisés pour collecter les particules atmosphériques autour de la fonderie. Pour les filtres totaux, servant à caractériser les particules en suspension dans l'air (aérosols), ce sont des membranes en polycarbonate (Nucléopore®) qui ont été employées. Ces membranes ont une surface plane perforée de multiples petits trous (pores) de 0,4 µm. Notons que les particules inférieures à cette taille seront donc peu présentes en surface de la membrane et que leur rétention n'est due qu'au colmatage progressif des pores. Sur de telles membranes, où la collection des particules se fait par impaction en surface du substrat, une analyse automatique peut aisément s'effectuer en raison du bon contraste obtenu en observation morphologique, entre d'une part le matériau particulaire et d'autre part la surface de la membrane (voir figure III-6).

Pour les plaques de dépôt, les filtres employés sont constitués de polymères celluloseux qui forment des fibres entremêlées (voir figure III-7). Dans une telle configuration, une analyse automatique est tout simplement impossible en raison de l'imbrication entre fibres et particules sédimentées. Il faut donc analyser et mesurer manuellement chaque particule. Les commentaires relatifs à ces deux modes d'analyses sont discutés plus en détail dans les paragraphes qui suivent. Notons tout de même

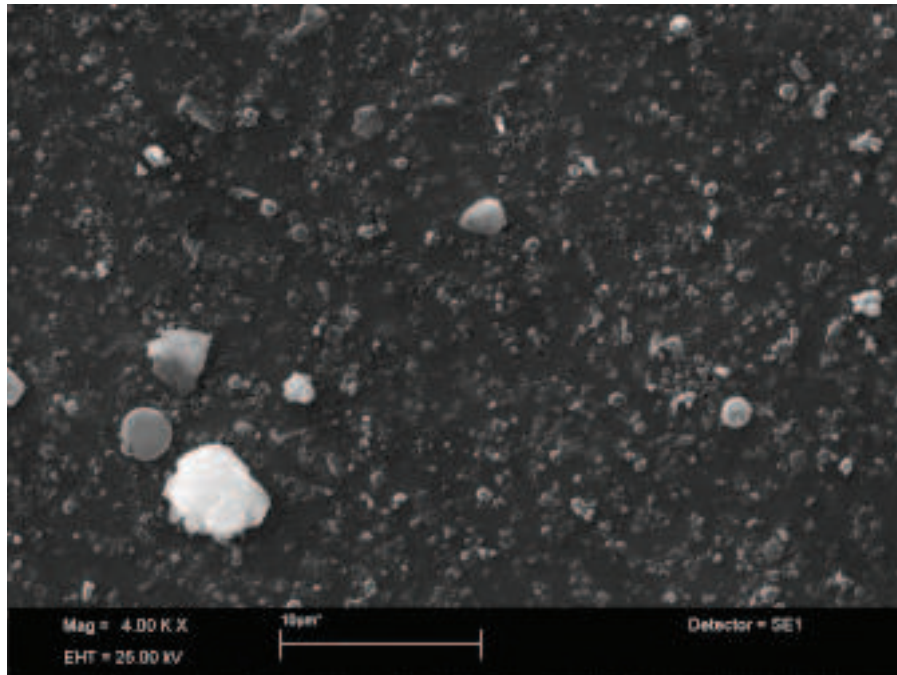


FIGURE III - 6

Image prise en électrons secondaires de particules présentes sur une membrane en polycarbonate perforée (0,4 µm). La surface remarquablement plane se prête facilement à une analyse automatique par reconnaissance particulaire. (Grossissement de 4000)

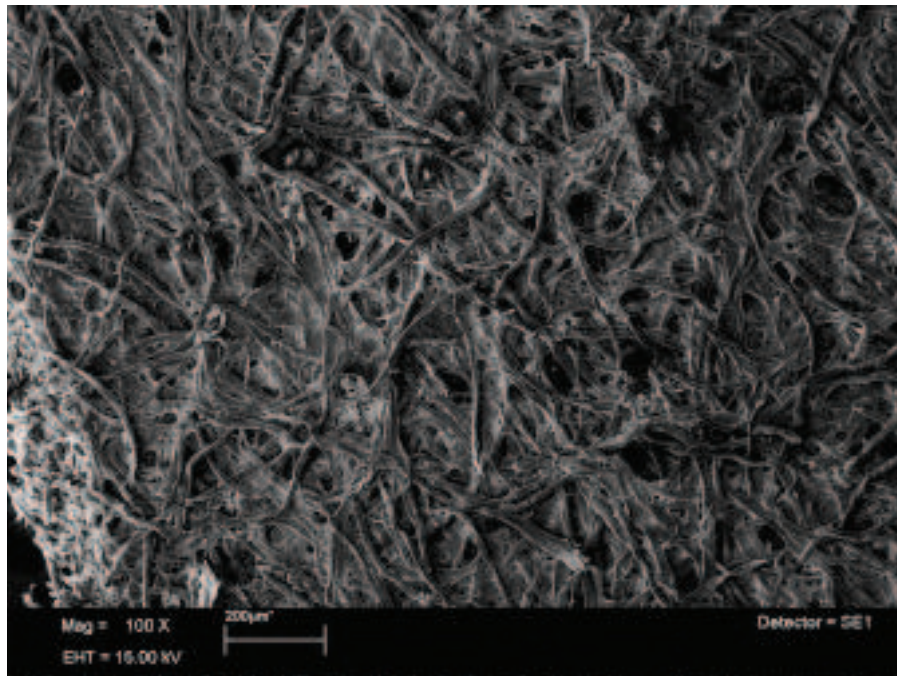


FIGURE III - 7

Image prise en électron secondaires d'une portion de filtre en cellulose utilisé sur les plaques de dépôts. La structure fibreuse de ces filtres limite le ré-envol des particules sédimentées mais elle rend leur recherche difficile.

qu'une analyse automatique permet de mesurer une quantité très importante de particules (2000 par membrane dans cette étude), ce que ne permet pas l'analyse manuelle (entre 50 et 70 particules par plaque de dépôt dans notre cas).

III.4.1 Analyse automatique avec le logiciel Particle Scan

Pour les prélèvements dits « par filtres totaux » (c'est à dire sur membranes Nucléopore®, sans discrimination granulométrique), l'analyse X est réalisée par détection automatique des particules individuelles, à l'aide logiciel Particle Scan™, développé par la Société iXRF (vois plus haut).

Après avoir défini une zone d'environ 8 x 6 mm sur le filtre où seront effectuées les analyses, on règle la focalisation pour obtenir la meilleure image possible, à un grossissement de 4000. Le logiciel va prendre aléatoirement dans cette zone différents champs (dont les dimensions correspondent, via le facteur de grossissement, à l'image affichée à l'écran, soit 45 sur 34 μm) où toutes les particules seront identifiées puis analysées.

Une image en électrons rétrodiffusés (contraste élevé) du champ observé est acquise afin d'obtenir les particules en gris-clair (voire blanc) et la membrane-support en gris foncé à noir. Une série de filtres numériques (traitement de l'image) paramétrés par l'utilisateur afin d'obtenir un ensemble de « tâches » blanches sur fond noir (image binaire), les plus proches possibles de la forme réelle des particules initialement observées en électrons rétrodiffusés, est appliquée à l'image initiale. A partir de ces « tâches » blanche sur l'image, la surface de la particule ainsi que d'autres dimensions (périmètre, élongation,...) sont mesurées. Le centre de chaque particule est alors recherché afin de focaliser le faisceau électronique en vue de l'analyse EDS (voir figure III-8).

Des études antérieures ont montré qu'un temps d'acquisition du spectre d'émission X de 15 secondes convenait au type d'analyse semi-quantitative recherché. L'ensemble des paramètres d'observation et d'analyse X employés lors du traitement des échantillons « filtres totaux » est récapitulé dans l'annexe A. Lorsque toutes les opérations se déroulent sans problème, toute une journée est nécessaire pour analyser un filtre, tenant compte de l'analyse proprement dite, mais aussi de l'acquisition et du traitement des images, etc.

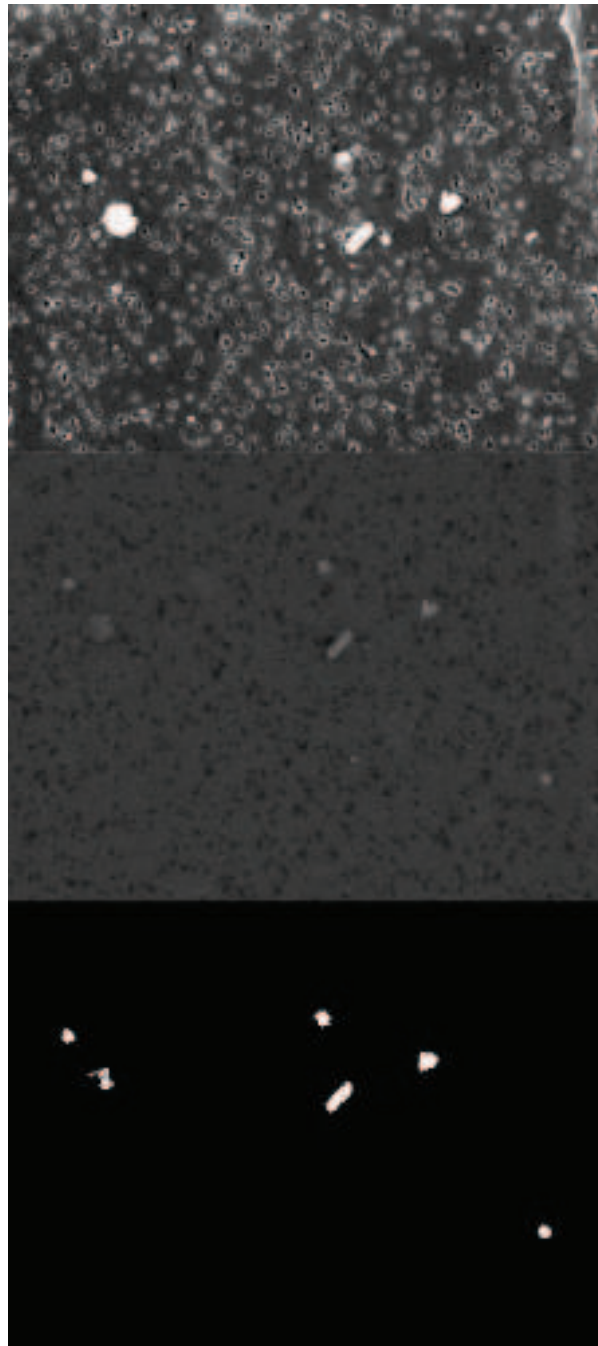


FIGURE III - 8

Étapes de la « binarisation » des images du microscope électronique à balayage en vue d'une analyse automatique. L'image du haut est prise en électron secondaire et indique la position et la forme des particules présentes sur la membrane. L'image du milieu est prise en électrons rétrodiffusés sur la même zone de la membrane. La figure du bas représente l'image après traitement numérique. Les tâches blanches représentent les particules. (Grossissement de 4000)

Notons que lors du traitement numérique, les particules « touchant » le bord de l'image ne sont pas prises en compte. En effet, ces particules tronquées pourraient biaiser les mesures sur les dimensions des aérosols, la partie non présente sur l'image pouvant former la majeure partie de la particule. Par ailleurs, les « tâches » dont l'aire calculée est inférieure à $0,40 \mu\text{m}^2$ (choix de l'utilisateur) ne sont pas prises en compte. En effet, les imperfections du filtre, ou d'éventuels effets de charges très localisés, ainsi que les variations d'intensité du faisceau électronique incident peuvent donner des nuances plus claires par détection en mode « électrons rétrodiffusés », même en l'absence de particules. Ces petites tâches représentent un ensemble de pixels constituant, lors de la binarisation de l'image un « bruit de fond » qu'il est donc nécessaire d'éliminer. Le risque en pareil cas est d'évincer de très fines particules, non prises en compte car attribuées au bruit de fond.

III.4.2 Analyse en mode manuel

Comme nous l'avons déjà signalé, le filtre utilisé pour les plaques de dépôt est beaucoup trop fibreux pour employer la détection et l'analyse automatique des particules. Il a donc fallu rechercher visuellement sur le filtre les particules, puis mesurer ses dimensions et procéder manuellement à l'acquisition du spectre d'émission X. Dans la mesure où elle offre une excellente image de la surface des objets, l'observation en mode « électrons secondaires » peut sembler indiquée pour une recherche « pas à pas » des particules. Toutefois, la présence de nombreux défauts de surface des fibres en cellulose peut laisser croire à la présence de particules et introduire un biais dans l'observation. Ce risque a rendu nécessaire l'utilisation de l'imagerie en mode « électron rétrodiffusés », offrant un bien meilleur contraste « particules sédimentées-fibres de cellulose ».

Cette façon de procéder comporte toutefois une série d'inconvénients dont il faut être conscient. Dans un premier temps, la nature fibreuse du filtre permet aux particules sédimentant de pénétrer entre les fibres de celluloses. Il est logique de penser que les plus fines d'entre elles sont avant tout concernées, laissant les plus grosses en surface. Or, seules les particules de surface sont visibles et analysables. *On peut donc s'attendre à un biais lié à une surestimation de la taille moyenne des particules observées.*

Par ailleurs, bien que l'observation des images par l'utilisateur s'effectue de manière rigoureuse, on ne peut éviter une part de subjectivité. En effet, la reconnaissance

des particules se fait par l'appréciation de l'utilisateur seul, même si sa décision repose sur des critères objectifs tels que les zones claires de l'image. Les particules les plus fines ont donc moins de chance d'être vues par l'observateur, de même que les particules constituées d'éléments légers et offrant donc un contraste moins marqué à l'écran. Par exemple, une fine particule d'un sulfure de plomb sera beaucoup plus visible qu'un aérosol plus gros de silicate d'origine terrigène. Ce biais conduit donc également à surestimer la taille moyenne des particules et à augmenter la quantité relative de particules contenant des éléments lourds.

Enfin, la manière d'estimer la dimension des particules peut jouer également. Les particules sédimentées, par exemple voient également leur diamètre surestimé par la méthode de mesure. L'annexe B explique en détail la manière d'estimer les diamètres appliquée dans cette étude.

La méthode manuelle nécessite donc beaucoup de temps-machine pour la recherche, souvent fastidieuse, de particules dont le taux de présence, c'est à dire le nombre moyen de particules observables par unité de surface, est faible. Rappelons qu'il s'agit là de particules ayant naturellement sédimenté par gravitation, contrairement à la collection forcée par filtration de l'air (« filtres totaux ») qui a pour effet de concentrer la charge particulaire atmosphérique sur une surface limitée. Pour analyser un nombre suffisant de particules tout en restant dans des limites de temps raisonnables, le nombre d'observations et d'analyses X se limite à quelques dizaines de particules par échantillon (typiquement entre 50 et 70).

III.5 Analyse statistique multivariable

La quantité de résultats liés à l'analyse morphologique et chimique de quelques dizaines à plusieurs milliers de particules ne peut se traiter sans faire appel à une méthode statistique multivariables. Les données fournies par spectrométrie EDS sont présentées dans un tableau (une matrice) dont les lignes représentent les objets (échantillons) et les colonnes, les variables (caractéristiques morphologiques des particules, éléments chimiques détectés,...).

Plusieurs méthodes statistiques peuvent être employées pour l'exploitation de ces résultats. Notre choix s'est en définitif porté sur la méthode dite de classification hiérarchique ascendante ou « clustering », en raison de son emploi de plus en plus

étendu en analyse individuelle de particules (Bondarenko et al. 1994 ; Van Malderen, 1995 ; Hoornaert, 2000). Il s'agit de calculer les « similitudes » entre objets et de les rassembler dans un certain nombre de groupes (« clusters »). C'est une méthode assez classique pour des analyses chimiques obtenues par MEB-EDS sur des aérosols (Hoornaert, 2000). Il existe différentes techniques, l'analyse par groupes hiérarchiques et l'analyse par groupe non-hiérarchique. Bien que les deux soient utilisés sur les mêmes données en général, ici seule la première technique est employée.

III.5.1 ANALYSE STATISTIQUE PAR GROUPES HIÉRARCHIQUES

Cette technique est la plus populaire par sa relative facilité de calcul et la possibilité d'illustrer les résultats sous forme de dendrogramme (diagramme en arbre, Bondarenko et al., 1994; Hoornaert,2000).

Au départ, l'analyse hiérarchique considère la matrice de données avec m objets (lignes) et n variables (colonnes). Il existe alors autant de groupes que d'objets. A chaque itération, lors du calcul, les objets « similaires » sont associés de manière à former des groupes moins nombreux mais plus peuplés. Ces groupes peuvent dans les étapes suivantes eux-même fusionner de sorte qu'en dernier lieu, il n'existe qu'un seul groupe contenant tous les objets. On peut alors illustrer graphiquement ces regroupements successifs, de sorte que l'on peut déterminer les étapes du calcul auxquelles les groupes ont fusionné. L'objectif est de trouver le bon niveau dans le dendrogramme qui nous permet d'obtenir le nombre de clusters significatifs (Bondarenko et al., 1994). En fait, à partir d'une certaine étape du clustering, on peut juger que ces groupes sont suffisamment représentatifs et différents pour subir une fusion (qui mélangerait deux groupes distincts) ou une division (qui donnerait deux groupes identiques). C'est ici qu'intervient une part de subjectivité, mais un peu d'expérience et de bon sens limite fortement les biais possibles.

III.5.1.a Calcul des distances

Le problème revient à définir cette notion de similitude ou « similarité » entre particules. Il s'agit donc d'introduire une valeur numérique décrivant l'éloignement ou le rapprochement entre un objet i et un objet j . Une méthode très connue et très employée est le calcul de la distance euclidienne. Pour chaque association des objets i et j , une distance d_{ij} est calculée selon l'équation :

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2}$$

avec n le nombre de variables, x_{ik} est la coordonnée de l'objet i le long du $k^{\text{ième}}$ axe dans un espace à n dimensions (Van Malderen, 1995).

On peut donc convertir la matrice de données $m \times n$ en une matrice symétrique de distances (similarité) $m \times m$. Pour m objets, $\frac{1}{2} m(m-1)$ valeurs doivent être calculées (Hoornaert, 2000). L'emploi de l'outil informatique est donc indispensable.

III.5.1.b Distances et clustering

A partir de cette matrice, le logiciel IDAS® recherche les objets dont les distances sont les plus proches. Des groupes r sont formés et les distances d_{rk} entre ces nouveaux groupes r et les objets k (ou clusters) restants sont recalculées. Ces distances d_{rk} remplacent les distances d_{ik} et d_{jk} dans la matrice des similarités. Le processus est relancé jusqu'à l'obtention d'un unique groupe contenant tous les objets.

Il existe différentes stratégies de regroupement, dépendant de la manière dont on définit la distance entre un groupe et un autre groupe (ou un objet). Quand deux groupes i et j sont assemblés, la distance entre le nouveau groupe r et un autre groupe k est donné par l'équation générale de Lance et Williams (in Hoornaert, 2000) :

$$d_{rk} = \alpha_i d_{ik} + \alpha_j d_{jk} + \beta d_{ij} + \gamma |d_{ik} - d_{jk}|$$

où d_{xy} représente la distance entre les groupes x et y . La valeur des coefficients α_i , α_j , β et γ dépendent de la stratégie de clustering adoptée.

La méthode utilisée par IDAS® est celle qui, d'après Bernard et Van Grieken (in Van Malderen, 1995), semble la meilleure dans le cas des analyses sur aérosols par MEB ; c'est la méthode de Ward qui calcule ces coefficients de la manière suivante (avec m_i , m_j , m_r et m_k le nombre d'objets contenus dans leur groupe spécifique):

α_i	$\frac{m_i + m_k}{m_r + m_k}$
α_j	$\frac{m_j + m_k}{m_r + m_k}$
β	$-\frac{m_k}{m_r + m_k}$
γ	0

Pour faciliter le choix du nombre de clusters à retenir après le traitement, il existe des indicateurs intéressants. L'un des plus connus est le critère de Akaike. Celui-ci se base sur l'équation de Shannon qui exprime une relation entre l'entropie et l'information de sorte que plus le clustering est « bien réalisé », plus l'entropie est faible. Le lecteur trouvera une présentation plus complète dans la thèse de Van Malderen (1995). Bondarenko et al. (1994) explique avec plus de précision et de détails le critère Akaike.

Le logiciel IDAS propose de calculer 4 de ces critères. La description mathématique de ceux-ci est complexe et sort du cadre de cette étude. Ils ne seront donc pas développés.

III.5.2 NORMALISATION DES DONNÉES

La matrice de donnée doit bien souvent subir un pré-traitement afin de limiter notamment les problèmes numériques. Par exemple, deux variables peuvent avoir une unité et un ordre de grandeur différents. La valeur pondérale (numérique) de ces deux variables peut influencer le calcul alors qu'aux yeux de l'utilisateur, ces deux variables ont une valeur descriptive équivalente. Les variables dont les ordres de grandeurs sont faibles risquent alors d'être négligées, alors qu'elles ont une importance capitale. Bien souvent, des calculs de normalisation sont appliqués à la matrice avant de procéder au calcul des distances et au clustering. La normalisation effectuée durant cette étude est présentée dans l'annexe C. Le lecteur comprendra mieux les contraintes liées à cette méthode.

Chapitre IV

Résultats granulométriques

Chapitre IV - RESULTATS GRANULOMETRIQUES

16 échantillons ont été analysés (8 par campagne, c'est-à-dire 4 membranes en polycarbonate pour les particules en suspension, 4 filtres en fibres cellulosiques pour les particules sédimentant). Le choix des sites, les conditions de prélèvement et les conditions météorologiques ont été présentées dans le chapitre 2 relatif à la campagne de prélèvement.

Les résultats granulométriques sur les particules en suspension (filtres totaux) seront dans un premier temps présentés et discutés. Les deux campagnes (été et hiver) seront comparées. Ensuite interviendront les résultats des plaques de dépôt et leur comparaison inter-saisonnière. Un regard sera finalement porté sur les différences majeures entre particules sédimentées et aérosols.

IV.1 Particules en suspension : filtres totaux.

1500 à 2000 particules par échantillon ont été caractérisées par leur diamètre (exprimées en μm). Les distributions granulométriques obtenues sont présentées sous forme graphique. Les particules de diamètre proche sont regroupées par classe de 0,33 μm de largeur, soit un tiers de micron. Le choix porté sur ce nombre se justifie par un nombre trop élevé de classes pour une largeur inférieure (>100 pour une largeur de 0,25 μm) et trop peu discriminant pour une largeur plus importante. A titre de comparaison, les distributions granulométriques des particules comprenant du plomb ont été données.

Chaque distribution a été caractérisée par sa médiane et son mode, la moyenne arithmétique n'ayant aucune signification pour ce genre de distribution granulométrique. En effet, l'analyse des résultats montre qu'aucune des distributions granulométriques ne suit une loi normale (cf. discussion dans la partie introductive relative aux aérosols). Ces distributions sont présentées en log-normale, l'axe des abscisses étant logarithmique.

IV.1.1 CAMPAGNE D'ÉTÉ (25/07/2001)

Les différents graphiques représentant les distributions granulométriques des aérosols de la campagne d'été sont donnés par les figures IV-1 à IV-6.

Les distributions granulométriques obtenues pour l'ensemble des particules des échantillons s-S2, s-S5, s-S7 et s-S8 présentent globalement peu de différences : elles ont toutes une distribution monomodale et des valeurs très proches de médianes et modes. Il est à noter l'unanimité pour le mode ($0,99 \mu\text{m}$), représentant la classe la plus représentée.

Par ailleurs, le site S-S2, en amont du panache de la raffinerie, montre une médiane légèrement supérieure aux autres ($1,27 \mu\text{m}$ contre des valeurs entre $1,11$ et $1,17 \mu\text{m}$ pour les autres). Cependant, cette différence ne se fait qu'au dixième de micron et étant donné le niveau d'incertitude (liée à l'échantillonnage et aux mesures) elle n'est sans doute pas très significative.

Il n'y a donc pas d'évolution granulométrique des particules atmosphériques en suspension en fonction de la position par rapport à la raffinerie de plomb, toute nature chimique de particules confondues.

Pour ce qui est des particules riches en plomb, les histogrammes représentent un nombre bien moins élevé de diamètres mesurés (< 100). On dispose par ailleurs de cette distribution uniquement pour les stations s-S5 et s-S7, le nombre de particules de plomb associées aux autres stations (s-S2 et s-S8) étant insuffisant pour pouvoir représenter une distribution granulométrique. Bien que moins marquées, les distributions ont la même tendance que celles obtenues pour l'ensemble des particules. Les valeurs statistiques ne permettent pas de mettre en évidence une taille médiane différente pour les aérosols riches en plomb. En résumé, les particules en suspension contenant du plomb présentent la même granulométrie, dans cette campagne, que toute autre particule dépourvue de ce métal.

On peut remarquer le nombre plus élevé de particules de plomb (98) dans la station s-S7 par rapport à la station s-S5 (57). La station s-S5 est pourtant dans l'axe du panache des émissions de la raffinerie et est donc supposée plus exposée. Cette observation n'est

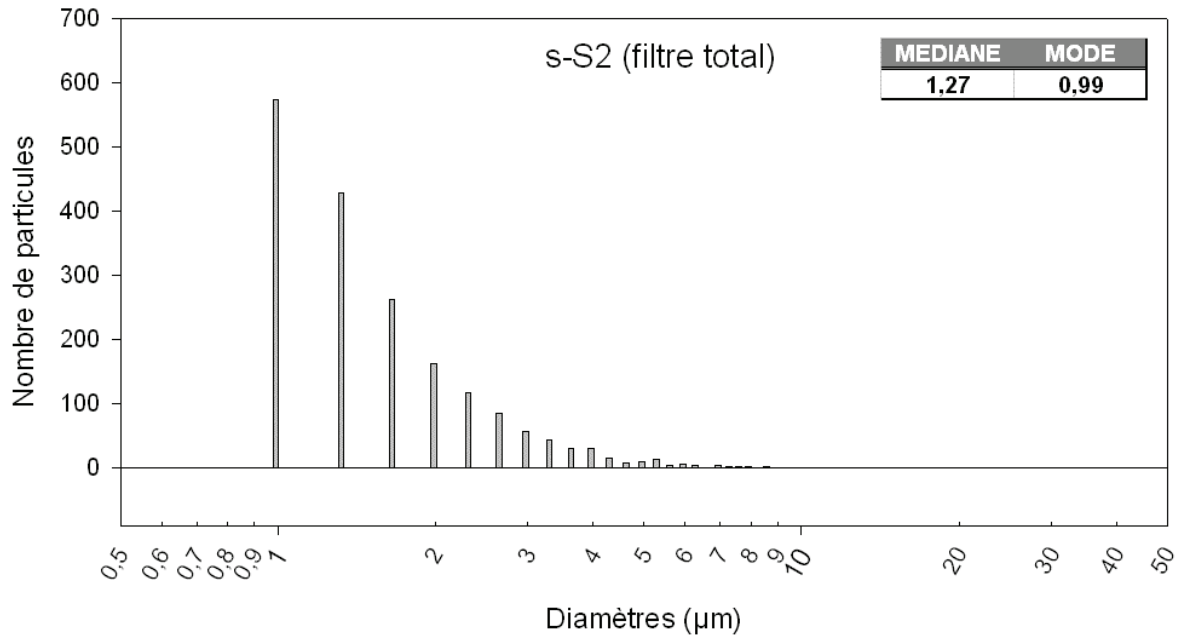


FIGURE IV - 1

Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S2 (campagne d'été). Cette station est située en amont de la fonderie étudiée.

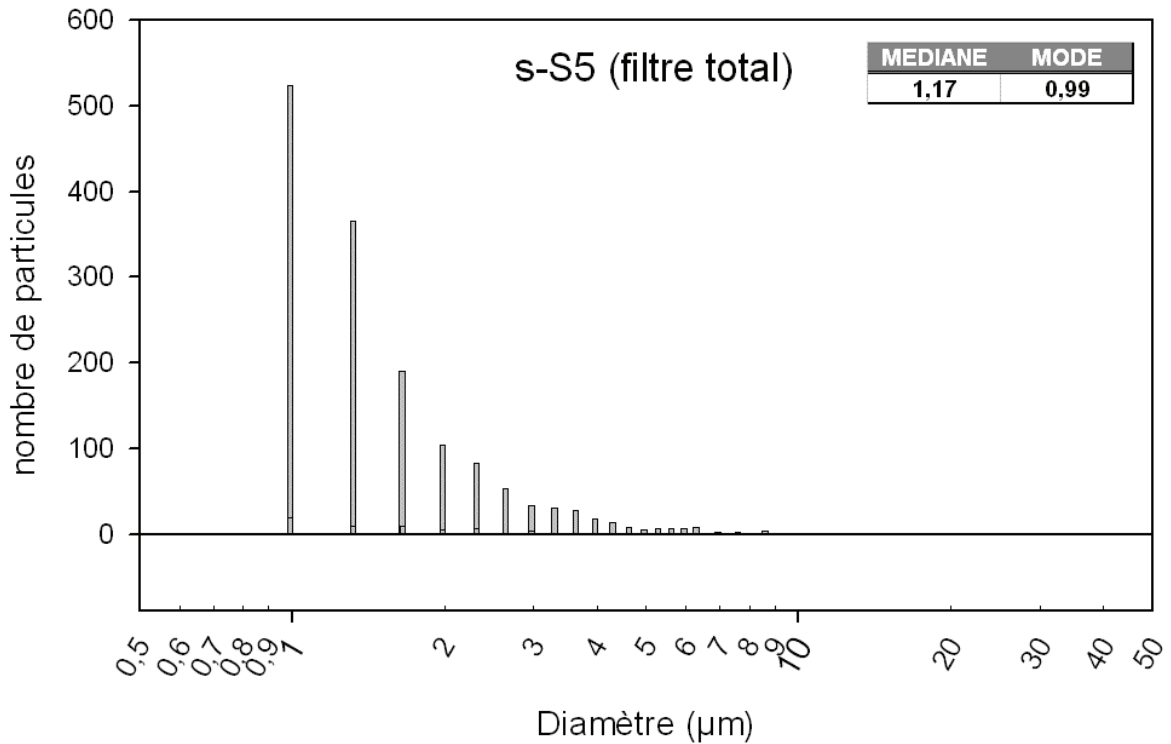


FIGURE IV - 2

Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S5 (campagne d'été). Cette station est située en aval de la fonderie étudiée, dans la direction des vents (et des fumées émises par l'usine en question).

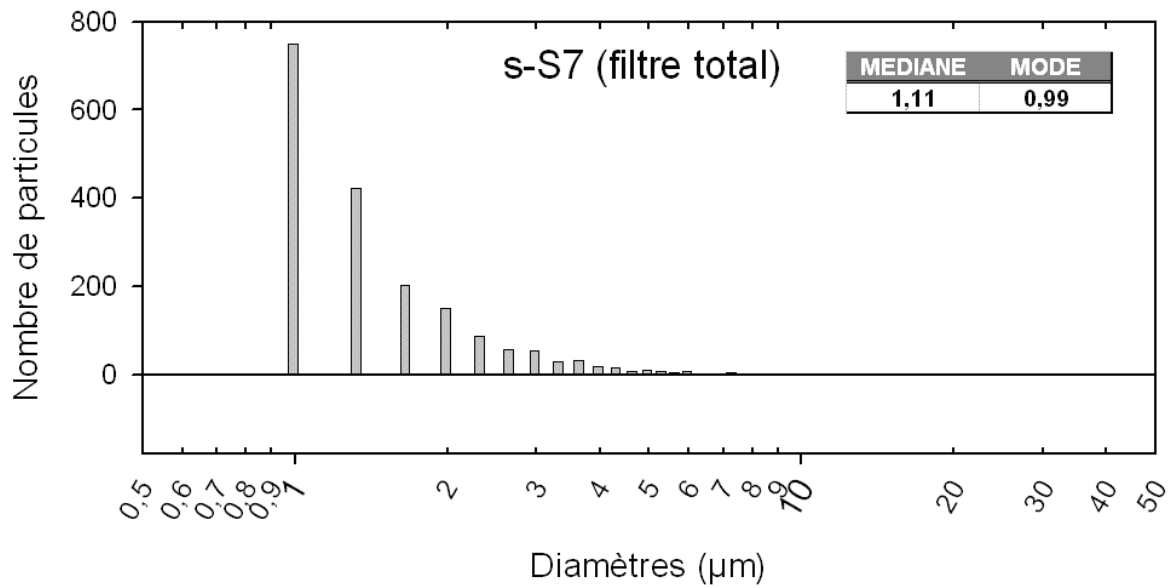


FIGURE IV - 3

Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S7 (campagne d'été). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

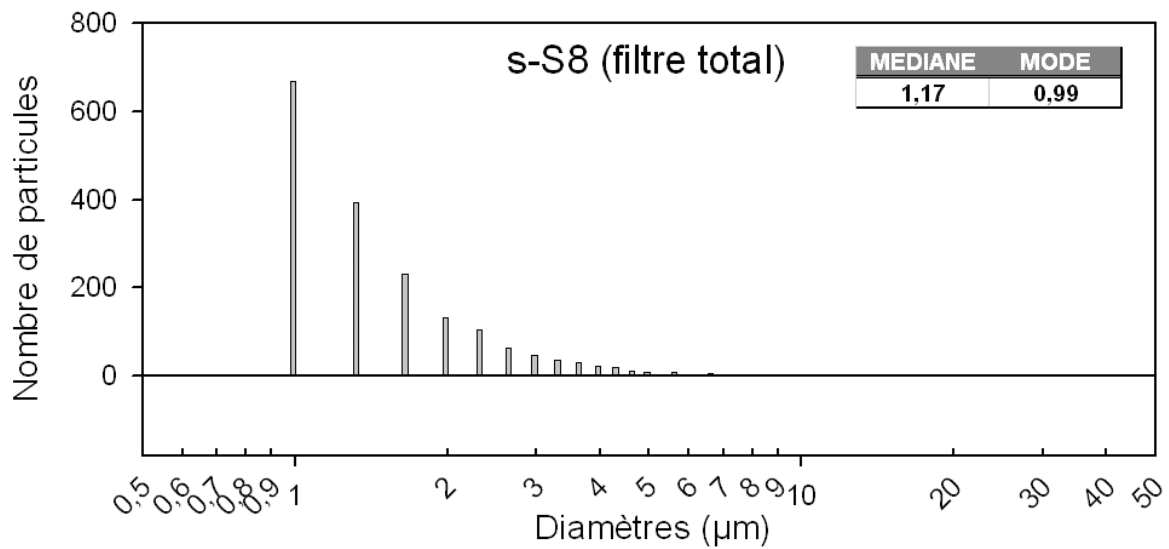


FIGURE IV - 4

Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S8 (campagne d'été). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

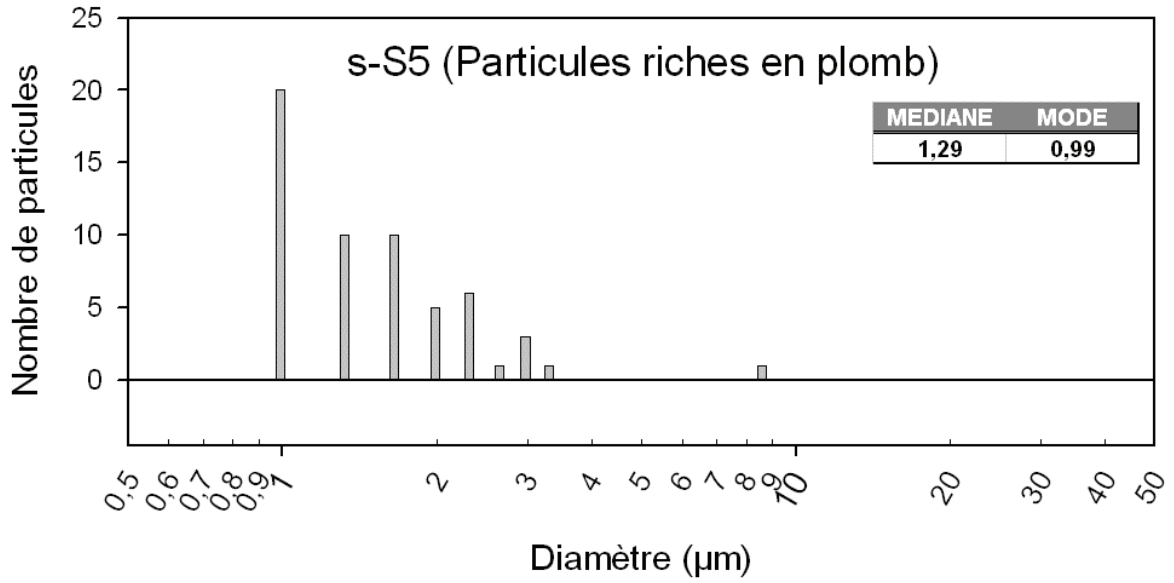


FIGURE IV - 5
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S5 (campagne d'été).

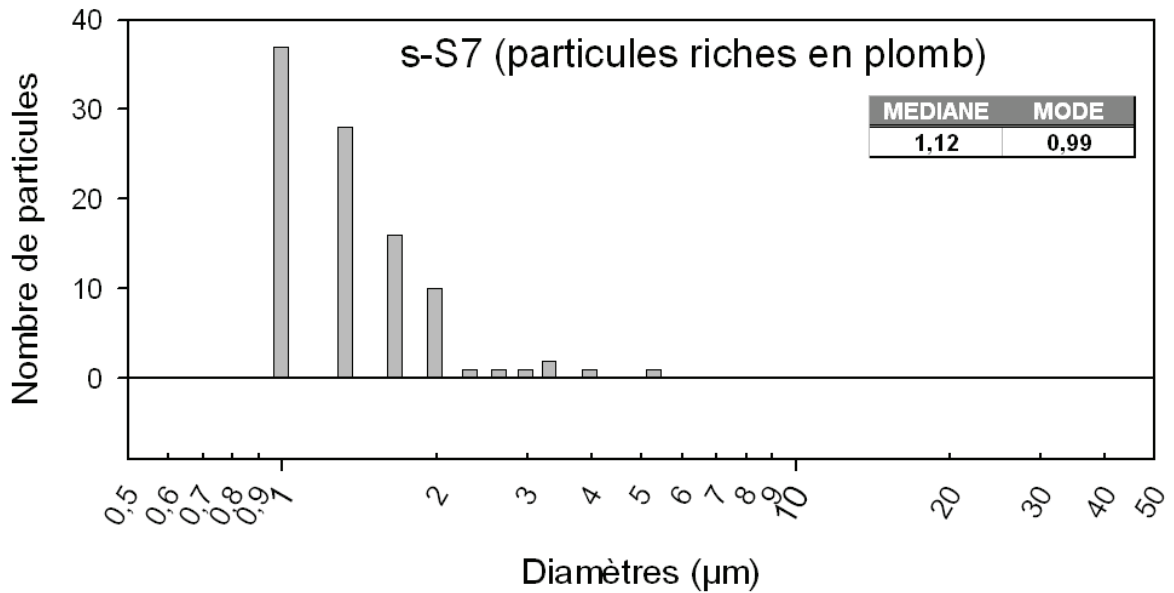


FIGURE IV - 6
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S7 (campagne d'été).

cependant pas très indicative : le nombre de particules de plomb dépend des champs aléatoires analysés sur les filtres. La quantité de plomb présent dans l'atmosphère est mieux exprimée par la concentration en plomb en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'air filtré, mesurée par ailleurs par absorption atomique après digestion acide des échantillons. Ces concentrations ne seront cependant pas exposées dans ce rapport, ne faisant pas l'objet de ce travail.

IV.1.2 CAMPAGNE D'HIVER (08/03/2002)

Pour les échantillons de la campagne d'hiver, les observations sont très semblables à celles de la campagne d'été (figures IV-7 à IV-12). Les distributions sont asymétriques (les particules trop fines ne sont pas détectables par cette méthode) et se ressemblent toutes très fortement. Elles possèdent une allure identique à celle des distributions de la campagne d'été (les modes sont également tous à $0,99 \mu\text{m}$). La remarque est également applicable au cas des particules de plomb.

D'une manière générale, l'ensemble des particules, dans toutes les stations, montre des diamètres légèrement plus fins pendant cette campagne d'hiver par rapport à celle d'été (médianes proches de $1 \mu\text{m}$). Les analyses chimiques sur ces particules pourront donner des éléments d'explication pour cette observation (voir chapitre suivant).

Curieusement, la station en amont de l'usine (w-S2) montre, comme lors la campagne précédente, une granulométrie légèrement plus élevée (médiane = $1,25 \mu\text{m}$). On ne peut imputer cela à un effet de site, celui-ci étant différent de la campagne d'été en raison de la direction opposée des vents et il est très peu probable que cet effet soit présent lors des deux campagnes.

Comme pour la campagne d'été, il semble que l'erreur commise sur ces mesures de diamètre est à prendre en compte. Néanmoins, le fait que les stations en aval de la fonderie soit associée à des particules plus fines qu'en amont pourrait s'expliquer par le temps de résidence relativement court des particules émises par cette source. Il n'y aurait alors pas eu de temps suffisant pour permettre la coagulation des fines particules en amas plus grossiers.

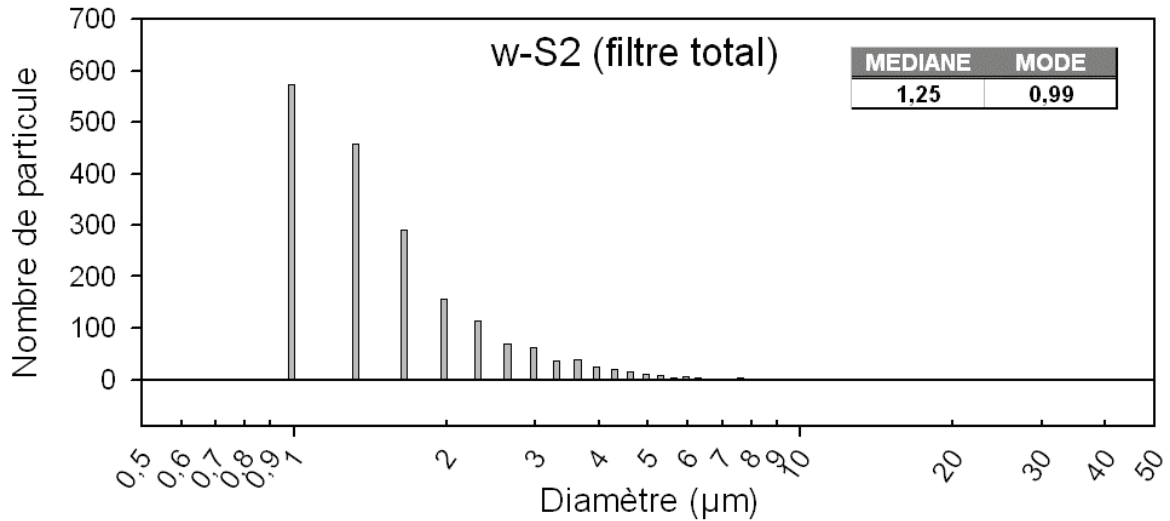


FIGURE IV - 7
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S2 (campagne d'hiver). Cette station est située en amont de la fonderie étudiée.

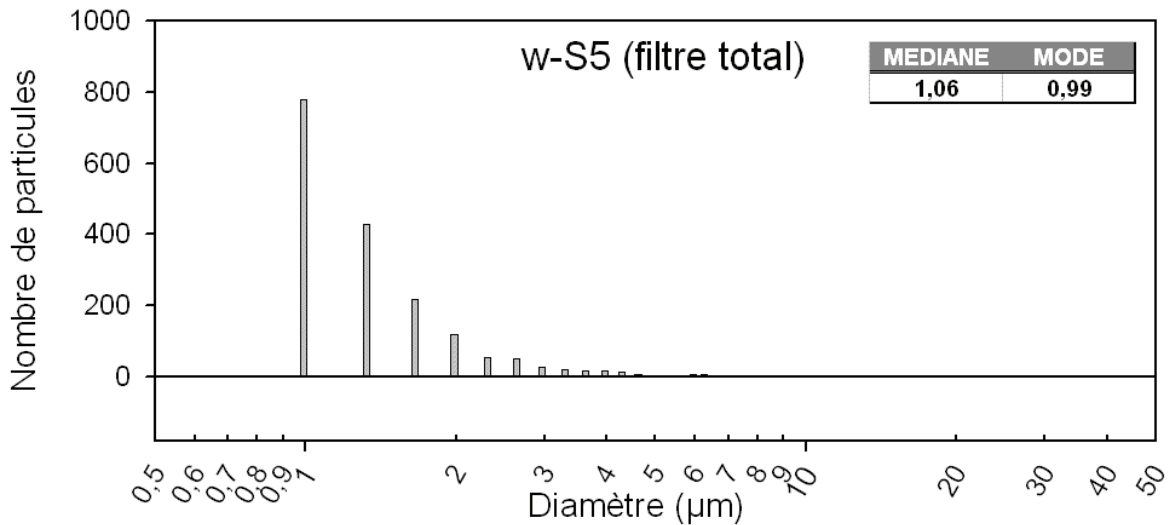


FIGURE IV - 8
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S5 (campagne d'hiver). Cette station est située en aval de la fonderie étudiée, dans la direction des vents (et des fumées émises par l'usine en question).

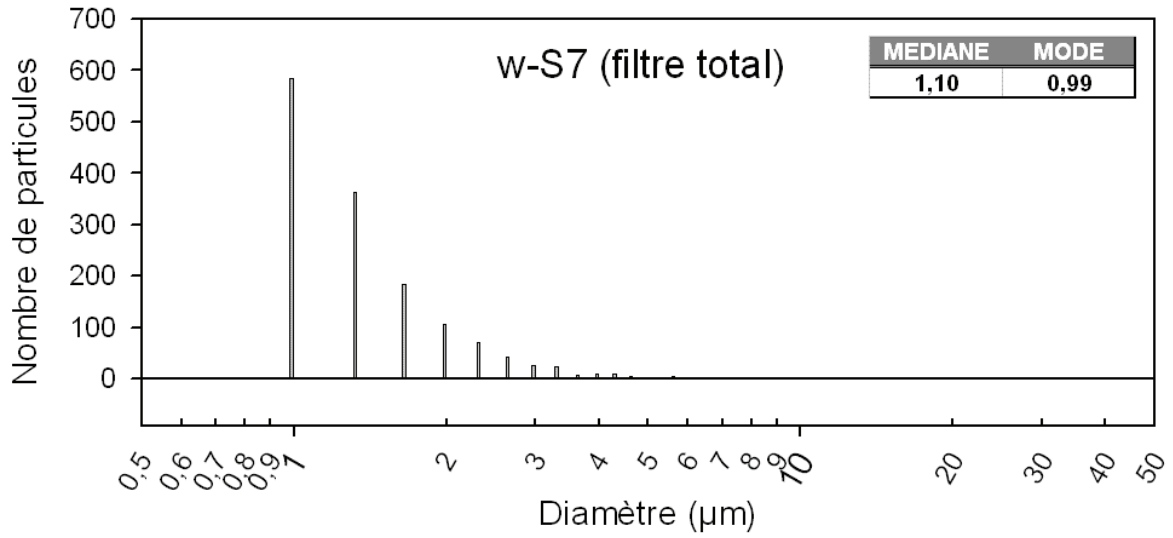


FIGURE IV - 9

Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S7 (campagne d'hiver). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

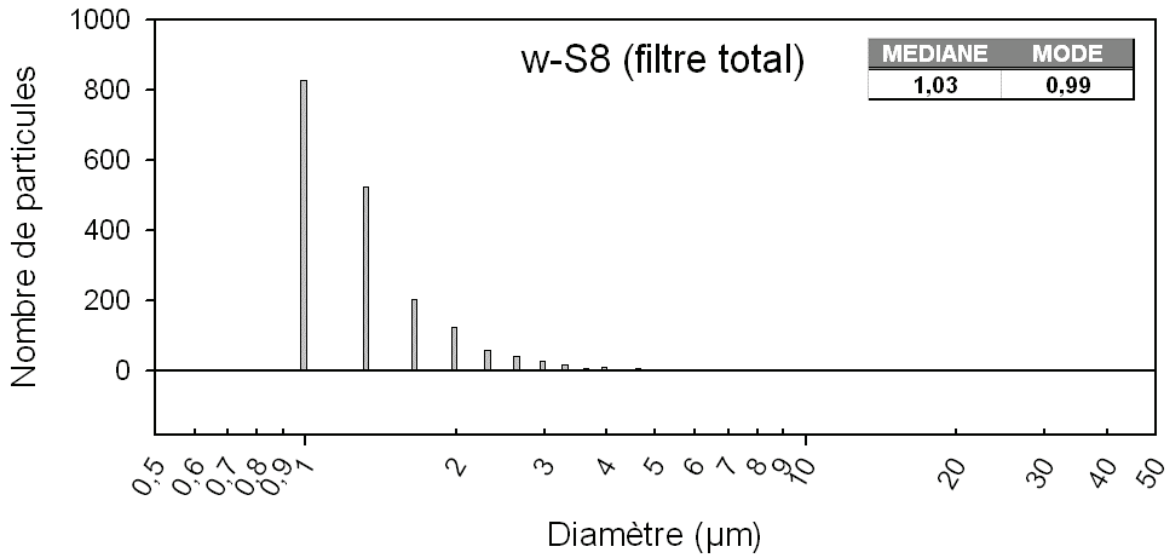


FIGURE IV - 10

Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols prélevés en station S8 (campagne d'hiver). Cette station est placée latéralement par rapport au panache de l'usine.

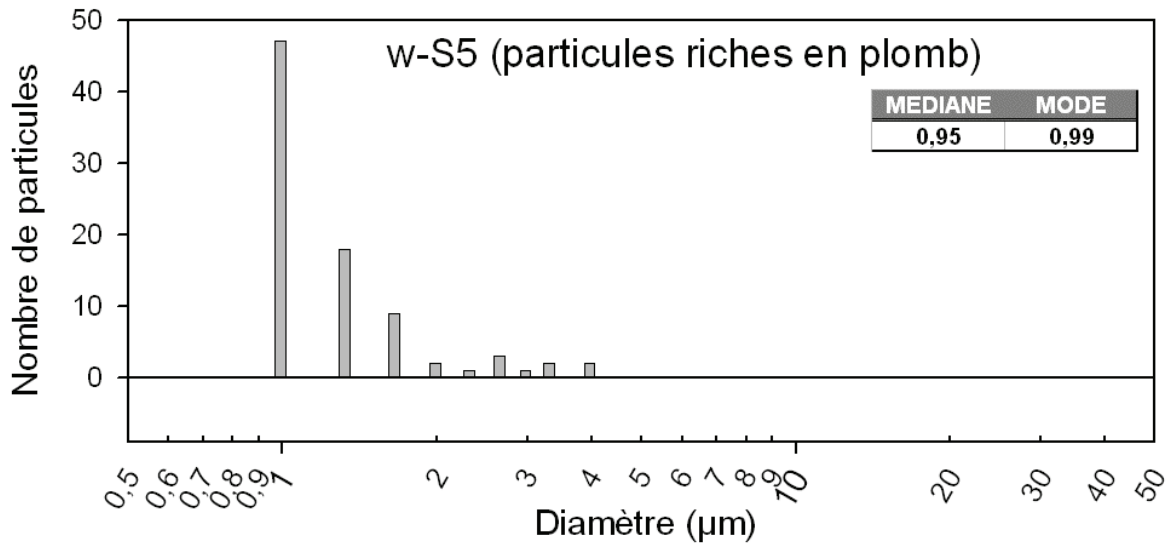


FIGURE IV - 11
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médians et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S5 (campagne d'hiver).

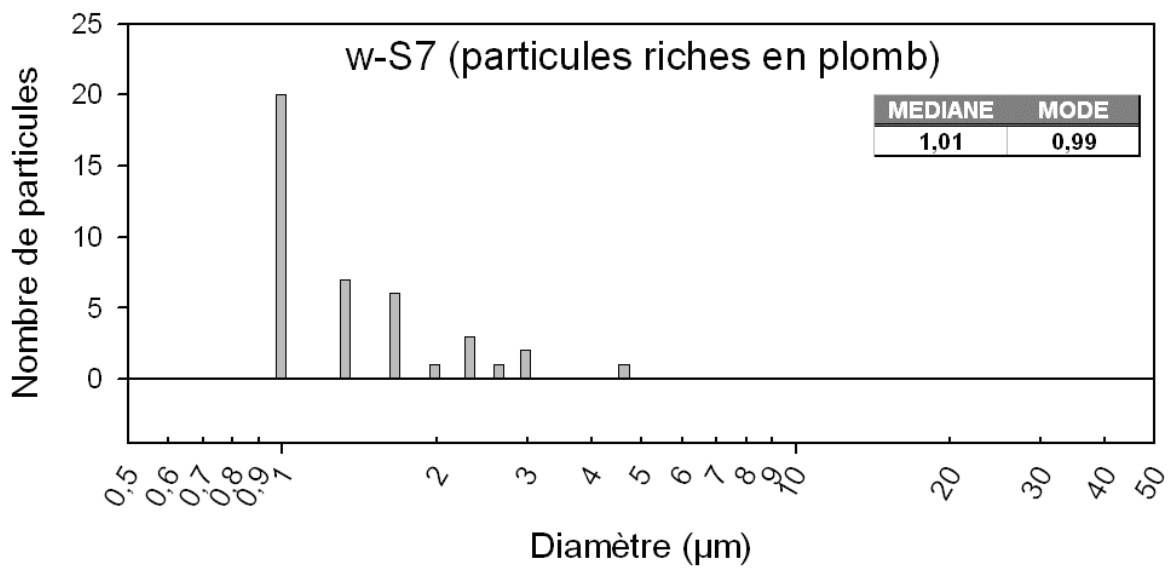


FIGURE IV - 12
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des aérosols riches en plomb prélevés en station S7 (campagne d'hiver).

IV.2 Particules sédimentées : plaques de dépôts.

La particularité des filtres celluloseux employés sur les plaques de dépôt a été discutée dans le chapitre 3 (« matériel et méthodes »). La difficulté à retrouver manuellement les particules au sein de l'amas de fibres constituant le filtre nous a contraint à limiter le nombre de particules analysées à une cinquantaine. Les distributions granulométriques en découlant sont donc beaucoup moins nettes que celles obtenues pour la filtration totale. Les intervalles (largeur des classes) utilisés pour les histogrammes sont donc $0,5 \mu\text{m}$ à cause d'un nombre trop restreint de particules dans les classes de largeur inférieure. Aucune discrimination d'avec les particules riches en plomb n'a été effectuée, toujours à cause du nombre peu élevé de mesures.

Une surestimation des diamètres a été évoquée (chapitre 3) comme une autre conséquence de la recherche manuelle des particules : particules les plus fines entre les fibres, surestimation des surfaces, appréciation de l'utilisateur. Les valeurs utilisées pour les histogrammes sont les diamètres corrigés (voir annexe B).

IV.2.1 CAMPAGNE D'ÉTÉ

Une première constatation au regard des graphiques présentés sur les figures IV-13 à IV-16 est une distribution granulométrique moins « lisse » et donc des modes très variables et non significatifs. Cela est dû bien évidemment au nombre moins élevé de mesures (entre 45 et 72 particules).

La gamme de particules observées est plus large ($0,79 \mu\text{m}$ - $57 \mu\text{m}$), on trouve ainsi parmi les particules sédimentables des particules plus grosses, absentes des échantillons prélevés par filtration totale et représentant la matière en suspension. En fait, ces grosses particules ont un temps de résidence dans l'atmosphère trop court pour faire partie de cette matière particulaire en suspension.

L'échantillon recueilli en amont de la raffinerie (s-S2), donc caractéristique du bruit de fond géochimique, montre une granulométrie plus grossière (médiane = $8,15 \mu\text{m}$) que les échantillons prélevés en aval de la raffinerie donc sous une influence potentielle de celle-ci (médianes = 5.72 – $6.94 \mu\text{m}$).

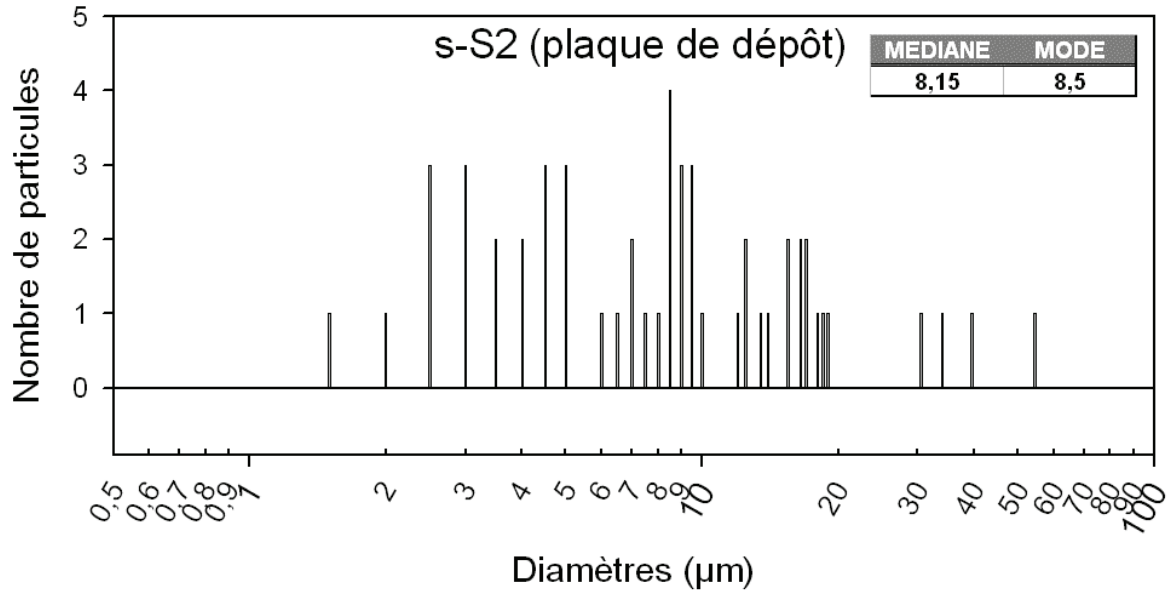


FIGURE IV - 13
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S2 (campagne d'été), située en amont de la fonderie.

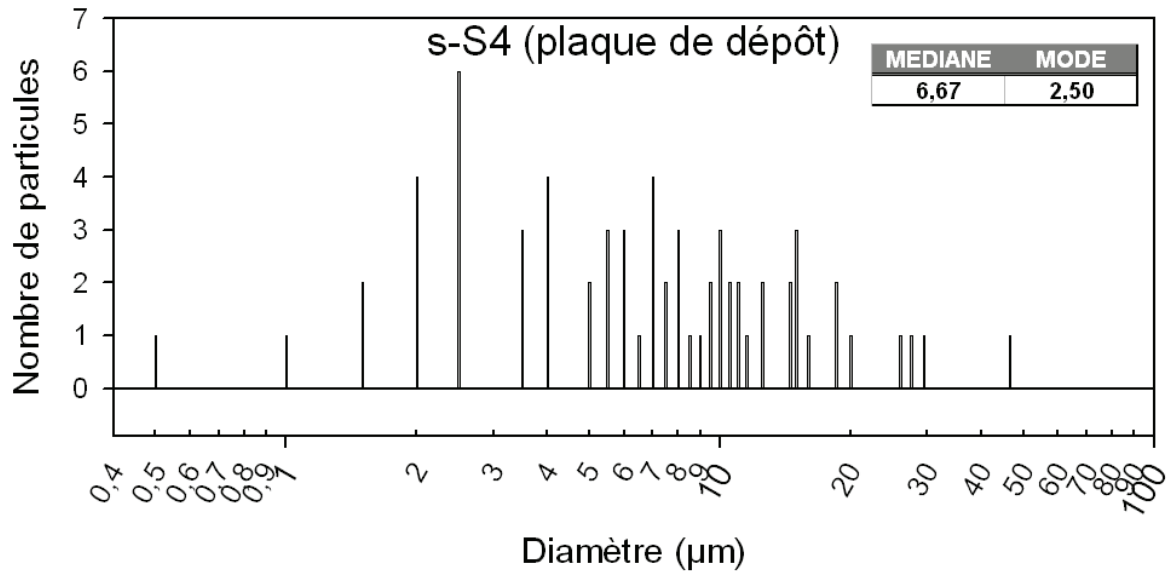


FIGURE IV - 14
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S4 (campagne d'été), plaque de dépôt la plus proche de la fonderie.

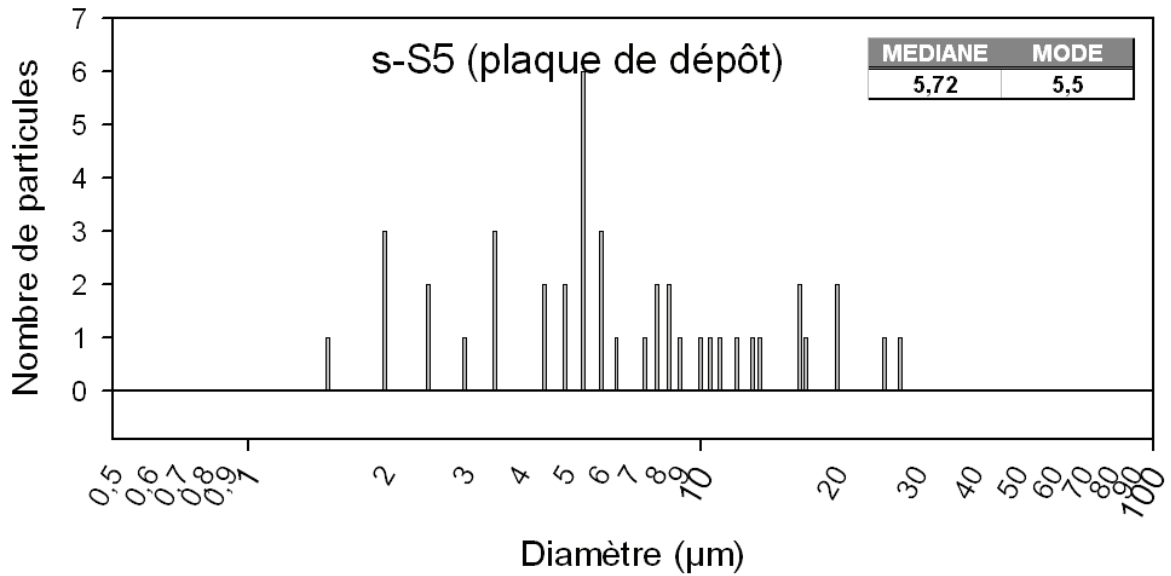


FIGURE IV - 15
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S5 (campagne d'été).

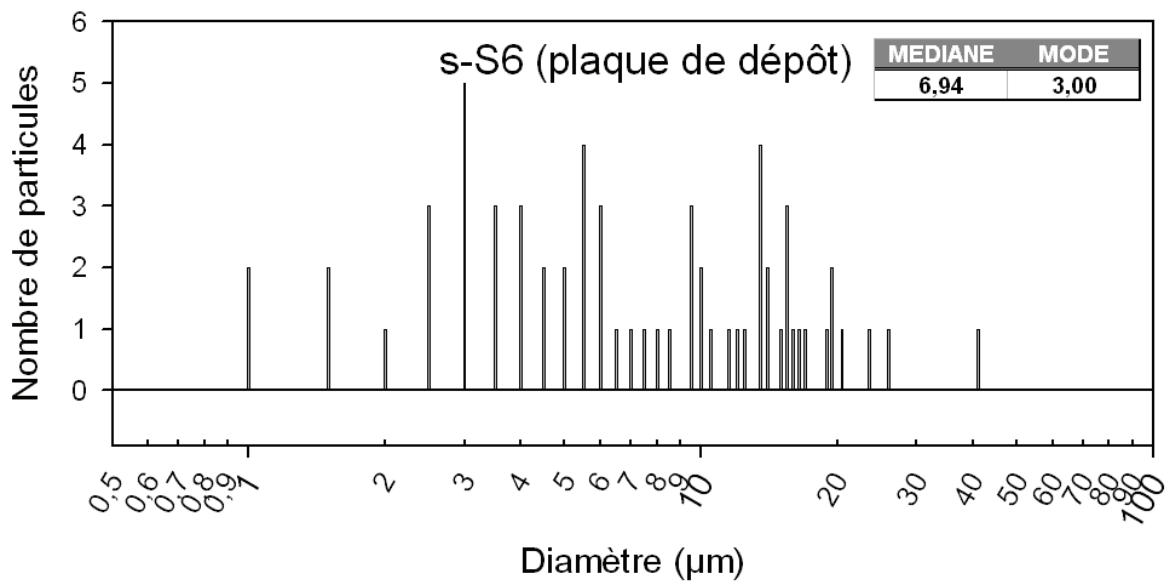


FIGURE IV - 16
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station S6 (campagne d'été), station la plus en aval de cette étude sur plaque de dépôt.

Ce phénomène avait déjà été constaté pour les particules en suspension mais les écarts observés étaient plus faibles.

La figure IV-17 illustre l'évolution granulométrique des particules sédimentées sur les différentes stations. On peut remarquer la décroissance de granulométrie des particules sédimentables pour les stations sous influence directe de la raffinerie (s-S4 et s-S5), puis un retour vers des particules dont la taille est plus proche du bruit de fond pour la dernière station (s-S6), la plus éloignée de la source.

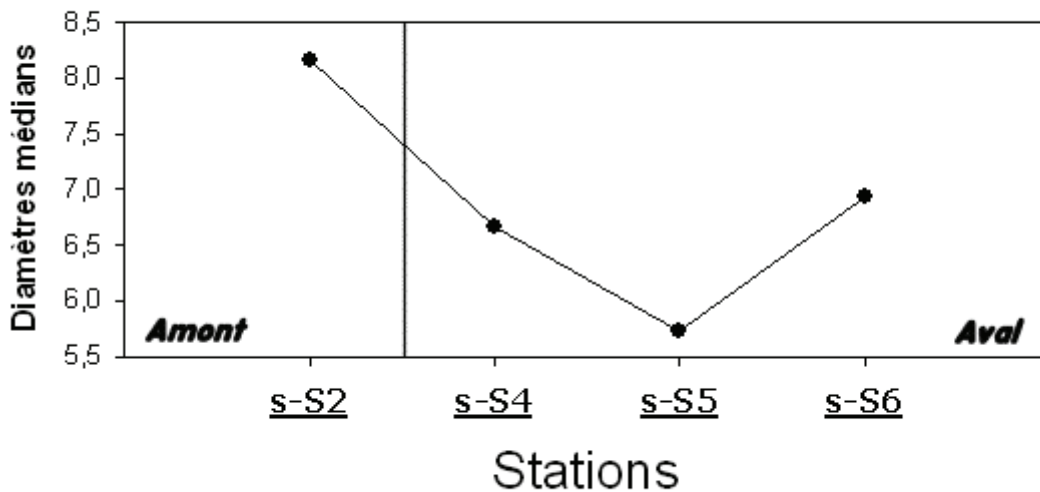


FIGURE IV - 17

Evolution granulométrique des particules sédimentées en fonction des stations (et de la distance par rapport à l'usine). Rappelons que s-S2 est en amont de la fonderie, les autres en aval.

Par ailleurs, l'allure générale des distributions granulométriques observées pour les stations situées en aval de la fonderie ne montrent pas de différences notables entre-elles, sauf peut-être pour la station s-S6. Cette station, la plus éloignée de la raffinerie semble montrer, contrairement aux autres, une distribution granulométrique bimodale : le plus vraisemblable serait que l'un des modes soit associé aux émissions de la fonderie de plomb l'autre soit dû au bruit de fond géochimique, dont l'abondance relative serait ici plus élevée qu'en S4 et S5.

Si le bruit de fond peut être clairement caractérisé par des particules de taille médiane de 8 µm, la taille des particules sédimentables associées à la fonderie est plus difficile à préciser. En effet, les émissions de la fonderie sont à la fois canalisées et

diffuses (envol et/ou ré-envol de particules déposées au sol ou issues des tas de minerais et du crassier). La taille moyenne des particules sédimentables issues des émissions diffuses est probablement plus élevée que celle des émissions canalisées. Ainsi, les émissions totales de la fonderie sont probablement caractérisées par une gamme de taille de particules relativement large. Les plus grosses particules sédimentant plus rapidement, le diamètre médian en s-S4 est plus élevé qu'en s-S5, station plus distante de la source pour laquelle les particules les plus grossières ont déjà en partie sédimenté. Un ré-envol local de particules déposées antérieurement pourrait également expliquer le double mode observé en s-S6. La distribution n'est toutefois pas suffisamment nette pour certifier cette bimodalité.

IV.2.2 CAMPAGNE D'HIVER

Les résultats des analyses sur les plaques de dépôt de la campagne d'hiver sont donnés dans les figures IV-18 à IV-21. La figure IV-22 montre l'évolution granulométrique entre les différentes stations et les différentes campagnes.

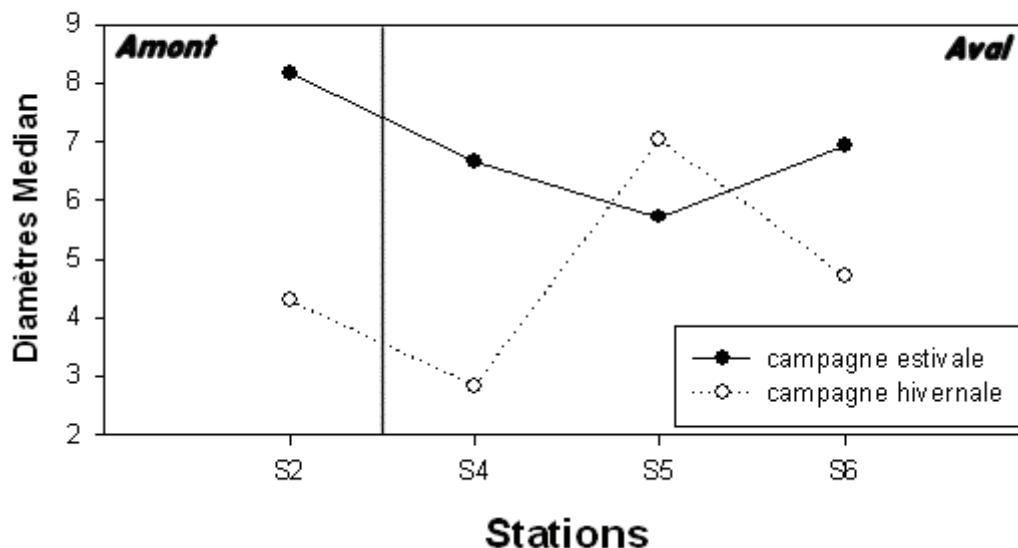


FIGURE IV - 2 2

Evolution granulométrique des particules sédimentées en fonction des stations (et de la distance par rapport à l'usine) pour les deux campagnes de prélèvement. Rappelons que les stations -S2 sont en amont de la fonderie, tandis que les autres sont positionnées en aval.

On remarque que, comme pour la campagne estivale, les émissions de la fonderie de plomb ont un impact sur la granulométrie des particules sédimentables à proximité de la source puisque les diamètres médians des stations w-S4 et w-S5 sont bien distincts de

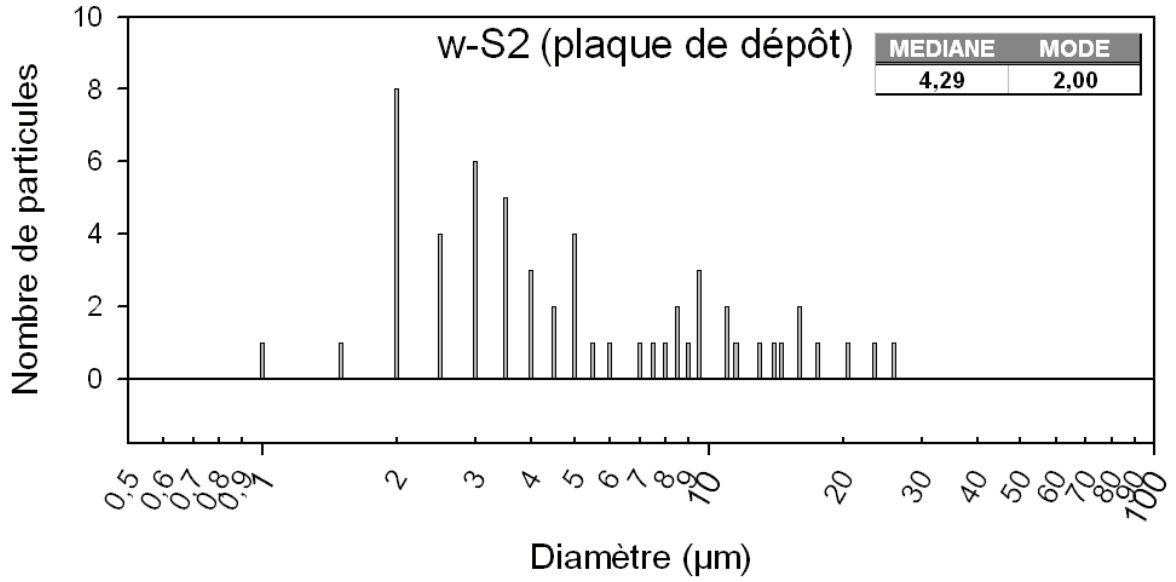


FIGURE IV - 18
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S2 (campagne d'hiver), station en amont de l'usine.

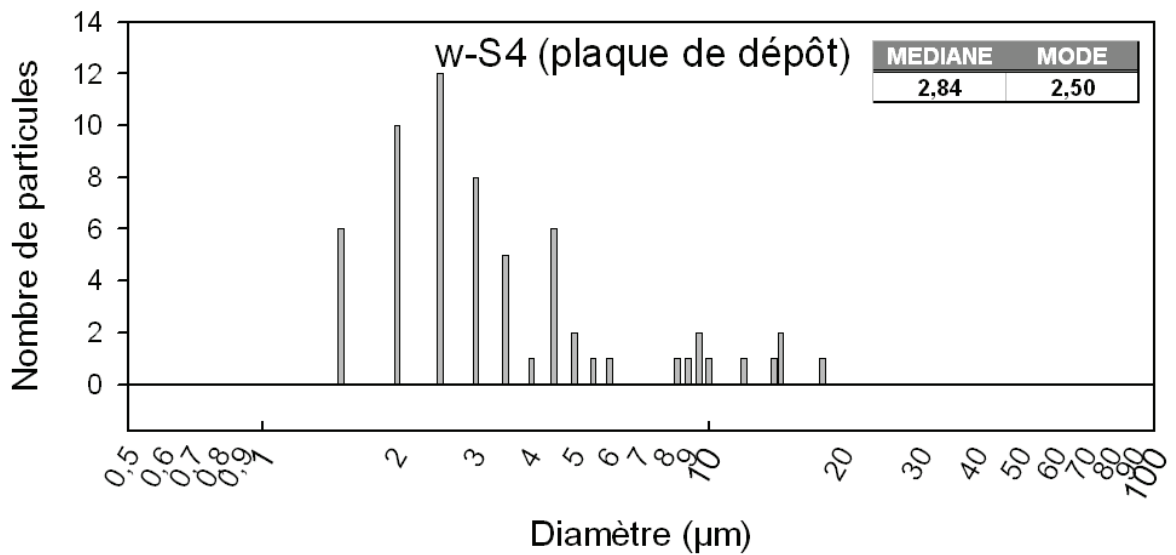


FIGURE IV - 19
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S4 (campagne d'hiver).

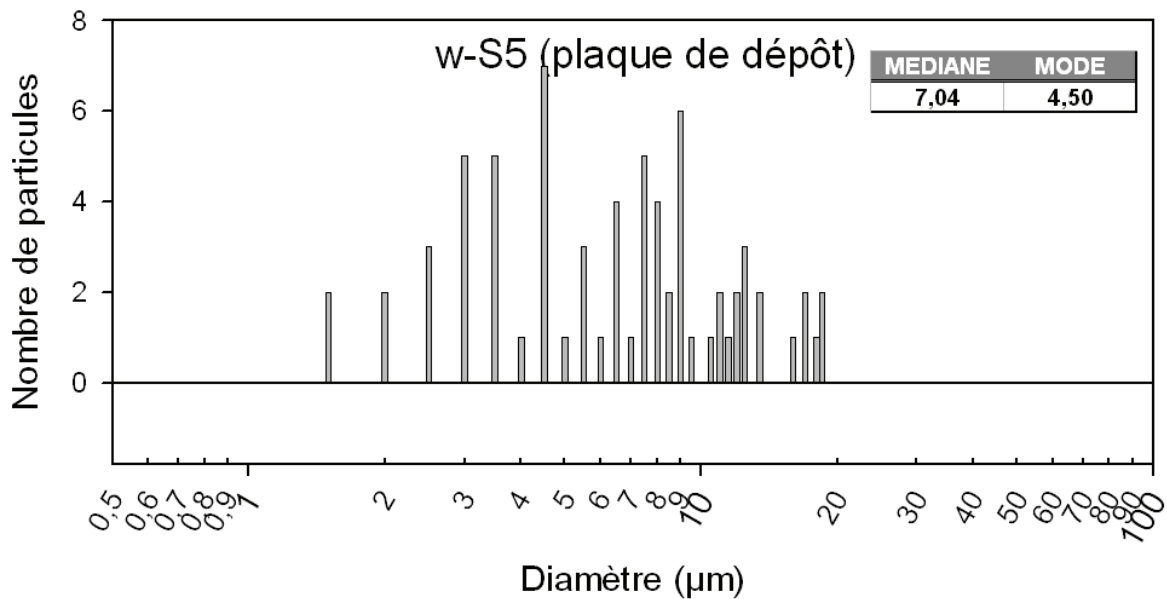


FIGURE IV - 20
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S5 (campagne d'hiver).

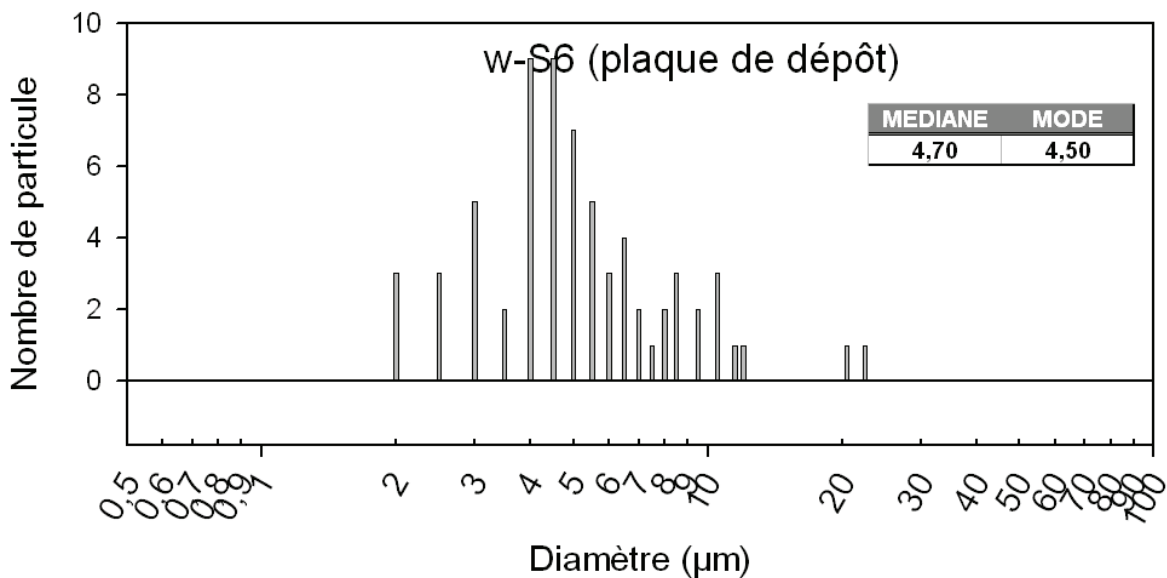


FIGURE IV - 21
Distribution granulométrique et valeur des diamètres médian et modale des particules sédimentées prélevées en station w-S6, la plus éloignée de l'usine (campagne d'hiver).

ceux de la station w-S2 caractéristique du bruit de fond géochimique. Par ailleurs, comme pour la campagne estivale, il semble que la station w-S6 soit sous influence plus réduite des émissions de la source puisque le diamètre médian en ce point (4,70 μm) se rapproche de celui caractérisant le bruit de fond géochimique (4,29 μm).

Les émissions de la fonderie engendrent une réduction de la taille des particules sédimentables, le diamètre médian observé en w-S4 étant plus faible que celui observé en w-S2. On remarque cependant que un diamètre médian particulièrement élevé pour la station w-S5, station plus éloignée de la source et donc pour laquelle on s'attendrait à avoir une granulométrie plus fine qu'en w-S4, tel qu'il avait été constaté pour la campagne estivale. Il semblerait par ailleurs que l'échantillon w-S5 présente la particularité d'une distribution bimodale : l'un centré vers 4,5 μm et l'autre centré vers 9,0 μm . Cependant, le petit nombre d'individus constituant notre échantillon statistique ne nous permet pas d'être affirmatif. Quoiqu'il en soit, si tel était le cas, le mode le plus grossier pourrait provenir d'un ré-envol local, donc d'un effet de site, d'autant plus probable que la force du vent était relativement plus élevée pour cette campagne hivernale (17 km/h) que pour la campagne estivale (9 km/h). L'étude de la composition chimique des particules abordée dans le chapitre suivant pourra nous donner des éléments complémentaires sur l'origine de ces grosses particules observées en w-S5.

De manière générale, on remarque que les particules sédimentables échantillonnées lors de la campagne hivernale sont plus fines que celles échantillonnées lors de la campagne estivale (sauf dans le cas de la station S5), qu'il s'agisse des particules caractéristiques du bruit de fond ou de celles associées aux émissions de la fonderie. C'est un constat qui avait déjà été réalisé pour les aérosols récoltés sur les filtres totaux.

IV.3 Comparaison générale des résultats.

L'information principale est bien entendue la taille beaucoup plus importante des particules sédimentables par rapport à celle des particules en suspension. Ceci est constaté sur les deux campagnes de prélèvement. La médiane des particules en suspension varie de 1,03 à 1,27 μm tandis que celle des particules sédimentables varie de 2,84 à 8,15 μm selon les stations de prélèvement considérées. Il existe donc un

facteur 3 à 6 entre les diamètres de ces deux types de particules. Même si la méthode utilisée pour mesurer les particules sédimentables surestime les diamètres (malgré la correction apportée), l'écart est trop conséquent pour être lié uniquement à ce biais. Ce résultat s'explique par le fait que les grosses particules ont une masse plus importante que les fines et ont donc une aptitude à sédimenter plus importante. Elles constituent donc une fraction relativement importante des particules sédimentables.

Un résultat plus intéressant vient des dimensions plus fines des particules sédimentées et des aérosols pour la campagne d'hiver par rapport à celles d'été. La vitesse du vent était pourtant deux fois plus rapide en hiver, ce qui sous-entend une population de particules grossières, issues du ré-envol, plus importante. La caractérisation chimique (et l'origine) de ces particules permettra d'expliquer par la suite cette différence (voir chapitre suivant). La tendance des particules de plomb étant la même, il n'est pas impossible que la source d'émissions polluantes ait également un rôle à jouer (activité ou minerai différent entre les deux campagnes,...). Une réponse pourrait venir du nettoyage récent des filtres de cheminée lors de la campagne d'été. Un colmatage progressif pourrait conduire à une émission de particules plus fines lors de la campagne d'hiver. Dans ces conditions, si la quantité absolue de plomb libéré est alors amoindrie, rappelons qu'une particule fine pénètre plus profondément dans le système respiratoire et qu'elle en est d'autant plus dangereuse.

L'évolution de la granulométrie des particules sédimentées en fonction de la distance par rapport à l'usine montre une réduction de l'influence des émissions de la fonderie de plomb pour la station S6 (située à 3000 m de la source). La granulométrie observée pour cette station se rapproche de celle du bruit de fond géochimique caractérisé par la station S2, qu'elle que soit la campagne considérée.

Les stations placées en amont des émissions industrielles (S2), caractérisant l'atmosphère hors influence de la fonderie, montrent globalement des particules (sédimentables et en suspension) plus grossières que celles associées aux émissions de la source, sauf dans le cas de la plaque haute de la campagne d'hiver. Une hypothèse évoquée viendrait de l'origine plus terrigène des particules issues du bruit de fond (en amont de l'usine). Les particules terrigènes, produites par des processus mécaniques, sont plus grossières que celles émises par la fonderie, dont la formation est générée par des procédés industriels à haute température.

Chapitre V

Résultats des analyses chimiques

Chapitre V - RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES

V.1 Caractérisation chimique des émissions de la fonderie.

Avant de présenter les résultats des analyses chimiques sur les particules des filtres totaux, il est intéressant d'examiner les émissions possibles que peut produire la fonderie. Perdrix et al. (2001) évoquent la composition du type de minerai utilisé dans cette fonderie :

1. 60-75 % Pb (PbS essentiellement)
2. 3 à 10 % Zn (ZnS essentiellement)
3. 0,5 – 1 % Cu (CuS essentiellement)
4. 0,1 – 0,3% Bi, Cd, Sb, As, Sn, et autres éléments

Les procédés utilisés empruntent les principes de la pyrométallurgie (combustion à haute température). Ces procédés émettent des éléments métalliques sous forme de vapeur. Arrive alors une transformation gaz-particule par condensation (plus adsorption sur aérosols) qui aboutit à des aérosols solides inférieurs à 0,1 μm . Leur durée de vie est cependant très limitée : 10^1 à 10^4 s car ces particules s'agrègent très rapidement et forment des agrégats dont la taille correspond à la zone d'accumulation (0,1 à 1 μm , voir chapitre introductif). Les gaz riches en poussières passent, avant d'être rejetés dans l'atmosphère, dans une tour de lavage puis dans un électro-filtre.

Sobanska et al. (1999) ont étudié les résidus présents dans les tubes de grillage et dans le four. Les principaux résultats sont les suivants :

- La granulométrie des particules présente est située entre 0,4 μm et 100 μm ;
- La majorité des particules est constituée de PbS (galène), PbSO₄ (anglésite), PbSO₄.PbO, Pb et ZnS (wurtzite).

- Les tubes de grillage contiennent également des minéraux de fer très communs : FeS_2 (pyrite), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) et $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite)
- Les composés chimiques mineurs sont : PbO , $\beta\text{-PbO}$, PbO-Cl_2 , FeS_2 , FeO , Fe_3O_4 (magnétite), FeCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypse), CaCO_3 (calcite), CdS , CdSO_4 .
- Dans le four, il existe également un oxychlorure de plomb ($\text{PbCl}_2\text{-PbO}$) mais comme phase mineure. Le chlore proviendrait des procédés de recyclage de batteries, en tant qu'élément constitutif des polymères utilisés dans ces matériaux. Ce composé chloré se présente généralement dans des agglomérats.

Bien que 90 % de ces poussières soient arrêtées par les filtres, toutes ces compositions peuvent se retrouver à l'extérieur de l'enceinte. Là, elles peuvent exister telles quelles ou réagir pour donner d'autres composés.

Lors de notre étude, une analyse des particules issues des filtres à manche et des filtres électrostatiques a été effectuée. Le but était de caractériser chimiquement les émissions de la raffinerie pendant nos campagnes d'échantillonnage et de voir dans quelles mesures les particules provenant des fondants ou de la gangue des minerais se retrouvaient au niveau des émissions. Une rapide analyse a montré que les particules retenues par les filtres à manches étaient essentiellement constituées de sulfures de plomb et de zinc ainsi que, le cas échéant, de quelques silicates classiques comme le quartz et des feldspaths. La galène (PbS) est clairement identifiée notamment par sa forme cubique très caractéristique (voir figure V-1 à V-3). Ces minéraux ont été signalés comme majeurs dans l'étude de Sobanska et al. (1999).

Les filtres électrostatiques ont fourni un tout autre résultat. Ceux-ci retiennent effectivement des agrégats de particules fines et de formes variables. Elles sont constituées presque exclusivement de Pb et de Cl (voir figures V-4 à V-6). L'association plomb/chlore a été mentionnée par Sobanska et al. (1999) mais en tant que phase mineure (dans le four et les tubes de grillage). L'échantillon observé ne présentait cependant aucune autre phase minérale.

En conclusion, les particules de plomb émanant de la fonderie sont plus fines sous forme de composé chloré que sous forme de sulfures. Ces derniers proviennent vraisemblablement du minerai lui-même étant donné leur forme bien cristallisée. Les

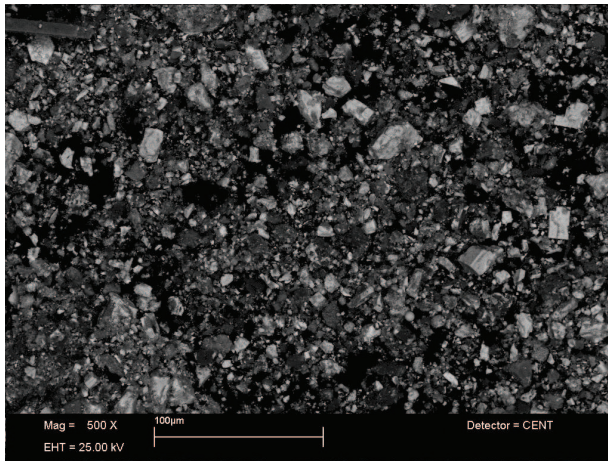


FIGURE V - 1

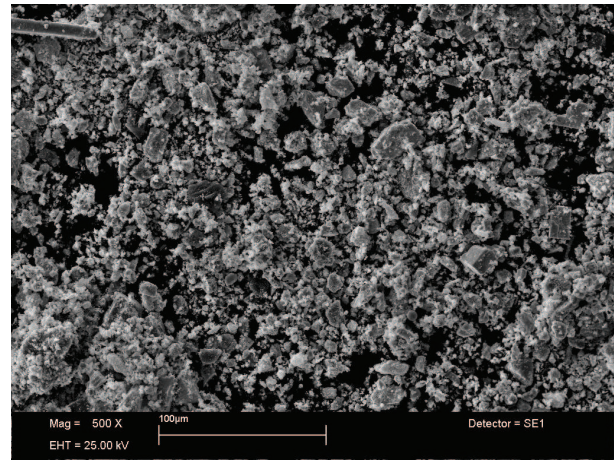


FIGURE V - 2

Les figures V-1 et V-2 illustrent une même zone dans laquelle sont présentes des particules arrêtées par les filtres à manche. A gauche, l'image est prise en électrons rétrodiffusés; à droite, l'image est prise en électrons secondaires. Ces particules sont essentiellement constituées de sulfures de plomb. Certaines d'entre-elles montrent une forme cubique typique de la galène, principal minerai de plomb (PbS). On peut remarquer l'effet de la topographie sur l'image en électrons rétrodiffusés.

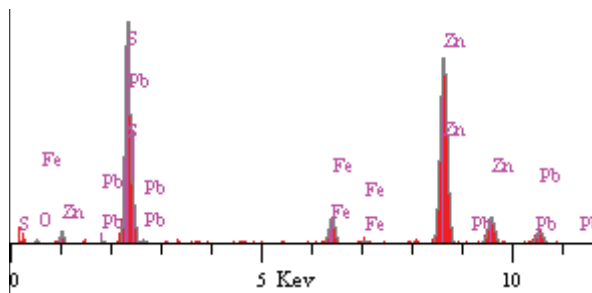


FIGURE V - 3

Spectre X représentant la plupart des particules présentes sur les figures V-1 et V-2. Il s'agit vraisemblablement de sulfure de zinc et de plomb avec, ici, un peu de fer.

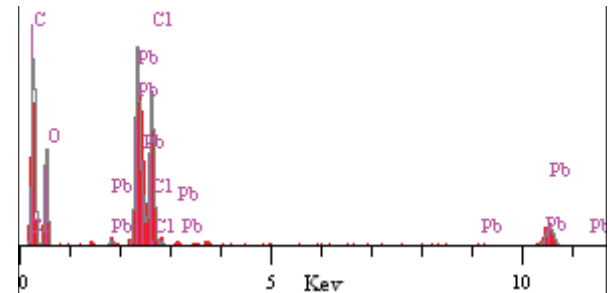


FIGURE V - 4

Spectre X représentant la plupart des particules présentes sur les figures V-5 et V-6. Il s'agit vraisemblablement de chlorure de plomb.

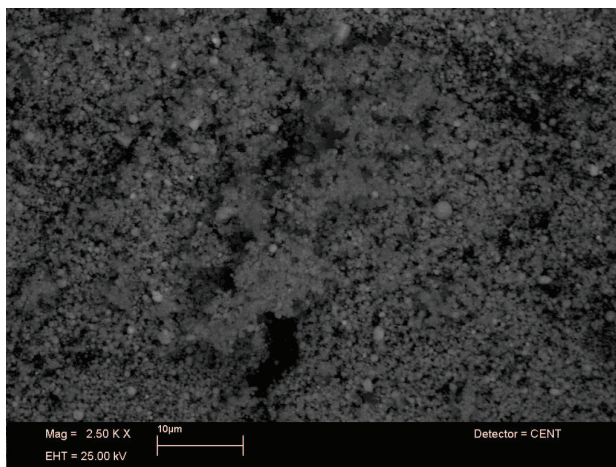


FIGURE V - 5

Image prise en électrons rétrodiffusés des particules arrêtées par filtres électrostatiques

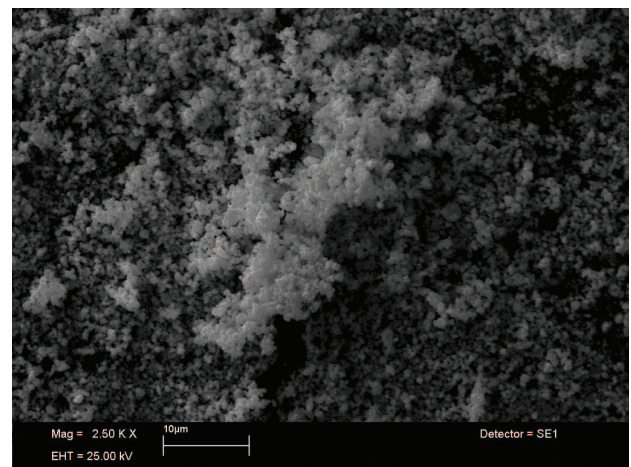


FIGURE V - 6

Image prise en électrons secondaires des mêmes particules arrêtées par filtres électrostatiques

particules chlorées sont donc a priori plus dangereuses pour la santé car elles pénètrent plus profondément dans les voies pulmonaires.

V.2 Caractérisation chimique des aérosols.

Les résultats du clustering sont présentés par des histogrammes qui reprennent pour chaque cluster le nombre total de particules associées et le nombre de particules contenant chacun des éléments identifiés. Dans certains cas, le lecteur pourra remarquer qu'aucun des éléments chimiques identifiés n'est présent sur TOUTES les particules du cluster. Ceci peut très facilement s'expliquer : il peut s'agir de mélanges difficiles à classer. On peut ainsi retrouver dans un même cluster des agglomérats contenant des sels marins (NaCl, CaSO₄), ou l'un des deux avec des silicates, ou encore les trois ensembles. Les particules contenant NaCl-silicates ne montreront pas de calcium ni de soufre tandis que les particules de CaSO₄-Silicate ne présenteront ni Na, ni Cl. Dans cet exemple, le cluster indiquera la présence de tous ces éléments mais aucun ne sera présent sur toutes les particules du cluster.

Les résultats présentés ici sont ceux relatifs aux particules en suspension collectées sur filtres totaux.

V.2.1 CAMPAGNE D'ÉTÉ.

A - Station s-S2 : En amont de l'usine.

Le clustering a permis de dégager de ce prélèvement, à la vue de la composition élémentaire des aérosols, 7 grandes classes de particules. Ces clusters sont illustrés en figure V-7.

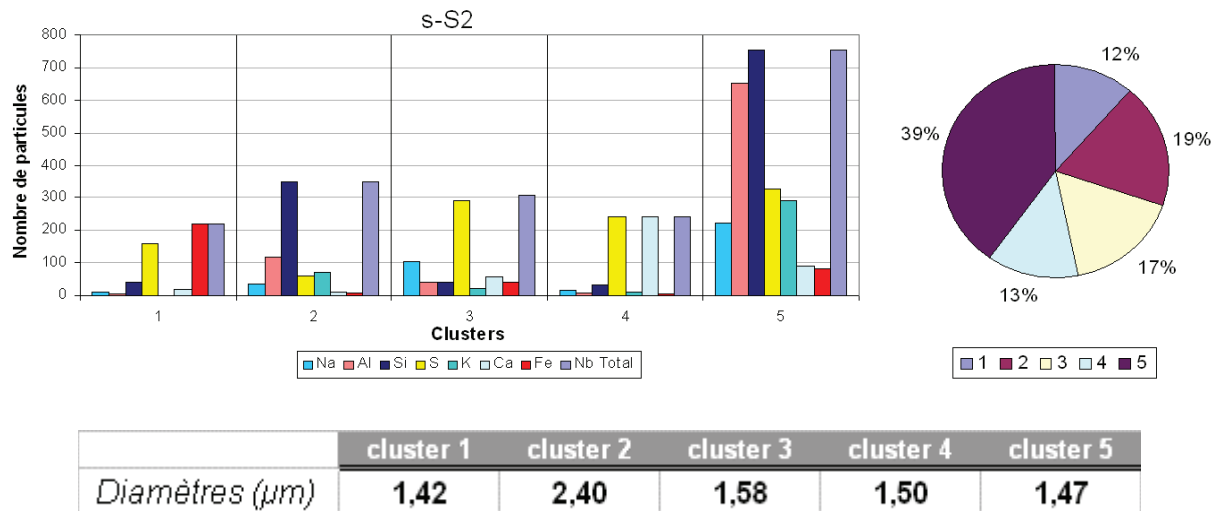


FIGURE V - 7

Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S2 : composition élémentaire (histogramme), abondance relative (secteur) et diamètres moyens (tableau) des clusters.

i) Cluster n° 1.

Le premier cluster, représentant une abondance de 12 %, est constitué de particules contenant systématiquement du fer et dans la plupart des cas du soufre. Il s'agit donc probablement de sulfates ou de sulfures de fer.

La pyrite (FeS_2) pourrait correspondre à ce cluster. Ce minéral est d'ailleurs présent parmi les émissions de la raffinerie. Mais la station s-S1 se situant en amont de l'usine (par rapport à la direction du vent), cette dernière ne pourrait en être à l'origine à moins bien sûr d'un ré-envol de dépôts antérieurs. De la pyrite d'origine terrigène est toutefois possible car elle est présente (sous forme microcristalline) dans les sables d'Ostricourt qui forment les dépôts tertiaires de la région (Delattre et al., 1973 ; Verbrugghe, 2001). Mais la densité élevée de la pyrite va à l'encontre de sa présence en suspension dans l'air, d'autant plus que la vitesse du vent était peu élevée (environ 8km/h).

Des sulfates de fer seraient plus envisageables. L'altération des sables d'Ostricourt (et de la pyrite qu'ils contiennent) donnent notamment une quantité non négligeable -en terme de quantité et de forme- de sulfates de fer (Verbrugghe, 2001). La plupart de ces sels sont hydratés et bien moins dense que la pyrite. Ils sont également très pulvérulents. Ces sulfates de fer sont souvent en association avec des oxydes et hydroxydes complexes de fer. Ces derniers pourraient expliquer pourquoi le soufre n'est pas présent dans toutes les particules constituant ce cluster. Cependant, les sables

pyriteux sont, dans les environs immédiats du site industriel, recouvert par les couches quaternaires limoneuses. Cela réduit fortement la quantité de ces sulfates susceptibles de se retrouver dans l'air. Mais l'existence d'un terril charbonnier à proximité de l'usine peut être une bonne source. Les stériles de ce terril contiennent également beaucoup de pyrite et, par suite de l'altération, beaucoup de sulfates (dont de l'acide sulfurique, causant selon Denimal et al. (2001) d'autres problèmes environnementaux). Une analyse isotopique du soufre serait intéressante pour confirmer ou non cette hypothèse.

Par souci de simplification, étant donnée l'association possible des différentes variétés de sulfates, ainsi que la possible présence de pyrite ou l'association d'oxydes et hydroxydes de fer, ce cluster sera représenté par la forme générique FeSO_4 .

ii)Cluster n° 2

Le deuxième cluster, représentant 19% des particules, montre sans équivoque des silicates. Toutes les particules contiennent du silicium, probablement sous la forme de quartz (SiO_2). Un peu d'aluminium et de potassium indique également l'existence de feldspath potassique (KAlSi_3O_8). Ces deux tectosilicates, de densité et de forme très semblables, sont d'origine terrigène. Ce sont des minéraux extrêmement classiques et il n'est pas étonnant de les retrouver ici.

Ceci est en accord avec leur dimension moyenne. Ce cluster est effectivement celui dont le diamètre moyen (2,40 μm) est le plus grossier, les autres étant compris entre 1,40 et 1,60 μm . Ces particules anguleuses et résistantes sont difficiles à briser (surtout le quartz), même sous l'effet de l'érosion. Les analyses des plaques de dépôts confirment la taille plus importante pour les particules de quartz et de feldspath K.

iii)Cluster n° 3

Ce troisième cluster, dont l'abondance relative est de 17%, montre l'émergence du soufre. Dans une moindre mesure, on retrouve du sodium. On peut supposer dans ce cas qu'il s'agit de sulfate de sodium (Na_2SO_4) d'origine certainement marine. Ce sel serait issu de l'évolution des sels marins et est régulièrement rencontré dans les aérosols marins (Ganor et al., 1998 ; Hoornaert, 2000). Cependant, environ 75% des particules de ce cluster ne contiennent pas de sodium. Un sulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou encore

NH_4HSO_4)¹ pourrait expliquer la présence de soufre sans qu'aucun autre élément ne soit identifié. De l'acide sulfurique (H_2SO_4) présent dans l'air suite à la pollution urbaine (chauffage urbain, véhicules motorisés, centrales électriques et incinérateurs) peut se neutraliser en formant ces sulfates (Hoornaert, 2000). L'ammonium est par ailleurs très volatile dans les conditions de vide et de température du MEB et l'azote associé n'est pas détectable. Notons que l'ammonium a également une origine marine probable. Il peut toutefois provenir également de l'émanations de lisiers porcins et des fumiers lors des épandages sur les champs. Mais la campagne de prélèvement ne correspond pas à la période d'épandage et l'ammoniac peut très vite se dissiper.

iv)Cluster n° 4

Ce quatrième cluster est constitué par 13 % de particules contenant toutes du calcium et du soufre et dont le diamètre moyen est de 1,50 μm . Il s'agit très certainement de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Son origine peut également être marine. Elle proviendrait de la calcite, un carbonate de calcium (CaCO_3), formant le test des algues marines microscopiques que sont les Coccolithes (Hoornaert, 2000). Cette calcite est très réactive à l'acide sulfurique et le produit de la réaction donne un sulfate de calcium. H_2S (venant de décompositions anaérobiques) et le DMSO ainsi que DMS (issus des algues) peuvent également réagir avec la calcite pour donner finalement du sulfate de calcium. Enfin, le dioxyde de soufre, issus en grande partie d'émission anthropogéniques peut également réagir avec cette calcite et générer CaSO_4 . Hoornaert (2000) précise que de nombreuses études montrent une grande abondance de sulfate de calcium dans l'atmosphère venant de la Mer du Nord.

Le gypse peut avoir également une origine terrigène. Verbrugge (2001) montre dans son étude sur les sables d'Ostricourt la présence abondante de gypse, notamment sous forme de rosettes microscopiques. Le terril charbonnier déjà évoqué produit également du gypse via la neutralisation de ses eaux de ruissellement acides. Aussi, le gypse n'est certainement pas un minéral rare dans la région.

Enfin, rappelons que Sobanska et al. (1999) ont également trouvé du CaSO_4 dans les émissions de la raffinerie. Le ré-envol de particules issues de dépôts industriels antérieurs est également possible.

¹ Pour raison de facilité, les différents sulfates d'ammonium seront représentés par la formule $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

v) Cluster n° 5

Le dernier cluster qui représente une abondance relative de 39 %, soit une part relativement importante des particules, montre encore des aluminosilicates. Bien qu'ils contiennent certainement quartz et feldspath K, ce cluster évoque surtout des phyllosilicates (argiles). La présence de fer et de calcium pourraient être des cations interfoliaires même si leur présence peut être liée à d'autres minéraux. Du sulfate de sodium est présent également. Si la composition chimique de ce cluster est très semblable à celle du cluster n°2, la taille moyenne des particules pour ces deux clusters est bien distincte : 2,40 μm pour le cluster n°2 et 1,47 μm pour le n°5. Ceci justifie la séparation accordée entre les deux.

En fait, ce cluster représente des particules mixtes, constituées de sels de sulfates et de silicates. Les propriétés des argiles peuvent éventuellement favoriser la mixité des particules.

vi) En conclusion pour la station s-S2

La caractérisation chimique des particules sous influence limitée de la fonderie de plomb-zinc, donc constituant le bruit de fond de cette étude, montre une certaine hétérogénéité dans la composition chimique. Nous trouvons deux origines naturelles distinctes : une terrigène (silicates surtout, une partie du gypse et des sulfates de fer), l'autre marine. Une composante anthropique est certainement présente également. Si une influence marine semble donc évidente, il est toutefois étonnant de ne pas trouver de chlore (et dans une moindre mesure, de magnésium). D'autre part, la présence de gypse et sulfate de sodium laissent penser à une pollution atmosphérique au SO_2 . Cela n'a rien de surprenant étant donné le contexte industriel et urbain de toute la région (voir chapitre introductif).

B - Station s-S5 : Sous le panache.

Cette station était située à environ 1750 m de la raffinerie et placée directement sous ses fumées. On peut donc s'attendre à retrouver une influence importante des émissions de la raffinerie de plomb. Les résultats du clustering sont illustrés sur la figure V-8.

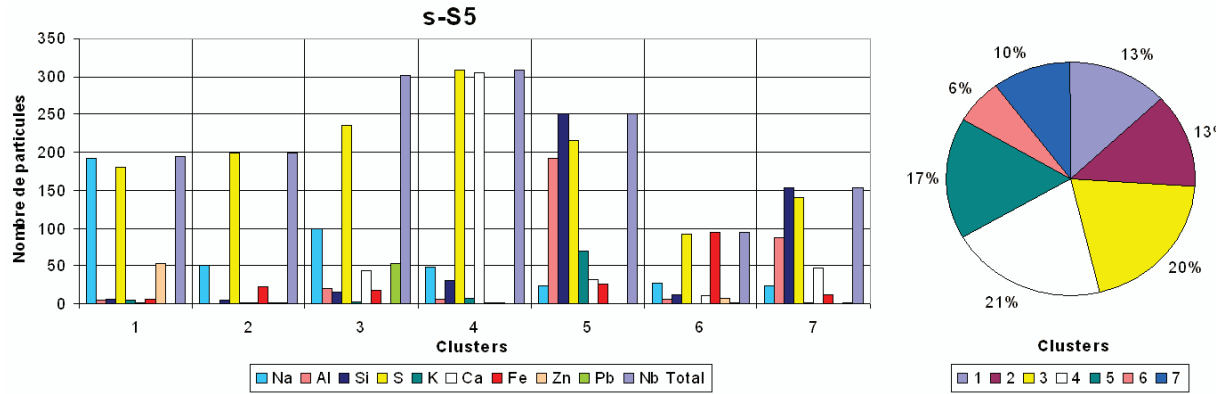


FIGURE V - 8
Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S5, leur abondance et leurs diamètres médians

i) Cluster n°1 : Na_2SO_4 et présence de zinc.

Les particules de ce cluster contiennent toutes du Na et du S, et pour une partie d'entre elles, du Zn. Il est difficile de déterminer s'il s'agit de zinc métallique ou de sulfure de zinc. En réalité, les deux sont possibles. En effet, ZnS provient du minerai et était présent dans les poussières arrêtées par les filtres. Mais les procédés de distillation sous vide du zinc peuvent émettre une quantité importante de zinc sous forme de vapeur (Perdrix et al., 2001). La condensation du zinc donne de très fines gouttelettes mais il y a de fortes chances pour celles-ci soient agglomérées à ces particules de Na_2SO_4 . Notons qu'un sulfate de zinc est chimiquement possible.

Afin de valider l'hypothèse que le Zn est associé au sulfate de sodium, la figure ci-dessous (V-9) reprend toutes les particules contenant du zinc. On peut constater que le zinc est systématiquement associé au sodium et au soufre. La mixité des particules sel marins-zinc est donc possible. Remarquons cependant que ce cluster représente tout de même 13 % des particules alors qu'il n'était pas présent parmi les clusters obtenus pour la station s-S2 caractéristique du bruit de fond. On peut dès lors penser que cette présence plus marquée de sulfate de sodium résulte de la fonderie elle-même. Perdrix et al. (2001) évoquent notamment l'utilisation de NaOH et $NaNO_3$ dans l'étape du *harissage* qui consiste à épurer le plomb de l'arsenic, l'antimoine et l'étain. Hoornaert (2000) cite l'étude de Charlson (1978) qui explique que les aérosols troposphériques qui associent

Na et Zn sont typiquement liés aux fonderies métalliques. Le diamètre médian pour les particules de Zn est de 1,02 µm.

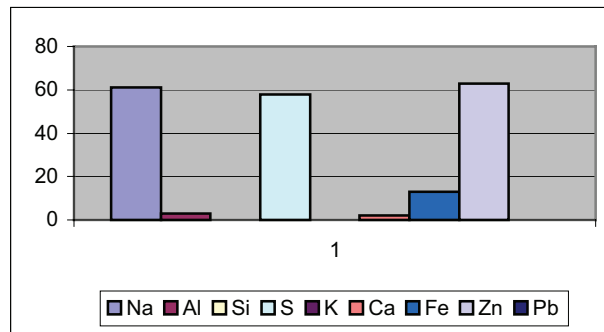


FIGURE V - 9

Le zinc est associé quasi-systématiquement au sodium et au soufre

ii)Cluster n°2 : $(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 + un\ peu\ de\ FeSO_4$

Ce cluster, dont abondance relative est de 13%, représente des particules contenant toutes du soufre et pour une minorité d'entre elles du sodium et du fer. Il s'agit donc très probablement de sulfates de sodium et d'ammonium associés à des sulfates de fer. La composition chimique de ce cluster correspond à celle du cluster n°3 de la station s-S2, en amont de la raffinerie, qui représentait 17% des particules, mais le diamètre moyen est beaucoup plus fin dans ce cas-ci (1,08 µm contre 1,50 µm). L'évolution de la granulométrie peut s'expliquer de deux manières : une fraction fine de ces sulfates présents en s-S5 pourrait être issue des émissions de la fonderie, ce qui explique par ailleurs que le poids relatif de ce cluster n'évolue pas fortement (de 17% à 13 %). Le cluster n°3 de la station s-S2 comportait également quelques silicates plus grossiers qui peuvent jouer sur cette moyenne. La seconde explication possible serait alors que ces silicates aient sédimentés et ne se retrouvent plus en s-S5. Dans ce dernier cas, ce cluster n°2 ne proviendrait pas de la raffinerie et serait uniquement associé au bruit de fond.

iii)Cluster n°3 : $(NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4 (+ un\ peu\ de\ gypse) + Pb$

Ce cluster est caractérisé par des sels sulfatés identiques au cluster précédent, avec cette fois la présence de gypse et de plomb. Le plomb métallique a été identifié par Sobanska et al. (1999) dans les poussières du four. Il n'existe pas de procédé de distillation pour le plomb et celui-ci n'est pas émis sous forme de vapeur métallique.

Remarquons que plomb et zinc, bien que tous deux présents sur des sels sulfatés, ne se retrouvent pas dans les mêmes clusters.

Afin d'étudier l'association du plomb à d'autres éléments chimiques, la figure V-10 reprend, comme dans le cas du zinc, toutes les particules chargées en plomb. Celui-ci ne semble pas être associé préférentiellement à d'autres éléments, et certainement pas aux sels sulfatés (sauf pour une dizaine de particules). Le plomb est donc certainement sous forme métallique (peut être en nitrate mais cela reste peut réaliste). L'association du plomb aux sels sulfatés, dans ce cluster, est donc liée à un artefact du clustering. La définition des distances entre groupe a peut-être joué puisque pour isoler le plomb dans un cluster propre, il faudrait définir un nombre important de clusters dont la grande majorité serait redondante. Voilà ici une limite de cette méthode qui reste cependant facilement contournable.

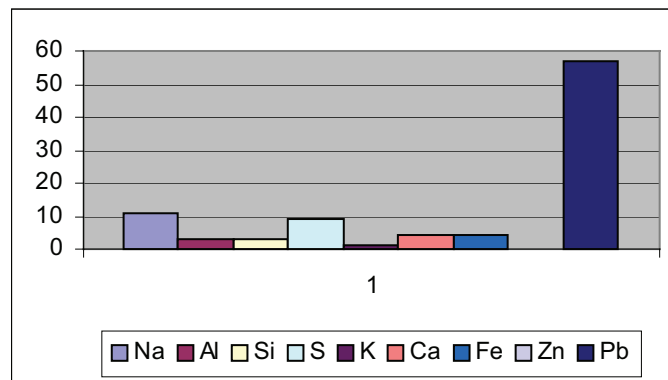


FIGURE V - 10

Le plomb semble aucunement associé à d'autres éléments

Le diamètre moyen pour les particules de plomb est de 1,29 μm . Il est à remarquer qu'en dehors du plomb (et du calcium), les clusters 2 et 3 sont semblables. Leur diamètre moyen respectif est toutefois différent (1,08 μm et 1,64 μm). La présence de quelques silicates dans ce cluster-ci joue peut-être sur cette valeur. Si l'on additionne l'abondance relative de ces clusters n°2 et 3, on obtient une abondance relative totale pour ces sulfates de 33%, à comparer avec les 17% obtenues pour le cluster n°3 du bruit de fond géochimique (en s-S2), de composition chimique semblable. Cette forte augmentation de l'abondance relative de ce type de particules permet raisonnablement de penser que ces sulfates observés en s-S5 sont essentiellement issus des émissions de la fonderie de plomb et que les sulfates observés dans le bruit de fond sont très probablement issus d'un ré-envol de particules déposées antérieurement.

iv)Cluster n°4 : gypse et occasionnellement Na_2SO_4

Ce cluster, composé essentiellement de soufre et de calcium, apparaissait déjà en amont de la raffinerie et on peut penser qu'il n'est donc pas (ou peu) lié aux émissions de la fonderie. Cependant, l'abondance relative de ce type de particules a fortement augmenté, passant de 13 % des particules en amont de la fonderie de plomb à 21 % pour cette station s-S5. Une contribution importante de l'usine pourrait donc jouer dans ce cas, d'autant plus que Sobanska et al. (1999) avaient trouvé du Ca_2SO_4 dans les émissions de la raffinerie.

v)Cluster n°5 : *Silicates (argiles et Feldspath K) et $(NH_4)_2SO_4$*

Ce cluster, caractérisé par la présence d'aluminium, de silicium et de soufre, a une composition très voisine de celle du cluster n°7, l'absence de potassium et plus faible granulométrie moyenne (1.83 μ m contre 2.39 μ m) faisant les particularités du cluster n°7. Ce type de particules a également été observé dans le bruit de fond géochimique, en amont de la raffinerie : il s'agissait des clusters n°2 et 5 de la station s-S2 qui représentaient à eux deux 58% des particules. Les clusters n°5 et 7 de la station s-S5 représentent au total 27% des particules et on peut donc raisonnablement penser qu'elles proviennent essentiellement du bruit de fond, bien que de nombreuses industries émettent des « cendres volantes », résidus réfractaires de combustion constitués essentiellement d'aluminosilicates.

vi)Cluster n°6 : *Essentiellement $FeSO_4$*

Ce cluster correspond au cluster n°1 de la station s-S2. Il correspond à 6% des particules recueillies alors qu'en amont, ce groupe chimique constituait une proportion double. Bien qu'essentiellement constitué de particules présentes dans le bruit de fond, on ne peut affirmer qu'il n'existe aucune influence de l'usine. Rappelons que des sulfures de fer ont été retrouvés par Sobanska et al. (1999).

vii)Cluster n°7 : *Silicates (quartz et argiles) + un peu de gypse*

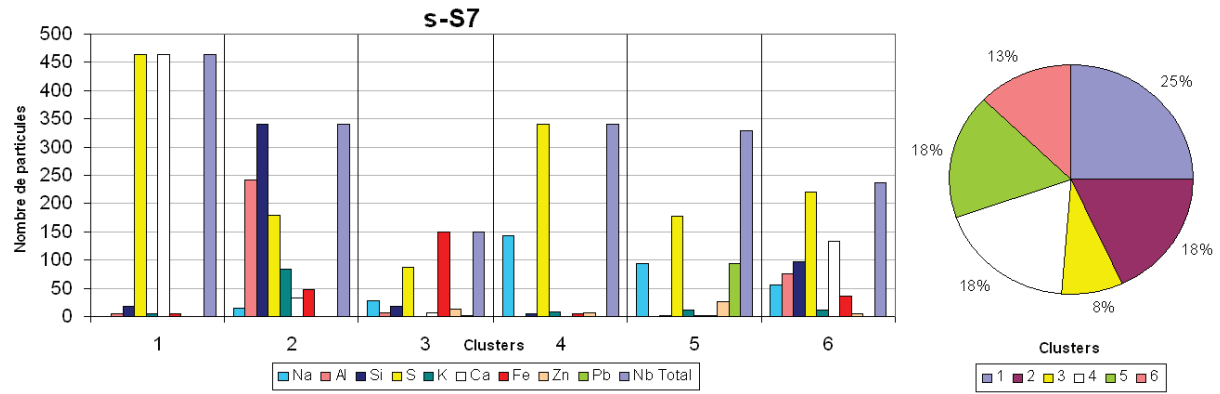
La différence avec le cluster n°5 vient de l'absence de potassium et la taille moyenne plus fine des particules (1,83 μ m contre 2,39). Il s'agit certainement plus d'un cluster isolé statistiquement que d'une réelle influence des émissions de la fonderie.

viii)En conclusion pour la station s-S5

La composition chimique des particules présentes en suspension dans l'air au niveau de cette station est bien différenciée de celle observée en amont de la fonderie de plomb : on y retrouve certes en moindre proportion des aluminosilicates et des sulfates de fer, mais sont surtout venus s'ajouter des sels sulfatés et notamment sulfates de sodium et d'ammonium (clusters 1, 2 et 3 qui représentent 46% des particules). Rappelons que cette dernière phase reste hypothétique bien que très probable. Une augmentation significative de la part des sulfates de calcium a également été constatée. Les apports métalliques de la fonderie sont bien représentés par des particules de Zn (liées aux sels sulfatés) et Pb (sans doute métallique) : Le zinc et le plomb sont présents respectivement sur 3,66 et 3.43 % des particules analysées et les particules de zinc sont plus fines (1,02 μm) que celles de plomb (1,29 μm). Ceci est probablement lié à leurs procédés respectifs. Mais il ne faut pas perdre de vue que les particules submicroniques ne sont pas détectables (signal RX trop faible, notamment) , donc les diamètres moyens calculés et ainsi que les proportions respectives de ces particules de plomb et zinc peuvent être plus ou moins biaisés par la méthodologie analytique.

C - Station s-S7

Les résultats du clustering sur les particules en suspension prélevées par filtration totale de la station s-S7 sont présentés sur la figure V-11. Cette station était, rappelons-le, située latéralement au panache des émissions de la fonderie mais plus proche cependant que la station s-S5 (1250 m au lieu de 1750 m).



Diamètres	cluster 1	cluster 2	cluster 3	cluster 4	cluster 5	cluster 6
Moyens (μm)	1,43	2,01	1,32	1,13	1,40	1,45

FIGURE V - 11

Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S7

i) Cluster n°1 : gypse

Le gypse est également présent en s-S5, avec une abondance relativement similaire : 21% en s-S5 et 25 % en s-S7. Comme signalé pour la station s-S5, la part prise par ces particules est bien plus importante que celle observée dans le bruit de fond : Le sulfate de calcium (cluster n°4) de la station s-S2 ne représentait que 13% des particules. L'usine pourrait donc libérer une quantité non négligeable de gypse (ou d'anhydrite). Les diamètres moyens très semblables de ces différents clusters ne permettent pas de certifier cette observation (1,50 μm , 1,45 et 1,43 μm respectivement pour les stations s-S2, s-S5 et s-S7).

ii) Cluster n°2 : Aluminosilicates et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ce cluster est de composition quasiment identique au cluster n°5 de la station s-S5 et possède une abondance relative voisine (18% des particules analysées pour 17% en s-S5). Bien que plus fin qu'en s-S5, le diamètre moyen dépasse les 2 μm . Ce cluster était également présent dans le bruit de fond (cluster n°5, station s-S2), avec toutefois moins de soufre (et de sulfate d'ammonium supposé).

iii) Cluster n°3 : FeSO_4

Ici, la présence d'oxydes et hydroxydes complexes de fer n'est pas impossible. Bien que déjà présent sur les autres stations, on peut remarquer une abondance moindre (8%) qu'en amont (12%), comme le cas s'était déjà présenté en s-S5 (6%). Il semble donc que

les sulfates de fer ne proviennent pas (ou peu) des émissions de la raffinerie. Le fait que l'abondance sur cette station, placée latéralement au panache, soit plus élevée qu'en s-S5 (sous les retombées directes des fumées de l'usine) renforce cette hypothèse. Cependant, 2% de différence est insuffisant pour certifier cette observation. Notons également la présence de zinc sur quelques particules qui marquent l'influence (même faible) des fumées du site industriel.

iv) Cluster n°4 : $Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$

Ce cluster était présent sur les autres stations mais accompagné d'autres éléments, comme le plomb sur le cluster n°3 de la station s-S5. Il représente 18% des particules analysées mais ces sels se retrouvent également sur le cluster suivant. Le fait que ce cluster ne soit constitué pratiquement que de ces deux sulfates explique sans doute le diamètre moyen faible (1,13 μm).

v) Cluster n°5 : $Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + Pb$ et Zn

Ici, le clustering a associé le plomb et le zinc. Cependant, en regardant séparément les particules riches en plomb et celles riches en zinc (figure V-12 et V-13 respectivement), on remarque que si les particules contenant du zinc ont leur place dans ce cluster, car quasiment systématiquement associés au sodium et au soufre, éléments fondateurs de celui-ci, il n'en est pas de même pour les particules contenant du plomb. En effet, ce dernier se trouve principalement et très probablement à l'état métallique.

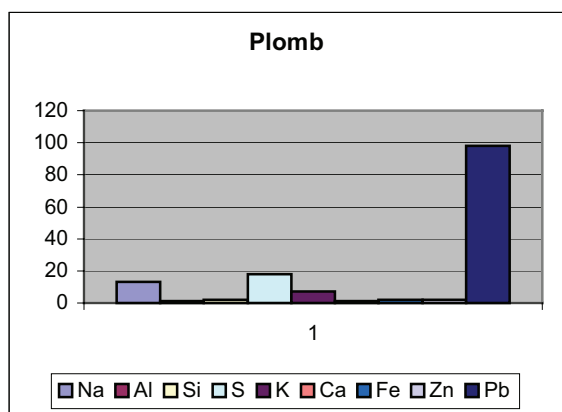


FIGURE V - 1 2
Chimie des particules de plomb dans s-S7

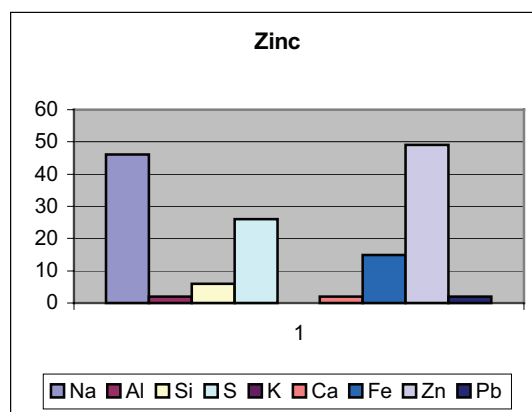


FIGURE V - 1 3
Chimie des particules de zinc dans s-S7

Nous constatons par ailleurs que les associations éventuelles du plomb et du zinc aux autres éléments sont similaires à la situation rencontrée en station s-S5. Les diamètres médians de ces particules contenant Zn et Pb sont respectivement de 0,95 μm et 1,12

μm . Ces particules sont donc plus fines qu'en s-S5 (respectivement 1,02 μm et 1,29 μm). La position latérale par rapport au panache de la station peut éventuellement influencer cette granulométrie. La station s-S8, également positionnée latéralement au panache mais de l'autre côté de l'axe, pourrait confirmer ou non cette observation. En dernière observation, notons la présence plus élevée du plomb par rapport au zinc.

vi)Cluster n°6 : gypse + aluminosilicates

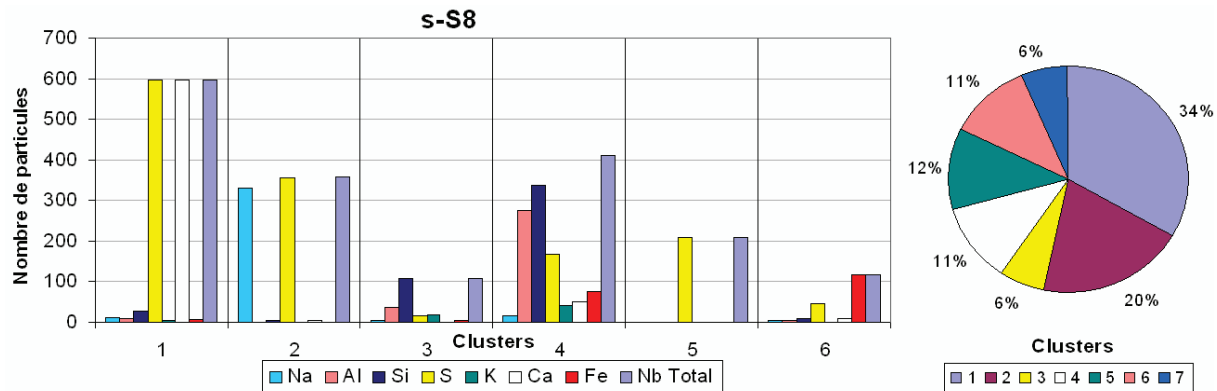
Ce cluster correspond au cluster n°7 de la station s-S5. Celui-ci a été présenté comme un cluster dont l'existence était peut-être moins justifiée en raison de sa ressemblance avec un autre (cluster n°5). On peut constater qu'il n'en est rien puisque ce cluster se représente ici, mais se démarquant beaucoup mieux, notamment grâce à l'abondance plus élevée de gypse. L'association gypse/silicates n'était pas présente en amont de la raffinerie. On peut donc penser qu'il existe une influence en ce qui concerne ces particules. Du gypse a effectivement été trouvé par Sobanska et al. (1999) et les silicates dont le caractère ubiquitaire est bien connu sont également présents dans les émissions de la raffinerie.

vii)En conclusion pour la station s-S7

Les particules sont de composition globalement moins hétérogène que celles de la station s-S5 (clusters bien marqués). On peut remarquer globalement une composition chimique proche de celle de la station s-S5 et bien différenciée de celle du bruit de fond (station s-S2). Comme en s-S5, le plomb se présente essentiellement à l'état métallique et le zinc associé à du sulfate de sodium mais les particules sont ici légèrement plus fines. A noter : la part relative des particules de plomb est plus importante ici qu'en s-S5 (5,27 % contre 3,43 %) tandis que celle des particules contenant du zinc a légèrement diminué (2,64% contre 3,66 %). Cela dit, on ne peut rien affirmer sur les abondances absolues, seules les analyses ramenées au m^3 d'air filtré peuvent apporter une information. Une association gypse/silicate semble provenir de la raffinerie. Cette constatation doit encore se vérifier sur la station s-S8. Les sulfates de fer sont moins abondants en aval qu'en amont de la raffinerie. Là encore, l'étude de la station s-S8 montrera si la tendance se poursuit.

D - Station s-S8

La figure V-14 présente les résultats du clustering sur les particules en suspension prélevées par filtration totale de la station s-S8. Cette station était, située latéralement au panache des émissions de la fonderie, de l'autre côté de l'axe du panache et plus proche de la raffinerie que la station s-S5 (1600 m au lieu de 1750 m).



Diamètres	cluster 1	cluster 2	cluster 3	cluster 4	cluster 5	cluster 6
Moyens (μm)	1,37	1,30	2,94	1,78	1,43	1,41

FIGURE V - 14
Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon s-S8

i) Cluster n°1 : gypse

Ce cluster est constitué presque exclusivement de gypse. Il est présent sur toutes les stations dont nous avons déjà discuté, même en amont de l'usine. L'abondance relative de ce cluster est largement supérieure aux autres (34% ici, contre 25% en s-S7, 21% en s-S5 et 13% en s-S2). Le diamètre moyen est d'ailleurs très proche des autres stations (entre 1,37 et 1,50 μm). L'ensemble des stations en aval montre donc une part plus élevée en sulfate de calcium par rapport à la station située amont (s-S2). On remarque clairement une influence indéniable de la raffinerie sur la quantité de gypse émis.

ii) Cluster n°2 : Na_2SO_4

Ce cluster est constitué presque exclusivement de sulfate de sodium. Il est présent sur toutes les stations en aval la raffinerie ce qui montre une influence nette de l'usine pour ce composé également. Son abondance est importante également (20%).

iii) Cluster n°3 : Silicates (quartz-feldspath K)

Ce cluster se distingue du cluster n°4 par sa taille moyenne essentiellement (2,94 μm contre 1,78 μm pour le cluster n°4). Un cluster identique (sans gypse) existait en amont. Il est un peu délicat d'en tirer des conclusions.

iv)Cluster n°4 : *Aluminosilicates* + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ce cluster est présent sur toutes les stations. Il représente des aérosols terrigènes mais également anthropiques (« fly ash »). Identifier la part des uns par rapport aux autres est cependant impossible à réaliser. Une fois encore, le diamètre moyen est supérieur à 2 μm (2,94 μm).

v)Cluster n°5 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

La présence uniquement de soufre pour ce cluster fait de celui-ci un cas unique par rapport aux autres déjà énumérés. Mais la présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ avait déjà été supposée en amont de la fonderie (cluster n°3, station s-S2). L'abondance et la taille moyenne des diamètres n'indiquent aucune information et certainement pas une évolution. Bien que présent naturellement (ou par l'intermédiaire d'autres sources polluantes que la raffinerie), l'observation ne nous permet d'exclure ce sulfate des émissions émises par la fonderie.

vi)Cluster n°6 : FeSO_4

Les sulfates de fer sont présents sur tous les sites de prélèvement mais il a été constaté que l'abondance était plus faible dans les stations en aval de l'usine. Ce cluster confirme cette tendance puisqu'il ne représente que 6% des particules observées. Cette station est placée latéralement au panache et montre la même abondance que la station s-S7, inférieure à la station s-S5 placée dans l'axe du panache. Cela pourrait montrer que l'usine émet bel et bien des sulfates (ou sulfures) de fer mais en quantité relativement réduite par rapport aux autres composés chimiques.

vii)En conclusion pour la station s-S8

On peut remarquer pour cette station l'absence de particules de Pb et Zn (ou en dessous du seuil de 2 % des particules). L'influence de la raffinerie serait donc moins marquée. La station est située pratiquement à l'ouest de la raffinerie et une direction des vents portée vers le SSW pourrait expliquer la présence de ces métaux sur s-S7 et non sur s-S8. Un petit plan serait le bienvenu... Pourtant les relevés météorologiques

indiquent que le vent était constant et soufflait vers le SW. La station s-S8 confirme en outre certaines tendances observées sur les stations précédentes : la faible abondance de FeSO_4 , la plus grande abondance du gypse et du sulfate de sodium par rapport au bruit de fond.

E - Conclusions générales de la campagne d'été.

L'influence de la raffinerie de Plomb-Zinc est bien marquée par la présence de ces particules métalliques dans les aérosols des stations en aval du panache industriel (sauf en s-S8). Ces particules métalliques sont plus grossières sur la station placée dans l'axe du panache ; elles sont donc plus fines voire inexistantes (ou $< 2\%$) sur les stations placées latéralement. La diffusion des particules latéralement par rapport à cet axe implique des cinétiques moins importantes qui ne peuvent supporter que de fines particules, légères.

D'autres composés chimiques sont vraisemblablement libérés par la fonderie. C'est certainement le cas de composés de sodium (sous forme de sulfates), de gypse (ou d'anhydrite, CaSO_4), sans doute de silicates (provenant de la gangue ou de fondant). Les sulfates de fer sont moins présents en aval, suggérant une « dilution » par les émissions de l'usine. Il n'est cependant pas exclu qu'elle émette tout de même une petite quantité de ces sulfates (ou sulfures) de fer. L'analyse granulométrique effectuée dans le chapitre précédent évoquait une dimension légèrement plus importante pour la station s-S2, en amont de la raffinerie. Les émissions à haute température de multiples composés chimiques peuvent expliquer cette granulométrie plus fine en aval. La différence était toutefois trop réduite pour être significative.

Les aérosols « naturels » sont terrigènes et sans-doute marins. Notons toutefois l'absence de chlore. Ces aérosols sont dits naturels mais ils ont certainement interagit avec des composés polluants, en particulier le SO_2 . Le vent soufflait lors de cette campagne du NE au SW, c'est-à-dire qu'il emportait avec lui les émissions des régions industrielles belges (Hainaut) et du Comté du Nord. Les sels marins ont donc certainement évolués, réagissant avec SO_2 et se débarrassant du chlore (HCl gazeux, par exemple). Les fumées industrielles peuvent éventuellement jouer une action réactive car les particules présentes dans l'axe du panache industriel semblent le plus souvent mixtes et mélangées.

V.2.2 CAMPAGNE D'HIVER

A - Station w-S2 : En amont de l'usine

La figure V-15 présente les résultats du clustering pour la station w-S2 située en amont de l'usine, selon la direction des vents donc représentative du bruit de fond.

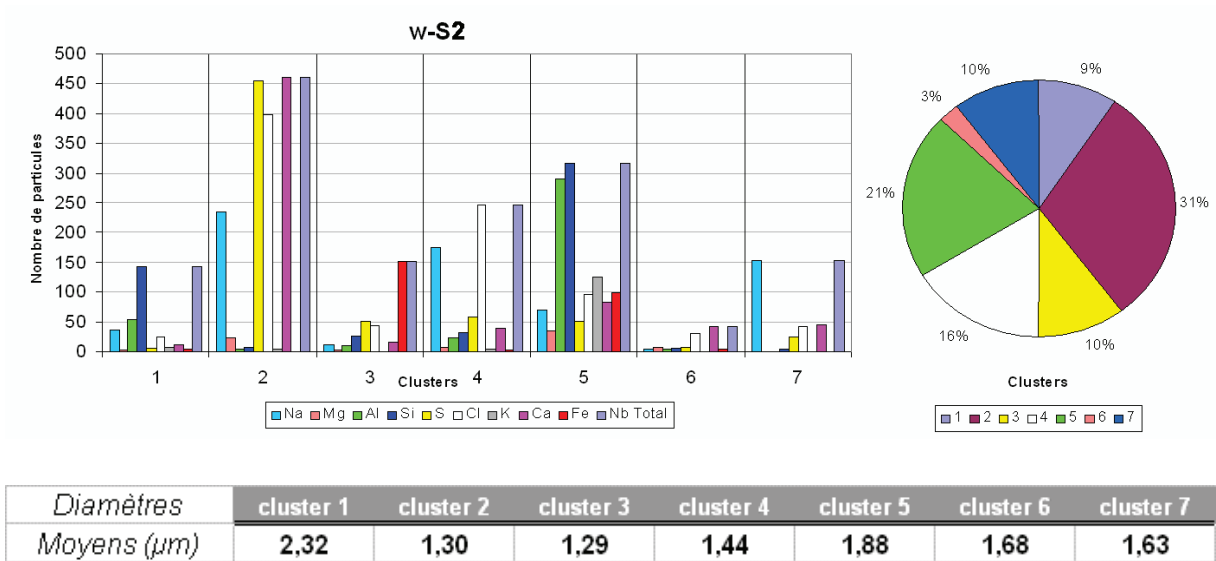


FIGURE V - 15
Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon w-S2

i) Cluster n°1 : Silicates : SiO_2 essentiellement.

Ces particules terrigènes sont évidemment toujours présentes mais en moindre quantité (9%) par rapport à la campagne d'été (19%). La vitesse du vent étant plus importante pendant cette campagne-ci (17 km/h), le contraire semblait plus probable. L'explication vient d'une « dilution » par une quantité non négligeable d'autres composés, notamment ceux présentés par le cluster n°2. Notons la taille moyenne des diamètres de 2,32 μm , analogue à celle des particules semblables prélevées en campagne d'été.

ii) Cluster n°2 : gypse + NaCl (+ mélanges ?)

Nous observons la présence de chlore sous la forme probable de NaCl. L'origine marine est donc très nettement marquée ici, ce sel étant généralement absent des atmosphères continentales. Cependant, Na_2SO_4 et CaCl_2 sont également possibles à la vue de ce cluster. Rien n'indique en effet que ces sels (néoformés dans l'atmosphère) ne soient

présents en même quantité sinon en majorité. La mixité des particules peut expliquer pourquoi le sodium est moins abondant. Remarquons la présence timide du magnésium également d'origine typiquement marine. Le gypse est également présent, ce qui était déjà le cas de la station s-S2. Mais en été, le cluster illustrant le gypse ne représentait que 13% des particules analysées contre 31% ici. L'apport excessif de sulfate de calcium ajoute encore à l'hypothèse marine. Ces particules sont assez fines, ayant un diamètre moyen de 1,30 μm .

iii)Cluster n°3 : *Particules de Fer*

Ce cluster est composé de particules contenant systématiquement du fer et dans une moindre mesure du soufre. Il s'agit donc probablement en partie de FeSO_4 . Le chlore est également présent dans ce cluster de fer avec lequel il s'est sans doute associé (mais la nature du composé est énigmatique : chlorure, chlorate, chlorites, ...). Cette association fer-chlore est le résultat de séries de réactions dans l'atmosphère. Hoornaert (2000) explique qu'à partir de NaCl et H_2SO_4 (issu de la pollution urbaine) on peut aboutir à Na_2SO_4 (déjà rencontré) et HCl . Cet acide formé est gazeux et il quitte généralement la particule qui devient uniquement composée de Na_2SO_4 . HCl qui est un acide fort peut réagir à son tour avec d'autres composés. L'association Fe/Cl est probablement générée par cet acide chlorhydrique et un autre composé de fer. Des oxydes et hydroxydes complexes peuvent également expliquer l'abondance du fer.

iv)Cluster n°4 : *NaCl*

Ce cluster, nouveau par rapport à la campagne d'été, illustre parfaitement la nature de ce composé, à savoir NaCl . Il représente 16% des effectifs et avec le sel marin présent dans le cluster n°2, on peut estimer la contribution importante de ce composé dans l'atmosphère (au moins 30%). La taille de ces particules est relativement faible également : 1,44 μm .

v)Cluster n°5 : *Aluminosilicates + sels marins et fer*

Le clustering est difficile à établir malgré plusieurs essais de « sous-clustering » sur ce groupe. Il s'agit donc de particules mixtes. La présence de magnésium peut conforter l'identification des silicates comme des argiles mais il peut surtout provenir de sels marins. Dans ce dernier cas, et avec la présence de NaCl , on peut observer une influence marine plus prononcée encore que lors de la campagne d'été. La taille moyenne de ces particules (1,88 μm) est assez intermédiaire entre les sels marins (1,3-1,4 μm) et les

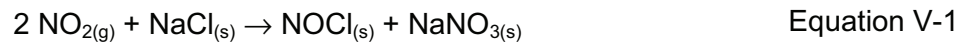
silicates (2,5-2,9 μm), ce qui confirme le mélange. Un tel groupe représente quand même 21% des particules observées.

vi)Cluster n°6 : CaCl_2

La présence de CaCl_2 (ou toute autre forme chlorée) est confirmée par ce cluster. La remarque formulée pour le cluster n°2 est donc tout à fait justifiée. Il ne fait toutefois que 3% des effectifs.

vii)Cluster n°7 : $\text{NaNO}_3 + \text{CaCl}_2$

L'abondance de sodium laisse suggérer des éléments non identifiés. Hoornaert (2000) a également retrouvé ce genre de cluster dans sa thèse sur les aérosols atmosphériques. Il précise que les particules ne comportant que du sodium sont reconnues comme étant NaNO_3 par Xhoffer et al. (1991). Une explication est donnée par Shimohara et al. (2001). La formation de NaNO_3 et HCl provient de la réaction entre NaCl et HNO_3 . Ce dernier provient de diverses réactions photochimiques des NO_x émis par les activités humaines. Karlsson et al. (1994) précisent que NaNO_3 peut également être produit directement par NO_2 selon la réaction :



Le NOCl produit peut ensuite subir une photolyse pour libérer du chlore monoatomique, produit très réactif. L'abondance n'est pas négligeable (10%) et la taille des particules est moyennement grossière (1,63 μm).

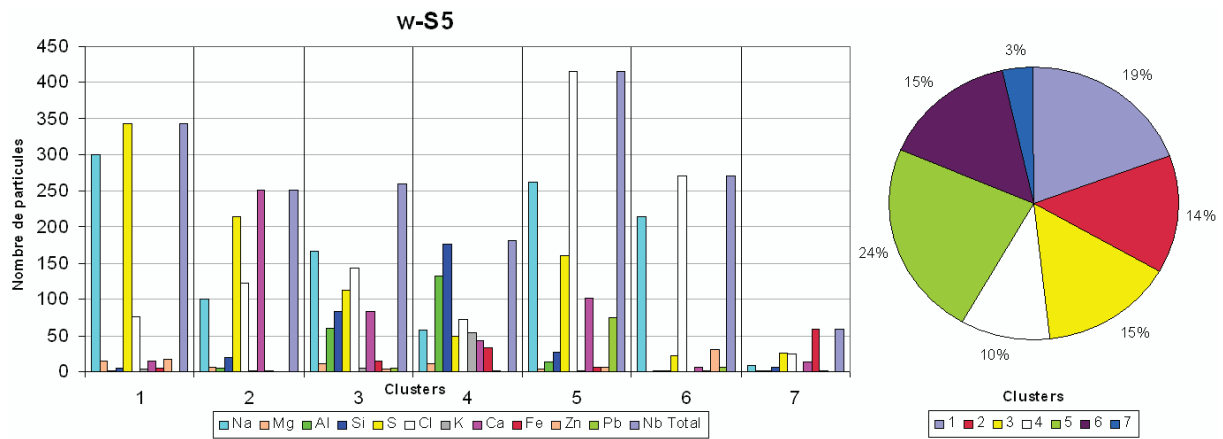
viii)En conclusion pour la station w-S2

Les particules terrigènes sont évidemment toujours présentes mais l'influence marine est beaucoup plus marquée. La présence de NaCl change beaucoup la nature chimique des aérosols présents. Ce sel se sépare volontiers de son chlore et celui-ci forme de nouveaux composés avec Ca et Fe (notamment). Le sodium ne reste pas longtemps libre et s'associe au groupe anionique NO_3^- . La présence de nitrate de sodium met donc en évidence une autre pollution urbaine, celle des NO_x . Les autres réactions

déjà citées lors de la campagne d'été (avec SO₂, notamment) sont toujours actives (présence gypse) mais peut-être moins intenses (en raison de la concurrence et des cinétiques des réactions citées plus haut ?). Le sodium est largement présent d'entrée de jeux et il ne faut pas s'attendre à pouvoir confirmer son émission par l'usine métallurgique.

B - Station w-S5 : En aval, sous les émissions de la fonderie

Le clustering a été difficile à réaliser pour ces données. Les résultats sont présentés sur la figure V-16. Comme pour la campagne précédente, la station S5 est dans l'axe de la direction des vents.



Diamètres	cluster 1	cluster 2	cluster 3	cluster 4	cluster 5	cluster 6	cluster 7
Moyens (µm)	1,09	1,60	1,36	1,99	1,24	1,38	1,32

FIGURE V - 16
Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillons w-S5.

i) Cluster n°1 : Na₂SO₄

Ce premier groupe isole le sulfate de sodium bien qu'il existe un peu de chlore. Ce sel résulte soit d'une évolution de NaCl avec SO₂, soit des émissions de la fonderie. Ce cluster apparaît en effet comme nouveau par rapport à la station en amont (w-S2) et ce composé était effectivement présent dans les stations en aval lors de la campagne d'été. L'abondance de ce sel n'est pas négligeable puisqu'il atteint 19% des particules observées.

ii)Cluster n°2 : gypse + NaCl

Ce groupe correspond au cluster n°2 de la station w-S2 bien qu'il ait perdu en abondance (19% au lieu de 31% précédemment). Il est également plus grossier (1,60 μm contre 1,30 μm en amont). Ce cluster ne résulte donc pas des émissions directes de la raffinerie et serait plutôt associé au bruit de fond.

iii)Cluster n°3 : NaCl + gypse + Silicates

Le sel NaCl domine dans ce cluster très mixte. Mais gypse et silicate sont abondants également. Ce cluster n'existe pas en amont de la fonderie. La question est de savoir si ces particules mixtes sont dès lors émises de la raffinerie (du chlore est possible dans les émanations de l'usine puisque le procédé de raffinage en requière, selon Perdrix et al., 2001) où si elles se sont adhérees par un effet catalytique éventuel des fumées. Ces particules montrent un diamètre moyen de 1,36 μm , ce qui est peu eu égard à la présence de silicates. Cette fine granulométrie pourrait pencher en faveur de la première hypothèse mais ceci ne reste malgré tout qu'un argument de faible poids. Ces particules représentent tout de même 14% des effectifs.

iv)Cluster n°4 : Silicates

Ces aérosols sont terrigènes et étaient déjà présents en amont. Leur abondance a toutefois chuté (de 16% à 10%), indiquant un effet de dilution parmi les particules émises par le site industriel.

v)Cluster n°5 : NaCl + CaSO₄ + Pb

Le mélange NaCl + CaSO₄ se distingue du cluster n°3 par l'absence de silicates et une taille plus fine. Ils représentent 24% des aérosols observés. Le plomb y est présent. Comme précédemment les particules de plomb seront observées individuellement dans la figure V-17. Celle-ci montre clairement l'association Pb-Cl. Sobanska et al. (1999) ont signalé la présence de PbCl₂.PbO dans les poussières issues des procédés industriels de la raffinerie. L'étude des poussières recueillies sur les filtres électrostatiques, effectuées dans ce travail, a montré également la présence de particules associant Pb et Cl. Les figures V-3 à V-6 illustrent ces observations. Une part de ces particules peut donc se retrouver sur les membranes-support. La campagne d'été ne signale pas d'association Pb/Cl dans les aérosols. Il est donc possible que la majorité de ces aérosols soit produit par interactions avec le chlore provenant du sel marin. Van Borm et Adams (1989)

émettent l'hypothèse que le plomb associé aux halogénures est facilement transformé en sulfate par H₂SO₄. Ceci n'a pas été observé ici.

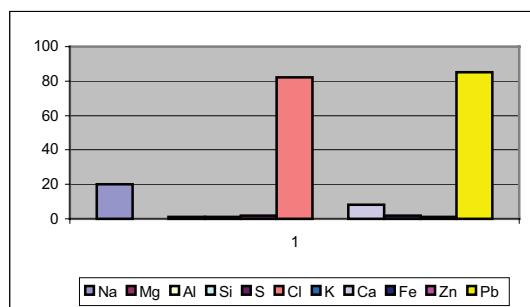


FIGURE V - 17
Composition chimique des particules de plomb

Le diamètre médian des particules de plomb est de 0,95 µm.

vi) Cluster n°6 : NaCl+ Zn

Ce cluster semble correspondre au cluster n°4 de la station en amont w-S2, avec cependant moins de silicates associés et une abondance plus importante (24% contre 16% en w-S2) mais une taille moyenne semblable (1,38 µm contre 1,44 µm). Du zinc est également présent. Contrairement à ce qui avait été observé pour la campagne estivale, le zinc et le plomb ne sont pas associés au même cluster. Une fois encore l'observation des particules seules de zinc est nécessaire (figure V-18). L'illustration nous montre clairement que ce métal est associé à NaCl. La relation Na-Zn est bien présente donc, en accord avec les observations de Charlson et al. (1978, in Hoornaert, 2000). Mais la nature chimique est différente (NaCl au lieu de Na₂SO₄ pour la campagne d'été). La présence de zinc tend à prouver que la raffinerie rejette donc également du sodium. L'abondance plus élevée de NaCl par rapport à la station en amont appuie cette hypothèse.

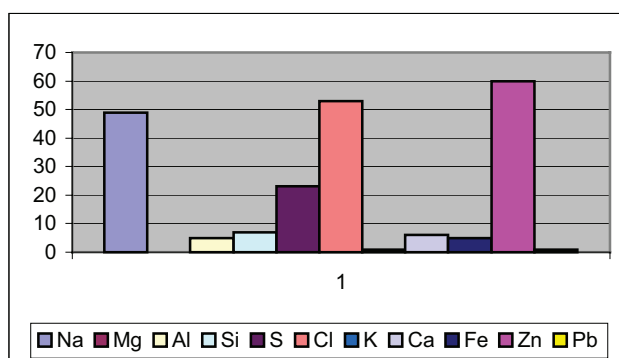


FIGURE V - 18
Composition chimique des particules de zinc

Le diamètre médian des particules de zinc est de 1,35 μm . Ces particules sont donc plus grossières que celles contenant du plomb.

vii)Cluster n°7 : FeSO_4

Comme pour la station w-S2, des composés chlorés du fer existent dans ce cluster ainsi que certainement des oxydes et hydroxydes. Il s'agit donc du groupe correspondant au cluster n°3 de w-S2 (tailles moyennes semblables : 1,32 ici contre 1,29 en amont). L'abondance a toutefois chuté de 10% à 3%, fait qui avait été remarqué dans les résultats de la campagne estivale.

viii)En conclusion pour la station w-S5

L'influence de la raffinerie est bien marquée avec la présence des deux métaux Zn et Pb. L'association Pb/Cl est nouvelle par rapport à la campagne d'été mais ceci n'a rien d'étonnant compte tenu de l'ubiquité de NaCl. Celui-ci pourrait d'ailleurs être émis par la raffinerie elle-même, tant l'abondance en aval est élevée. C'est d'ailleurs à ces particules que le Zn est associé. Les sulfates (et autres) de fer sont beaucoup moins abondants, laissant supposé que les émissions de la raffinerie sont pauvres en cette matière. Le site industriel peut encore émettre des sulfates de sodium et des particules mixtes de sulfates et chlorures de calcium et sodium associé aux silicates mais ce dernier point ne reste qu'une supposition. Le nitrate de sodium, supposé précédemment n'est pas présent sur le filtre, ou du moins difficilement repérable.

C - Station w-S7

La station w-S7 était placée pratiquement au Nord du site industriel, soit latéralement au panache. Le vent ayant changé légèrement de direction en cours de journée (du SW vers le NE au matin, du SSW vers le NNE l'après midi), on peut supposer que cette station a subi une influence aussi importante que la station w-S5, sinon plus puisque plus proche du site (1250m au lieu de 1750m pour w-S5). La figure V-19 illustre les résultats du clustering.

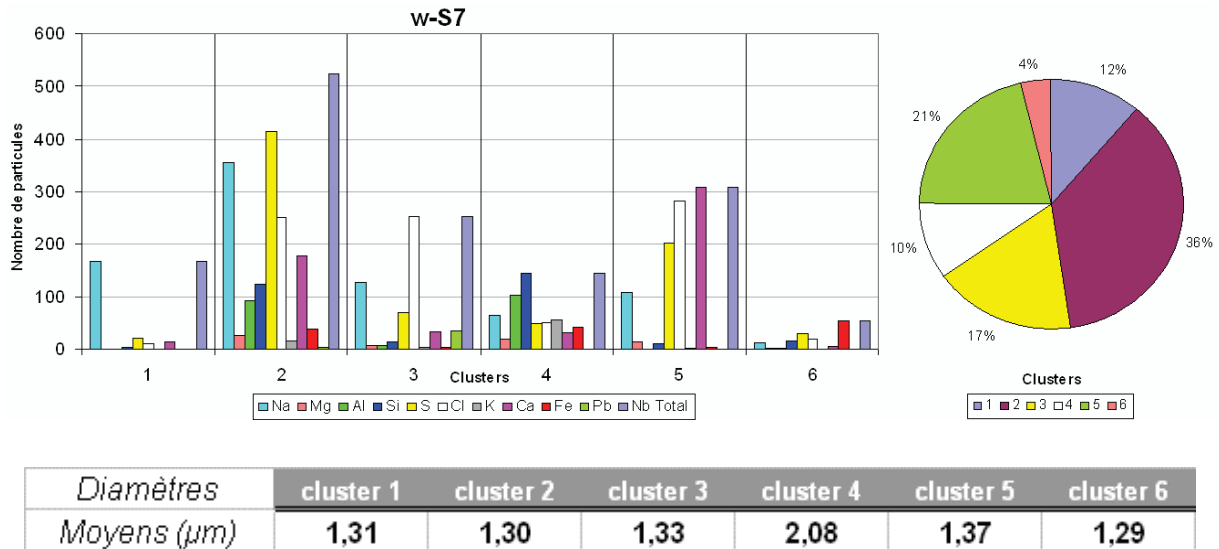


FIGURE V - 19
Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon w-S7

i) Cluster n°1 : NaNO_3

Ce cluster, riche en NaNO_3 (supposé !) était absent en w-S5 mais existait en amont, sur la station w-S2. Il est un peu plus abondant (12% pour 10% en w-S2) mais plus fin (1,31 µm pour 1,63 µm en amont). Ce composé ne semble pas provenir de la raffinerie. Le fait que la station soit positionnée latéralement peut expliquer la présence de ce nitrate de sodium, par l'influence du bruit de fond important.

ii) Cluster n°2 : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{silicates}$

Le « sous-clustering », à savoir le fait d'exercer un clustering sur ce groupe afin d'en dégager les principales composantes, n'a rien donné. Il s'agit vraisemblablement de particules mixtes. Il pourrait correspondre avec le cluster n°3 de la station w-S5 mais contenant une proportion plus importante de Na_2SO_4 . Les tailles correspondent assez bien (1,30 et 1,36 µm) mais l'abondance est ici plus élevée (36% contre 15%). L'origine de ces particules mixtes est difficile à établir.

iii) Cluster n°3 : $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{quelques sels de Ca} + \text{Pb}$

Le plomb est effectivement présent dans ce cluster. La figure V-20 illustre la caractérisation chimique des particules de plomb. Comme dans la station précédente, le plomb est associé au chlore et dans une moindre mesure au sodium. On peut remarquer une présence relative plus faible de ces particules (environ la moitié par rapport à w-S5).

Cela pourrait être lié à la position latérale de la station. Le diamètre médian de ces particules plombées est de 1,01 μm , ce qui est comparable au 0,95 μm de w-S5. La direction changeante des vents a peut-être homogénéisé cette distribution, d'autant plus que le vent a soufflé plus fort (particules plus grossières) lorsqu'il était mieux orienté vers la station w-S7.

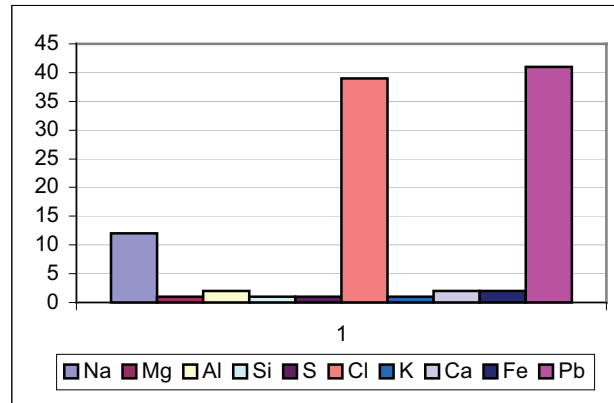


FIGURE V - 20

Composition chimique des particules de plomb dans l'échantillon w-S7

Il est à noter qu'il existe dans ce cluster plus de chlore que de cations (tenant compte de ceux identifiés : Na, Ca, Pb principalement, K, Mg, Fe étant très peu présent). L'ammonium (NH_4^+) peut représenter ce déficit cationique, avec des particules de NH_4Cl . Ceci est d'ailleurs corroboré par Van Borm et Adams (1998 ; in Hoornaert, 2000) qui ont identifié ce composé dans les émissions d'une fonderie de zinc.

iv) Cluster n°4 : Aluminosilicates

Ces aluminosilicates étaient présents sur les stations w-S2 et w-S5 mais en abondance plus importante pour la première (21% contre 10 % pour w-S5 et w-S7). Ces particules terrigènes ne sont pas issues des émissions de la fonderie et cette diminution d'abondance est logique par effet de dilution. La taille moyenne dépasse une fois encore 2 μm pour ces aérosols dont l'origine est plus que probablement mécanique (ré-entrainement).

v) Cluster n°5 : $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ce groupe correspond au cluster n°2 de w-S5 et w-S2. Il comprend les différentes combinaisons possibles entre d'une part Na et Ca et d'autre part SO_4 et Cl. L'excès de soufre laisse penser à la présence de sulfate d'ammonium. L'abondance de ces clusters est de 36% pour w-S2, 14% pour w-S5 et 10% dans ce cas-ci. Il semble que ce cluster ne représente pas des aérosols provenant de la raffinerie.

vi)Cluster n°6 : $FeSO_4$

Ce cluster est encore présent, comme sur toutes les stations. Il existe bien du chlore mais celui-ci pourrait-être associé au sodium. L'abondance de ce cluster représente 4% des particules analysée, ce qui est bien plus faible qu'en amont mais du même ordre que w-S5. $FeSO_4$ est donc peu (ou pas) produit par la raffinerie mais il n'est pas permis de distinguer une ségrégation entre l'axe et le bord du panache pour ce composé. Ces particules sont légèrement plus grossières en w-S5 (1,32 μ m) qu'en w-S7 (1,29 μ m) mais la différence est trop peu significative.

vii)En conclusion pour la station w-S7

En première constatation, on peut remarquer l'absence de zinc alors que le plomb est bien présent. Cette absence est assez étonnante, les particules de zinc semblant plus grossières que celle de plomb alors que celui-ci est bien présent. La direction des vents devait en plus apporter une contribution plus importante des émissions de la raffinerie, ce qui ne semble pas être le cas, du moins de manière évidente. Quant au plomb, il est toujours associé au chlore. Les particules plombées sont du même ordre de grandeur que dans l'axe (station w-S5). Les sulfates de fer offrent la même constatation. La direction des vents peut avoir homogénéiser la granulométrie de ces composés. L'abondance plus faible de fer en aval laisse penser à une émission très faible de ces substances de la part de la raffinerie.

Le clustering paraît plus difficile à établir. Une mixité chimique importante des particules en est certainement responsable. Le nitrate de sodium réapparaît sur cette station alors qu'il avait disparu sur la station w-S5. Peut-être est-ce dû à l'influence des fumées, plus denses dans l'axe du panache. Du chlorure d'ammonium est également possible dans les aérosols de cette station.

D - Station w-S8, latéralement au panache.

La figure V-21 illustre les résultats du clustering. Cette station est placée un peu plus à l'est du site industriel, à environ 1600 m.

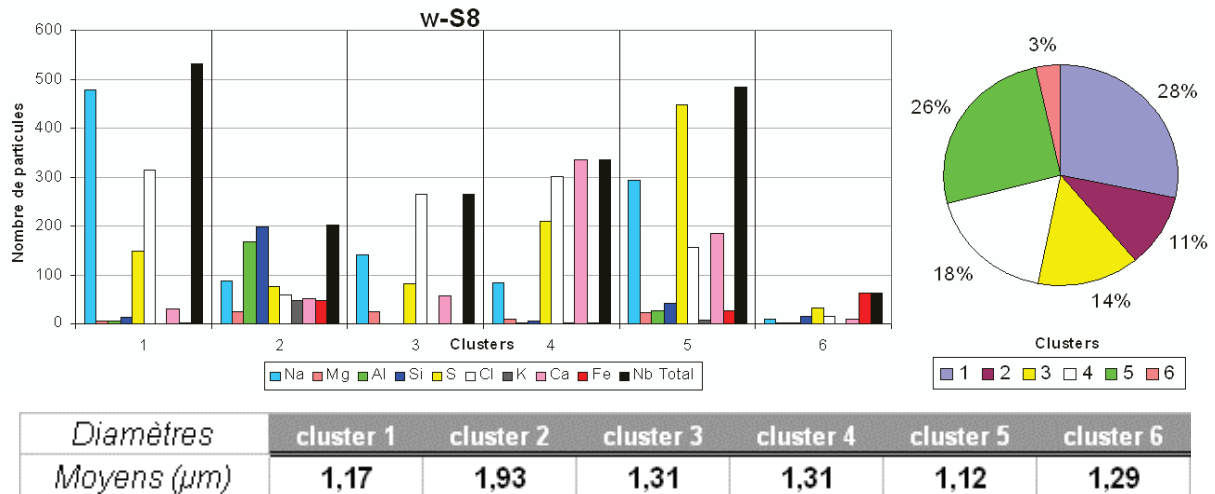


FIGURE V - 2 1
Différents clusters apparus lors de l'analyse statistique pour l'échantillon w-S8

i) Cluster n°1 : $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Ce groupe-ci correspond au cluster n°3 de w-S7 (17%, 1,33 μm) et au cluster 5 de w-S5 (24%, 1,24 μm) mais ceux-ci contenaient du plomb. En amont, il pourrait correspondre au cluster n°4 (16%, 1,44) qui est associé aux silicates. Il n'est donc pas lié aux émissions de la raffinerie. On peut s'étonner toutefois de l'absence de plomb mais le vent ayant changé de direction, cette station a sans doute été moins exposée (proportion de particules de plomb < 2%). L'abondance de ce cluster rejoint celle présente en amont, ce qui conforte cette hypothèse.

ii) Cluster n°2 : *Silicates*

Les silicates étaient bien évidemment présents sur toutes les stations. La fraction terrigène est de 11% c'est à dire du même ordre de grandeur que dans les autres stations en aval de la fonderie.

iii) Cluster n°3 : $\text{NaCl} + \text{CaSO}_4 (+ \text{NH}_4\text{Cl})$

Ce cluster a également été retrouvé sur les autres stations. Ces composés associés ne proviennent sans doute pas de la raffinerie.

iv)Cluster n°4 : $CaCl_2 + Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$

Ce groupe ressemble beaucoup au cluster n°5 de la station w-S7. Son abondance (26%) le rapproche avec le bruit de fond. Ce cluster ne semble pas plus lié à la raffinerie que les autres.

v)Cluster n°5 : $Na_2SO_4 + CaCl_2$

Ce cluster correspond bien au cluster n°2 de la station w-S7. L'origine de ces particules est difficile à mettre en évidence. Ces deux clusters représentent une part importante en terme d'abondance (36% et 26%).

vi)Cluster n°6 : $FeSO_4$

Le fer sous forme de sulfate ou sous forme chlorée est toujours présent. Son abondance est de 3%, proche des autres stations en aval. Cela montre qu'il existe malgré tout une certaine influence de la raffinerie même si celle-ci est plus faible pour cette station.

vii)En conclusion pour la station w-S8

L'influence de la fonderie de plomb-zinc se manifeste nettement moins puisque ces deux métaux ne sont plus présents (ou ils passent en dessous des 2 % du nombre de particule total). Les clusters présents n'indiquent pas non plus de grande influence de la part du site, ou du moins, cette influence est difficile à mettre en évidence. Il ne reste que des aérosols déjà présents dans le bruit de fond et essentiellement terrigènes et d'origine marine. La direction des vents fait de cette station la moins exposée des celles placées en aval du site industriel. C'est sans aucun doute l'explication la plus logique pour ces observations.

E - Conclusions générales de la campagne d'hiver.

L'influence marine est beaucoup plus nette dans cette campagne hivernale. On retrouve notamment du NaCl et la présence de magnésium, typiquement marins. Le vent de secteur sud-ouest (à l'opposé de la campagne d'été) explique certainement cela, les masses d'air ayant probablement survolé l'Atlantique avant d'arriver jusqu'à notre site d'étude. Ces sels jouent un rôle considérable sur la chimie de l'atmosphère. En

interaction avec des polluants anthropiques, on distingue des composés absents lors de la campagne précédente : NH_4Cl , PbCl_2 , NaNO_3 . Bien que la présence de ces composés ne soit que subodorée à partir de la composition élémentaire des particules, elle est très probable car observée dans plusieurs études comparables.

L'influence de la raffinerie est également bien marquée lors de cette campagne hivernale. Les deux principaux métaux émis apparaissent sur les aérosols prélevés en aval du site industriel, dans la direction des vents. Les particules de plomb sont cependant plus fines et représentent une contribution moins importante au fur et à mesure que la station est éloignée de l'axe du panache de fumée industrielle. En ce qui concerne le zinc, seule la station w-S5, au plus près de cet axe, présente des aérosols qui en contiennent.

La raffinerie émet d'autres composés que ces métaux. Il n'est pas impossible qu'elle n'émette elle-même NaCl (sodium et chlore sont utilisés dans les procédés de raffinage), des sulfates de sodium et des particules mixtes de sulfates et de chlorures de Ca et Na. Le fer se présente sous forme de sulfates mais également associé au chlore. Bien qu'il puisse être émis par la fonderie, cela doit se faire en faible quantité car les clusters qui lui correspondent sont systématiquement moins abondants en aval du site industriel.

La campagne d'été laissait supposer qu'il existait un « effet de diffusion » des fumées qui conduisait, par des cinétiques différentes, à une granulométrie plus fine en bord de panache. Cette constatation n'est pas confirmée par l'observation des résultats de cette campagne hivernale. Mais la direction changeante des vents peut avoir homogénéiser en partie ces résultats.

V.3 Etude des plaques de dépôt et caractérisation chimique des particules sédimentées.

Malgré les difficultés propres aux analyses sur filtres cellulose, la recherche de particules de manière visuelle présente toutefois un avantage. Les spectres

d'identification par analyses X sont contrôlés par l'utilisateur, ce qui permet d'éviter certaines erreurs d'identification (voir chapitre 2). De plus, l'interprétation des phases s'effectue directement à partir de ces spectres, sans devoir recourir à la méthode du clustering. Les résultats de ces mesures sont présentés ici. Cependant, le nombre limité de particules analysées limite la représentativité de ces résultats. Pour rappel, la position des différentes stations étudiées ici sont présentées dans la figure V-22.

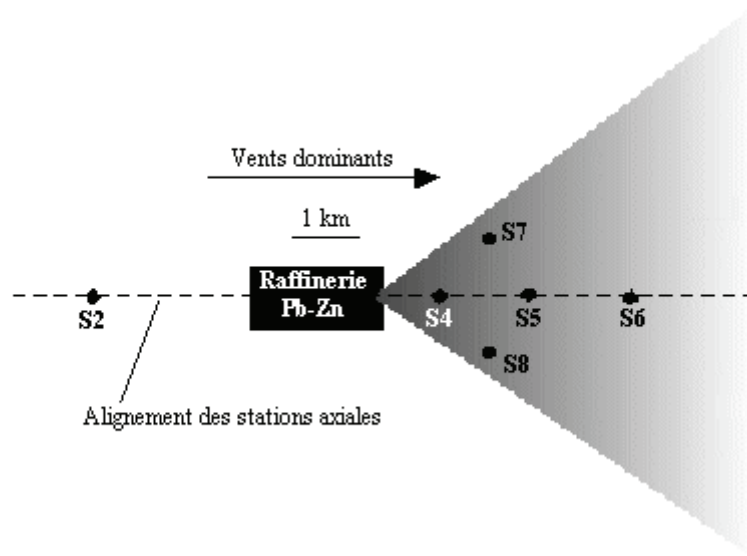


FIGURE IV - 2 2
Position des stations par rapport à la raffinerie de Plomb-zinc.

V.3.1 CAMPAGNE D'ÉTÉ

V.3.1.a Station s-S2 (60 particules)

Une première constatation est la très grande majorité de silicates (80% des particules). Ceci n'a rien de vraiment étonnant, les silicates (terrigenes) étant relativement résistants à l'érosion et donc plus grossiers. Citons parmi ces silicates, ce qui semble être du quartz (SiO_2), des feldspaths K (KAlSi_3O_8), des plagioclases (albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) et des argiles (dont peut-être de la glauconie, argile riche en K, Mg, Fe). Des exemples de spectres EDS sont donnés en figure V-23. La taille médiane de ces particules est de 8,15 μm .

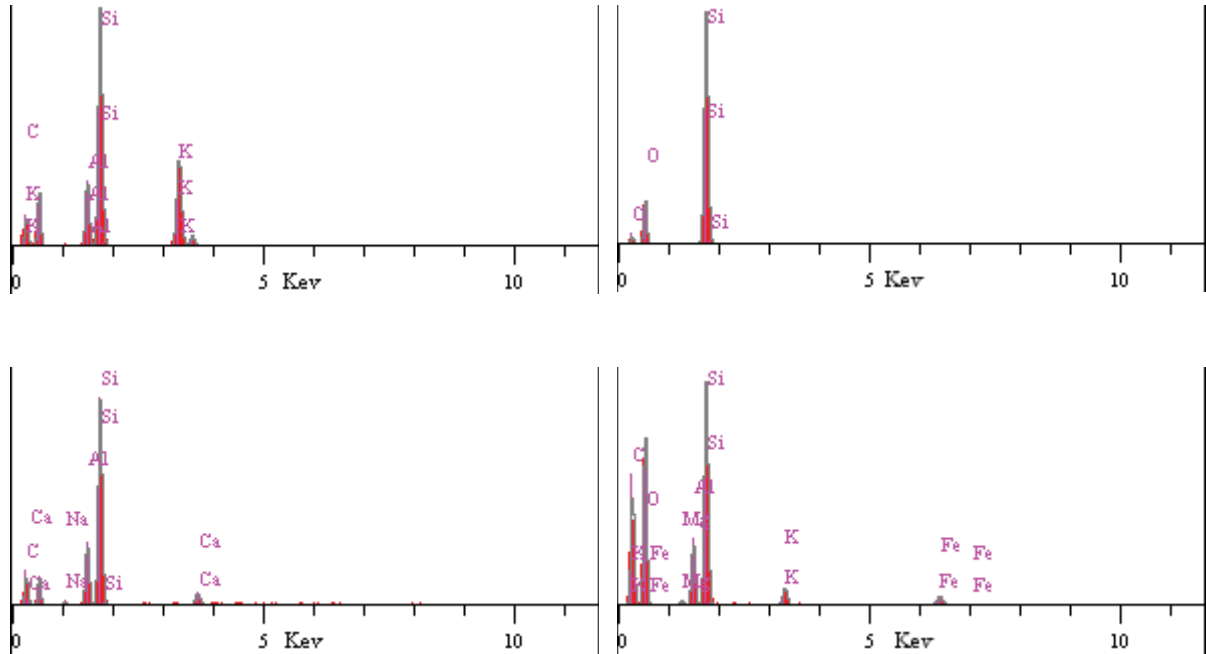


FIGURE IV - 23

Spectres d'analyse X de différents types de particules silicatées trouvées sur les filtres en cellulose. De gauche à droite et de haut en bas, citons un feldspath potassique, du quartz, un plagioclase, une argile (glauconie ?)

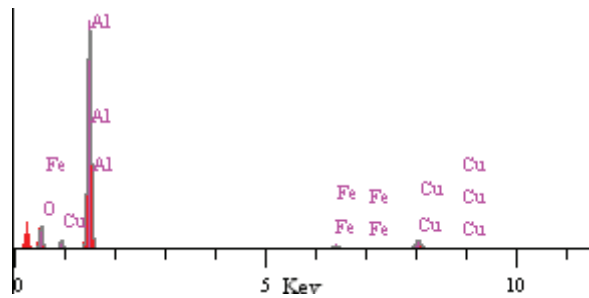


FIGURE IV - 24

Spectre d'analyse X caractéristique de certaines particules retrouvées sur les plaques de dépôts. Le spectre d'analyse X effectué sur la platine du microscope électronique montre (à part la présence de fer) un spectre identique laissant penser à une contamination des échantillons par cette platine.

Des sels de calcium sont présents en faibles quantités (8,5%). Ils sont représentés par du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et des chlorures de calcium. Il est étonnant de constater du chlore sur les particules sédimentées alors que sur les particules en suspension de cette campagne, le chlore y est absent. Cependant, en ce qui concerne les particules naturelles sédimentées, on peut aisément supposer que l'essentiel vient du ré-envol. Les aérosols peuvent donc très bien être dépourvus de chlore alors que les particules issues du ré-envol en contiennent car ces dernières peuvent s'être formées antérieurement sous une influence marine, s'être agglomérées et déposées au sol. La nature très soluble de ces sels demande un temps sec dans les jours précédents le prélèvement, ce qui n'était pas le cas. Mais ces particules peuvent également provenir de croûtes de sel formées suite à l'évaporation des eaux météoriques après les pluies.

Des particules contenant cuivre et aluminium ont été repérées (figure V-24). L'origine de ces particules proviendrait de la platine du microscope électronique (platine en aluminium, des bandes de cuivres sont ajoutées sur certains échantillons en vue d'assurer une meilleure conductivité). Ces particules ont donc été retirées des analyses granulométriques.

Une particule de plomb (associé au chlore) et une particule de zinc (associée à un silicate) ont été identifiées. Cette station, en amont dans la direction opposée des émissions de la raffinerie donc caractéristique du bruit de fond, ne devrait pas contenir de telles particules. A moins bien sûr qu'elles proviennent également du ré-envol. Les vents changeant au cours des jours et des semaines, le sol n'est évidemment pas épargné des dépôts métalliques. Un ré-envol peut donc très facilement expliquer cela. Franssens (2002) a d'ailleurs démontré l'importance du ré-envol sur les plaques de dépôts grâce à des analyses isotopiques.

Enfin, quelques particules présentent des associations fer/titane avec généralement un peu de chlore et de soufre. Ces particules sont sans doute liées à des activités humaines mais leur origine est difficile à établir.

V.3.1.b Station s-S4 (64 particules)

Cette station est située en aval, à proximité de la raffinerie (800m environ). On peut identifier, outre les particules terrigènes et marines, une quantité non négligeable de

particules de plomb (55 %) et de zinc (environ 27 %). Celles-ci, comme précédemment se présentent sous la forme métallique, sulfurée ou chlorée. La médiane des distributions granulométriques pour le plomb est de 6,54 µm et celle pour le zinc de 9,57 µm. Ces valeurs sont bien plus élevées que celles obtenues sur les filtres totaux (< 1,3 µm). Il est évident que ces particules, trop massives pour se maintenir indéfiniment en l'air ne se retrouvent pas sur les membranes en polycarbonate, ce qui explique cette différence granulométrique importante. Mais il faut préciser que cette station est la plus proche de toutes de la fonderie. Des particules grossières, issues des fumées industrielles, sédimentent plus vite sous l'effet de la gravitation et se retrouvent en quantité plus importante sur les stations les plus proches, comme c'est le cas ici.

Quoiqu'il en soit, et malgré les biais liés à la méthode manuelle, les retombées en plomb sont loin d'être négligeables. Le nombre important de particules observées permet d'observer la composition des particules de plomb (figure V-25) et de zinc (figure V-26).

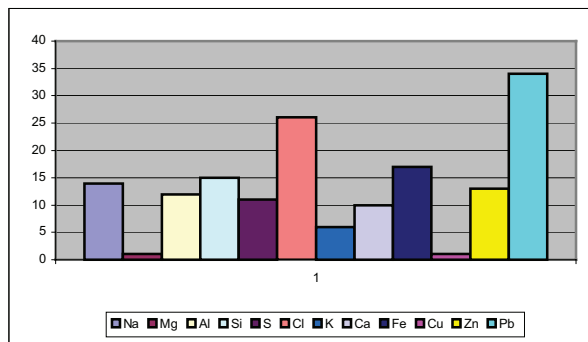


FIGURE V - 2 5
Composition des particules de plomb sur s-S4

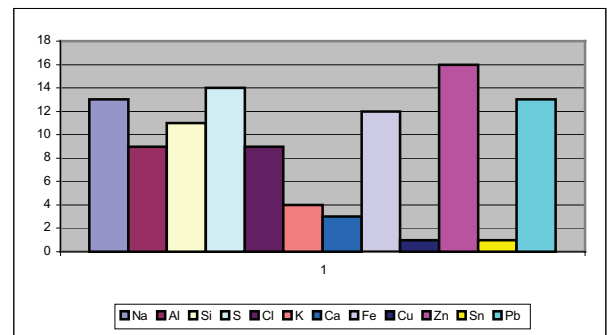


FIGURE V - 2 6
Composition des particules de zinc sur s-S4

Il est difficile, voire impossible d'estimer la part de retombée provenant des rejets directs de l'usine et la part liée au ré-envol. Il est en effet curieux de constater le plomb associé au chlore alors qu'il se présente sous forme métallique (ou d'oxydes) dans les aérosols. Cependant, l'abondance des particules de plomb sur cette plaque de dépôt à proximité du site industriel et leur absence dans le bruit de fond géochimique (station s-S2) laisse penser qu'une partie au moins de cette association Pb/Cl provient directement de l'usine. Les résultats de Sobanska et al. (1999) ainsi que notre étude sur les particules issues des filtres électrostatiques montraient effectivement des particules Pb/Cl. La question est de savoir, étant donné la différence entre aérosols et particules sédimentées, si seules les grosses particules possèdent du chlore. Si une partie du plomb s'échappait

sous forme de vapeur, cela pourrait expliquer que les particules fines (condensation du plomb métallique) soient dépourvues de chlore.

Le zinc est présent également sur certaines de ces particules plombées, ainsi que le fer. Les particules mixtes contenant du plomb se partagent entre particules de sels (Na, S, Ca, Cl) et aluminosilicates (Al, Si, K). Une particule contient du cuivre.

Le zinc est pratiquement toujours associé au plomb, au sodium et au soufre. Une grande partie des particules est également constituée d'aluminosilicates. En fait, le zinc est rarement sous sa forme métallique (ou toujours associé à d'autres composé dans une particule mixte).

Sur l'ensemble des particules, le fer est bien présent (avec soufre ou chlore). L'or existe sur deux particules. Il faut néanmoins rester vigilant, l'or pouvant être un résidu de métallisation (la métallisation au carbone et à l'or s'effectuent dans la même chambre à vide). Les sels sont les mêmes que ceux observés sur les aérosols (Na_2SO_4 , NaCl, CaSO_4), sauf pour les sels chlorés.

Les silicates (associés ou non avec des sels et/ou des métaux lourds) représentent 67% des particules observées. Le diamètre moyen de ces silicates est de 7,8 μm , ce qui est du même ordre de grandeur que sur la station s-S2, située en amont de la fonderie (8,15 μm). Une partie de ces silicates est émise par la raffinerie (puisque certains sont associés au plomb) mais la part qu'ils représentent est difficilement estimable.

V.3.1.c Station s-S5 (45 particules)

Les silicates sont toujours majoritaires (environ 47 % des particules observées) bien que moins abondants et moins grossiers (diamètre médian de 5,99 μm). On peut donc penser qu'une partie des silicates pourrait provenir de l'usine elle-même et que les stations les plus proches récolteraient les particules les plus grossières. Cependant le nombre restreint d'observation ne permet pas de certifier pleinement ce résultat.

Les particules de plomb sont également moins abondantes (35 % des particules observées). La figure V-27 reprend les éléments chimiques présents sur toutes les

particules contenant du plomb. Elles sont parfois sous forme métalliques (retombées de la fonderie) mais le plus souvent associées au chlore.

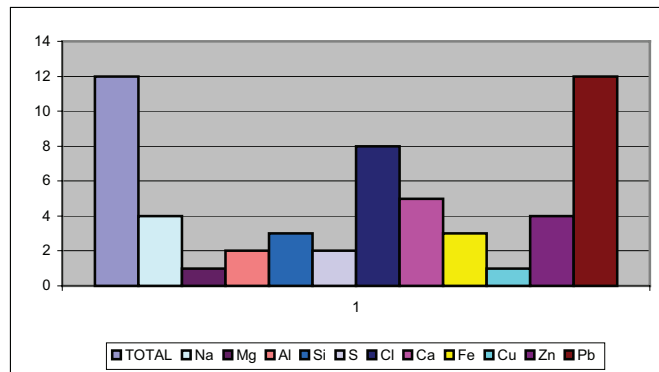


FIGURE V - 2 7
Chimie des particules de plomb dans l'échantillon s-S5

On distingue sur ce graphique la prédominance du chlore, avec lequel le plomb est généralement associé. Le zinc est présent également, toujours associé au plomb (11 % des particules totales analysées) et le chlore y est généralement associé.

Au plomb sont parfois associés d'autres métaux : fer, titane, cuivre. En réalité ils font partie d'agglomérats comportant des sels et/ou des silicates. Parmi les sels, citons : gypse, CaCl_2 . Le chlore semble parfois associé au fer. La médiane des diamètres (même si elle est peut parlante en raison du très faible nombre de particules) pour le plomb est de 8,30 μm , celle pour le zinc est de 5,99 μm . Les particules de plomb seraient donc plus grossières qu'en s-S4 mais il ne faut perdre de vue qu'il s'agit en réalité de particules mixtes dans lesquelles un peu de plomb est présent. On peut dès lors se demander si la taille des particules contenant du plomb ou du zinc a une réelle signification.

V.3.1.d Station s-S6 (66 particules)

Les silicates sont naturellement présents (argiles et tectosilicates) sur le site S6 (67% des effectifs, diamètre médian = 9,3 μm). Cette station subit toujours une influence importante de la raffinerie étant donnée la quantité relativement importante de particules de plomb encore observées (26 % des particules observées comportent du plomb). Celles-ci se présentent sous forme chlorée, métallique (ou oxydées) et sous forme de sulfures (ou sulfates). On peut remarquer que jusqu'à présent l'abondance en particule de plomb décroît avec la distance par rapport à la raffinerie. Il faut cependant rester vigilant

étant donné l'erreur importante associée à ses valeurs. La figure V-28 présente les éléments chimiques constituant les particules de plomb, la figure V-29, celles de zinc.

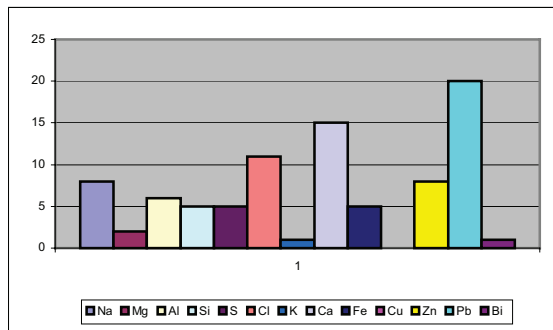


FIGURE V - 2 8
Chimie des particules de plomb sur s- S6

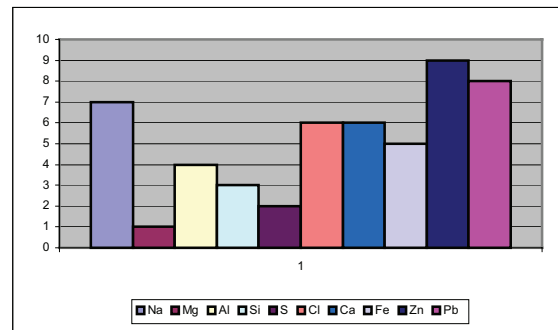


FIGURE V - 2 9
Chimie des particules de zinc sur s- S6

Calcium et sodium sont souvent présent avec le plomb reflétant la présence de ces éléments dans les émissions de la fonderie. Le chlore peut être associé au plomb mais il reflète peut-être simplement la composition de NaCl ou CaCl₂. Ce graphique montre cependant que le plomb peut se présenter en partie au moins sous forme métallique (ou oxydée). Les deux formes (Pb métallique et Pb/Cl) ont été observées. Des aluminosilicates sont également présent sur certaines particules.

Le zinc est comme précédemment très souvent associé au plomb, mais aussi à Na, Ca et Cl. Le fer y est également bien représenté. Il est d'ailleurs bien présent dans l'ensemble des particules associées un peu au soufre, parfois au chlore, surtout aux silicates (avec K). En effet, certains minéraux argileux sont riches en fer (glauconie par exemple, argile constitutive des sables d'Ostricourt). Les particules de zinc représentent environ 15 % des effectifs. Comme le plomb, il se présente sous forme sulfurée ou chlorée, cette dernière forme étant plus abondante.

Dans l'ensemble des particules, et bien que beaucoup moins présents, d'autres métaux lourds ont également été identifiés. Il s'agit de Bi, Sn, Cu et V. De l'or (en particules très fines) a été également signalé à plusieurs reprises. Mais ici, la remarque est la même que précédemment quant à la contamination possible lors de la métallisation. Notons que ce métal n'a cependant pas été trouvé en amont de la raffinerie.

L'étude de la distribution granulométrique des particules présentes sur ces plaques de dépôt évoquait l'hypothèse d'une distribution bimodale. La comparaison de la composition chimique des particules des deux modes supposés a été effectuée. Rien de

très différent ne sépare ces deux groupes si ce n'est une proportion moins élevée de particules de plomb dans la première « population » caractérisée par un mode plus fine. L'existence de deux modes n'est donc pas prouvée.

La médiane des particules de plomb est de 4,55 μm et celle du zinc de 3,71 μm . Ces valeurs indiquent que les particules de plomb et de zinc sont plus fines que celles prélevées dans les stations s-S4 et s-S5, plus proches de la source (ces valeurs étaient respectivement de 5,99 μm pour le plomb et 8,30 μm pour le zinc). On peut donc penser que les grosses particules (de plomb et zinc) ayant un temps de résidence dans l'air moins important que les fines, se sont déposées préférentiellement à proximité de leur source, la raffinerie. Elles seraient donc sur les stations les plus proches également (S4 et S5).

V.3.1.e En conclusion pour la campagne d'été

Le plomb est présent sur toutes les plaques de dépôt, suggérant un rôle non négligeable du ré-entrainement. Plomb et zinc sont toutefois beaucoup plus présents sur les stations en aval, démontrant une influence réelle de la raffinerie. Les erreurs liées aux valeurs des diamètres médians pour les particules contenant ces deux métaux limitent toute interprétation d'une évolution granulométrique en fonction de la distance de l'usine. Il faut reconnaître que ces diamètres représentent surtout ceux de particules mixtes où ces métaux sont parfois anecdotiques. En outre, le faible nombre d'échantillonnages ne permet pas une bonne représentativité des résultats. Cependant, plomb et zinc semblent diminuer en abondance en fonction des stations et de l'éloignement par rapport à la raffinerie (sauf dans le cas de la station s-S5). Plomb et zinc sont très souvent retrouvés sur les mêmes particules. Cela résulte sans doute de la coagulation de plusieurs particules lourdes contenant ces deux éléments métalliques. L'association peut cependant déjà être présente sur les particules directement émises de l'usine.

Les particules silicatées sont mieux caractérisées (quartz, feldspaths, plagioclases, argiles diverses). Elles représentent la majorité des particules présentes sur les filtres en cellulose. Bien que certaines proviennent certainement de la fonderie, le ré-entrainement et la source terrigène est également une cause importante de leur présence. C'est ce même ré-entrainement qui permet d'expliquer la présence de chlore sur ces filtres en cellulose, alors que les membranes en polycarbonate ne comportaient que des particules

exempte de chlore pour cette même campagne. D'autres métaux lourds ont été identifiés sur quelques stations. Elles ne sont pas représentatives d'une abondance quelconque mais leur présence indique une contamination de l'air par ces métaux.

V.3.2 CAMPAGNE D'HIVER

V.3.2.a Station w-S2 (64 particules)

Les silicates sont toujours présents en majorité (environ 75% des particules observées). Il s'agit de feldspaths, plagioclases, quartz et argiles. Ils sont cependant souvent accompagnés de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ainsi que d'autres sels marins (Na, Ca, Cl, S). Ceux-ci sont en fait peu présents individuellement. Les particules silicatées ont un diamètre médian de 4,5 μm .

Le restant des particules est constitué essentiellement de particules de fer. Ce dernier est soit sous forme métallique, soit sous forme chlorée. Le fer associé au soufre n'existe qu'accompagné des silicates. Bien qu'en amont de l'usine, quelques particules de plomb et de zinc ont été prélevées. Le vent était deux fois plus fort que lors de la campagne d'été et le ré-envol est très certainement à l'origine de cette observation. Le plomb et le zinc étaient soit sous forme métallique, soit sous forme chlorée. Une particule riche en bismuth a également été trouvée, ainsi que quelques particules d'argent. Le ré-envol joue ainsi un rôle important puisque sur cette station, où l'influence des émissions de la fonderie est limitée, des métaux lourds sont détectés (issues de retombées antérieures).

A signaler, la présence de particules de chrome/titane/vanadium, de dimension très fine. Cette composition pour le moins étonnante a suscité un certain nombre de questions. Suite aux doutes quant à une contamination quelconque, un filtre cellulosique vierge (et lavé dans les mêmes conditions que les filtres exposés, voir chapitre 2) a été observé au microscope. Cette vérification nous a permis de constater la présence de ces particules au sein même du filtre. Elles pourraient provenir des lames de découpe des filtres ou lors de toute autre étape du procédé de fabrication. Ces particules –présentes sur tous les filtres- ont été retirées de l'analyse granulométrique. Des particules de cuivre/aluminium ont également été retrouvées sur ce filtre, prouvant la contamination par la platine et l'adhésif de cuivre.

V.3.2.b Station w-S4 (63 particules)

La station w-S4, placée à 800 m environ de la raffinerie (station qui en est la proche), montre moins de particules silicatées (40% environ des particules observées) qui sont d'ailleurs plus fines (3,3 μm de diamètre médian), et quelques particules de fer sous forme essentiellement chlorées (le reste est métallique). Elles contiennent par contre une quantité non négligeable de particules contenant du plomb (42% des particules présentes) ou du zinc (31 %). L'abondance de ces particules montre l'influence de la raffinerie sur les particules sédimentables. Leurs diamètres médians sont respectivement de 2,32 μm et 4,63 μm . Les figures V-30 et V-31 illustrent les éléments chimiques identifiés sur ces particules.

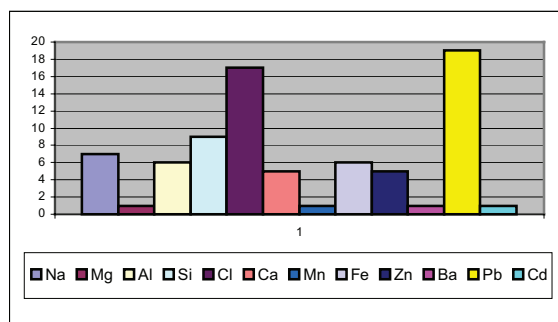


FIGURE V - 3 0
Composition des particules de plomb sur w-S4

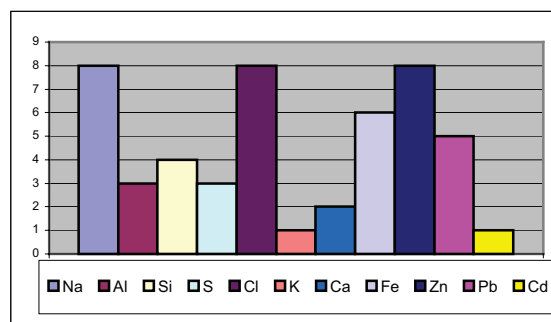


FIGURE V - 3 1
Composition des particules de zinc sur w-S4

On peut constater sur ces figures que le plomb est pratiquement toujours associé au chlore mais jamais au soufre. Des silicates font encore partie des composés des particules mixtes contenant le plomb et le zinc. Celui-ci est systématiquement lié à Na et Cl. Le fer et le plomb sont également présent en association avec lui. Ce graphique pourrait donc confirmer l'émission de Na et de Cl par la fonderie.

Le sodium est pratiquement toujours associé au chlore (NaCl) et souvent au soufre. Du gypse est également identifié mais en général, il est associé aux silicates. Enfin, sans que cela ne soit représentatif, il existe également sur ce filtre 1 ou 2 particules contenant du baryum, cadmium, titane ou du vanadium. Le cadmium est associé au plomb et zinc, comme on peut le voir sur les figures.

V.3.2.c Station w-S5 (70 particules)

Les silicates dominent par leur nombre les particules piégées sur le filtre de cette station w-S5 (76 % environ). Le diamètre médian des particules silicatées est de 7,1 µm. Ce sont donc ces particules qui donnent un diamètre médian très élevé pour la totalité des particules de cette station. Le ré-envoi semble donc être à l'origine de cette granulométrie importante pour le site, puisqu'il s'agit de particules très certainement terrigènes. Le « pic » dans l'évolution granulométrique des particules sédimentables en fonction des stations présentée dans le chapitre précédent (la figure IV-23 montre cette évolution) semble donc bien être lié à un effet de site, probablement une rafale locale. La plupart de ces particules sont des argiles étant donné qu'elles comportent K et Fe. Ceci conforte l'hypothèse du ré-envoi de particules terrigènes.

Le fer est lié au chlore, parfois au soufre. Le calcium est toujours associé aux silicates. Il se présente essentiellement sous forme de CaCl₂, plus rarement sous forme de CaSO₄. Des particules de plomb et de zinc ont été trouvées. Elles représentent respectivement 20 % et 13 % des particules observées. Les éléments chimiques identifiés en association avec ces métaux sont donnés sur les figures V-32 et V33.

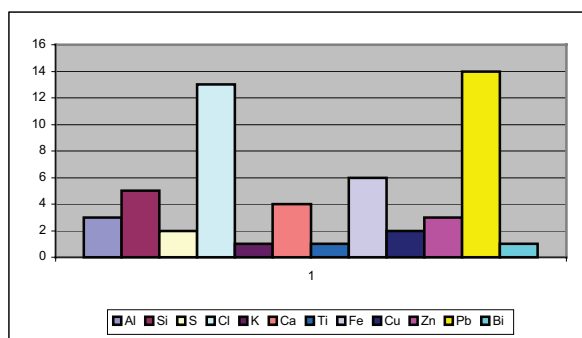


FIGURE V - 3 2
Chimie des particules de plomb sur w-S5

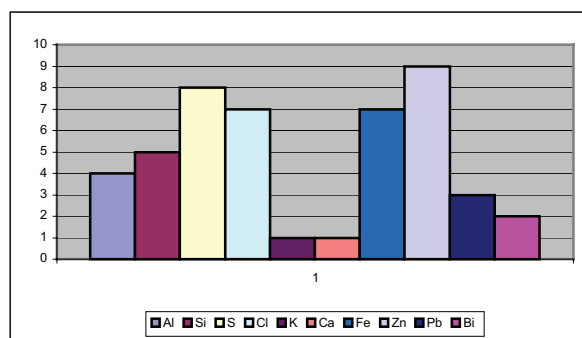


FIGURE V - 3 3
Chimie des particules de zinc sur w-S5

Nous pouvons constater, sur le graphique de gauche, l'association flagrante du plomb et du chlore. D'autres éléments comme le fer et des silicates sont parfois présents. Ces particules plombées présentent un diamètre médian de 6,93 µm. Cette taille médiane est fort importante et suit l'évolution de l'ensemble des particules. Le ré-envoi a probablement joué sur les particules de plomb également.

Le zinc est confiné dans des particules mixtes comprenant pratiquement autant de S, Cl et Fe. Les particules de fer individuelles étant souvent associées au chlore, le zinc se présente-t-il certainement plutôt sous forme de sulfate ou de sulfure dans ces agglomérats. Les aluminosilicates sont également présents sur certaines de ces particules. Le diamètre médian, pour les particules de zinc est de 4,33 μm . Cette taille, bien que moins élevée que celle du plomb, reste cependant assez grossière par rapport à l'ensemble des particules observées sur les stations de la campagne hivernale. Le ré-entrainement n'aura évidemment pas épargné les particules de zinc et aucune conclusion ne sera tirée de cette valeur.

Du bismuth a également été identifié associé au zinc et au plomb. La raffinerie contamine donc également l'atmosphère en bismuth. Ce dernier était évoqué par Perdrix et al. (2001).

V.3.2.d Station w-S8 (72 particules)

Les particules silicatées sont toujours présentes en grande majorité (environ 83 % des effectifs). Elles semblent être surtout constituées de tectosilicates (quartz et feldspaths) et moins d'argiles. Leur diamètre médian est de 4,7 μm . Il est difficile d'estimer la part issue de la raffinerie, cette station étant éloignée d'environ 3000 m de l'usine. Le fer est bien représenté en nombre mais il correspond surtout au fer contenu dans les argiles. Les quelques particules de fer individuelles sont associées au chlore. Le calcium est présent avec le chlore, le soufre ou les deux (CaCl_2 , CaSO_4). Le sodium apparaît avec ces deux éléments également mais sa présence est limitée en nombre (NaCl , Na_2SO_4). D'une manière générale, les sels sont beaucoup moins présents que les stations précédentes, et surtout que celles de la campagne estivale mais ceci est lié à l'abondance élevée des silicates.

Plomb et zinc sont présents également mais dans un effectif très restreint (4 particules maximums). Composition chimique et données granulométriques sont par conséquent non représentatives. Le reste des particules comporte nickel, cuivre, baryum et cadmium, en très faible quantité (entre 1 et 3 particules). Ces éléments, très toxiques (en particulier Cd et Ni), sont présents dans les sols autour de la raffinerie (voir chapitre introductif). Les retombées et/ou le ré-entrainement peuvent expliquer leur présence indubitablement d'origine industrielle. L'abondance en plomb et zinc suit donc une évolution décroissante en fonction de la distance de la raffinerie.

V.3.3 RÉSULTAT SYNTHÉTIQUE DES ANALYSES SUR PLAQUES DE DÉPÔT.

Les résultats des analyses chimiques sur particules sédimentées nous offrent la possibilité d'améliorer l'identification et la caractérisation de ces particules. Pour les particules terrigènes (silicates), différents minéraux ont été identifiés : feldspaths, plagioclases (albite-anorthite), quartz, argiles (dont certainement la glauconie). Tous sont présents en majorité sur chacun des filtres.

Les sels sont beaucoup moins parlants, car ils sont le plus souvent mélangés dans des particules mixtes. On retrouve gypse, CaCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 . Des sels azotés (contenant NO_3^- , NH_4^+) n'ont pas été mis en évidence mais compte tenu du nombre peu élevé de particules et des biais du repérage visuel, rien ne permet d'affirmer qu'elles soient absentes des particules sédimentées.

La présence de chlore est signalée sur les particules sédimentée de la campagne d'hiver alors que les aérosols prélevés pendant cette même période n'en contenait pas. L'explication proposée est liée au ré-envol. Des particules chlorées, issus de dépôts antérieurs se sont redéposées sur les filtres en cellulose sous l'action du vent. La partie fine doit également subir cet enrichissement en chlore provenant du ré-envol mais ces particules chlorées, ne dépassant pas la limite des 2 % des particules totales ont été éliminées. Le chlore montre une plus grande influence sur les plaques de dépôt de la campagne hivernale. Les éléments comme le plomb, le zinc, le fer, le calcium et le sodium semblent en effet être associé préférentiellement à cet élément. Une fois encore, le nombre peu élevé de particules ne permet pas d'affirmer la représentativité de cette observation.

Le plomb est présent sur tous les filtres, qu'ils soient en amont ou en aval de la raffinerie. Les particules issues du ré-envol constituent donc une part importante des dépôts. Cependant l'influence de la raffinerie est bien marquée par les abondances relatives en plomb et zinc nettement plus élevées sur les stations en aval. Eté comme hiver, les particules de plomb et de zinc prennent des proportions de plus en plus faibles en fonction de l'éloignement par rapport à la fonderie. L'influence de cette industrie s'estompe donc avec la distance comme on pouvait s'y attendre. Cependant, même à 3000 m cette influence est encore bien réelle.

Des métaux lourds plus rares ont été détectés. Bien que peu nombreux, certains étaient présents sur plusieurs filtres, été comme hiver. On ne peut affirmer que seules les particules sédimentées seraient donc riches en métaux lourds autres que Pb et Zn. En effet, dans le cas des aérosols, l'élimination des particules dont le nombre était inférieur à 2 % du nombre totale a très bien pu enlever du calcul des métaux peu abondants comme Cd, Cu, Ni, Ti, Sn, V et Bi. En fait, l'analyse sur plaque de dépôt ne permet pas de donner des chiffres fiables en raison du faible nombre de particules. Elle permet toutefois d'identifier clairement la présence de ces métaux lourds, confirmant qu'il ne s'agit pas d'un artefact lié à l'identification automatique.

V.4 Synthèse générale

Les résultats des campagnes estivales et hivernales amènent à plusieurs constatations. Les particules estivales semblent en effet plus grossières que celles de la campagne d'hiver, en dépit d'une vitesse de vent plus élevée (17 km/h au lieu de 9 km/h pour la campagne d'été). Ce constat est réalisé sur les résultats granulométriques des filtres totaux (aérosols) ainsi que sur ceux des plaques de dépôts (particules sédimentées). Les résultats des analyses chimiques montrent une influence marine plus nette pour la campagne d'hiver. Ceci se caractérise par une abondance de sels marins typiques dont $MgSO_4$ et surtout NaCl. Le chlore était présent sur les particules sédimentées de la campagne d'été mais il y était présent essentiellement en particules mixtes. Sa présence semblait plus importante sur les particules sédimentées de la campagne d'hiver par son association avec de nombreux métaux, dont Pb, Zn, Fe, Na, Ca, sur des particules homogènes. L'influence marine semble donc plus importante lors de la campagne d'hiver que pendant celle d'été. Le vent du sud-ouest provenait sans doute de l'Atlantique. Cela montre de toute évidence que même à 90 km des côtes, l'influence de la mer sur les particules atmosphériques existe toujours. L'abondance élevée des sels marins peut expliquer la taille globalement plus fine des particules hivernales. L'association du plomb au chlore peut également expliquer la taille plus réduite de ces particules. L'étude menée sur les résidus des filtres à manches et filtres électrostatiques confirme que l'association Plomb/chlore est beaucoup plus fine que celle des sulfures de plomb. Pour les particules constituées essentiellement de sels,

l'explication de leur différence granulométrique peut venir de leur temps de résidence dans l'atmosphère. Les aérosols d'été ont semble-t-il évolué en donnant une prédominance aux sulfates et en se débarrassant du chlore, ce qui suppose un temps de résidence dans l'atmosphère plus long. Elles ont donc d'autant plus de chance de coaguler pour former des agrégats plus massifs.

La part de ré-envol n'est pas négligeable. Ce ré-envol peut expliquer la présence de chlore sur les plaques de dépôt de la campagne d'été alors que le chlore est absent des aérosols. La présence de plomb sur les plaques de dépôt en amont des émissions de la raffinerie s'explique également par ce phénomène. Les particules en suspension subissent logiquement également des effets du ré-envol bien qu'il ne se soit pas exprimé sur les résultats des aérosols.

Les évolutions granulométriques des aérosols de plomb de sites en sites ne sont pas très significatives, été comme hiver. Les différences qui existent entre les différentes stations tombent en effet dans l'erreur de mesure. Les résultats des analyses sur plaques de dépôts comportent trop peu d'analyses pour être représentatives de la granulométrie de ces particules. Les plaques de dépôts indiquent des abondances relatives en plomb moindre au fur et à mesure de l'éloignement de la raffinerie. L'abondance relative des particules de plomb n'est cependant pas un indicateur puissant, les valeurs des concentrations en plomb ramenées au m³ sont plus significatives.

Des métaux lourds autres que le plomb et le zinc ont également été identifiés mais en très faible quantité, et ce, quelle que soit la campagne de prélèvement. La raffinerie en est très certainement la source, ces particules étant souvent associées au plomb. Enfin, l'analyse chimique a mis en évidence l'action de gaz d'origine anthropique tels que SO₂ ou NO_x dans la formation d'aérosols évolués.

Chapitre VI

Conclusion

Chapitre VI - CONCLUSION

Le plomb est un métal lourd dont la toxicité est bien connue. Ses sources sont nombreuses et son caractère ubiquitaire en fait l'élément non essentiel le plus abondant dans le sang de la population de nos régions. La plombémie a cependant bien diminué depuis l'adoption de l'essence sans plomb. Mais les fonderies de plomb-zinc forment encore une source très importante en matière d'émissions de plomb. Le site de Noyelles-Godault (France) est réputé pour être un des plus pollués d'Europe. Il fait donc l'objet de nombreuses études environnementales, à travers un Programme pluridisciplinaire de Recherches Concertées. Au sein d'une étude sur l'impact des émissions de la fonderie de plomb-zinc de Noyelles-Godault sur la retombée atmosphérique, le but de ce travail était de caractériser la granulométrie et la chimie des retombées sèches et des particules en suspension collectées dans un environnement proche de celle-ci afin de rendre compte de son impact.

Deux campagnes ont donc été menées, l'une en période estivale, l'autre en période hivernale. La position des stations de prélèvement a été déterminée en fonction de la direction des vents. Les stations comprenaient des plaques de dépôt afin d'étudier la partie sédimentable des particules atmosphériques. Certaines comportaient également des systèmes de filtration sur membrane pour caractériser les particules en suspension.

Les résultats de ces analyses ont montré que des particules contenant du plomb et zinc sont bien présentes en quantité significative sur les stations en aval de la fonderie, sous influence des émissions émanant de cette usine (aussi bien sur la fraction sédimentable que sur la fraction en suspension des particules, toutes campagnes confondues). Les stations situées en amont de la raffinerie ne présentaient pas de plomb sauf sur les plaques de dépôts mais en quantité négligeable. Le ré-envol de particules du sol joue un rôle non négligeable et expliquerait la présence de ces quelques particules de plomb au sein du fond chimique de l'atmosphère. L'apport de plomb/zinc par cette source est donc prouvé, en dépit des systèmes de filtres utilisés par l'usine pour limiter ses émissions.

La granulométrie et la caractérisation chimique des particules en suspension de station en station n'ont pas pu mettre en évidence une relation évolutive. Les différences observées tombent en effet dans l'erreur associée à toute mesure. Les plaques de dépôts montrent par contre une évolution claire en terme de granulométrie. Celle-ci augmente en

effet avec l'éloignement de la station par rapport à la source pour s'approcher de la granulométrie du bruit de fond. Seule une station de la campagne d'hivers (w-S5) s'écarte de cette tendance, mais l'analyse chimique des particules a montré une contamination par des particules plus grossières suite à un ré-envol local dû probablement à un effet de site.

Les particules sédimentables sont par ailleurs bien plus grossières que celles présentes sur les filtres totaux (2,84 à 8,15 μm pour les particules sédimentées, 1,03 à 1,27 μm pour les particules en suspension). Ces particules, beaucoup plus massives subissent très fortement les effets de la gravitation qui les amène à sédimenter sur ces plaques de dépôt. L'ensemble de ces observations sur les particules sédimentables a cependant été fait sur un nombre limité de particules et demande à être confirmé sur des échantillons de taille plus importante.

La caractérisation chimique des particules en suspension montre qu'elles sont majoritairement constituées de silicates (aluminosilicates et argiles) et de sels (NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, CaSO₄, CaCl₂, ...). Les silicates peuvent avoir une origine terrigène mais également anthropique. Les résultats chimiques montrent en effet que la raffinerie libère plus que probablement une quantité non négligeable de ces silicates. Les sels ont également plusieurs origines. L'influence marine apporte des sels comme NaCl, MgSO₄, gypse. Une source terrigène est également possible (gypse, sulfates de fer). Tous ces composés peuvent avoir évolué, notamment sous une influence anthropique (réaction avec SO₂ et NO_x issus des processus de combustion). Dans ce cas, cela démontre que l'atmosphère régionale ne souffre pas uniquement des émissions plombées. Mais la raffinerie est très probablement génératrice de grandes quantités de sels. On peut évoquer notamment CaSO₄ mais surtout des sels riches en sodium qui, avec le chlore, sont utilisés dans les procédés de raffinage. Pour confirmer cela, il serait intéressant de quantifier les retombées atmosphériques en sodium afin de mettre en évidence une possible évolution en fonction de la distance de la source. Cela pourrait s'effectuer à partir des prélèvements déjà effectués en faisant une analyse du sodium en spectroscopie atomique en mode flamme (mesures de concentrations). En ce qui concerne les sulfates de fer, bien que ceux-ci soient présents dans les émissions de la fonderie, leur concentration dans les fumées doit se résumer à des proportions plus faibles que celle du bruit de fond.

Les résultats granulométriques et chimiques du bruit de fond localisé en amont de la fonderie de plomb indiquent une influence marine plus prononcée lors de la campagne hivernale dont les vents du Sud-Ouest avaient probablement survolé l'Atlantique. L'influence de la mer joue donc fortement sur un site pourtant assez éloigné des côtes (90

km au moins). Les particules de sels (riches en sulfates) de la campagne estivale ont pour la plupart évolué et leur coagulation possible peut également expliquer leur taille plus grossière.

Bien que moins important en nombre, d'autres métaux lourds que le plomb et le zinc ont été identifiés, mais en proportion nettement moins importante, et semblent provenir de la raffinerie : Cu, Cd, Bi, Sn, V, Ti, Ni, Ba ainsi que Ag et sans doute Au. Ces métaux, très toxiques pour certains représentent malgré leur présence peu élevée un danger supplémentaire pour les populations environnantes. Les eaux de ruissellements, acidifiées par les stériles charbonniers et l'altération des sables tertiaires peuvent mobiliser une partie importante de ces métaux et représentent un danger environnemental important.

Finalement, ce travail ne représente qu'une partie des études menées sur les retombées de la raffinerie du groupe Métaleurop (site de Noyelles-Godault). Les résultats de la caractérisation chimique et granulométrique peuvent donc être complétés par d'autres travaux. Il serait dès lors intéressant de confronter les résultats présentés dans cette étude à ceux des analyses isotopiques et des concentrations en plomb effectuées pour ces mêmes campagnes de prélèvement.

Bibliographie

Bibliographie

BONDARENKO L., VAN MALDEREN H., TREIGER B., VAN ESPEN P., VAN GRIEKEN R. (1994), « Hierarchical cluster analysis with stopping rules built on Akaike's information criterion for aerosol particle classification based on electron probe X-ray microanalysis », in *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 22 : 87-95.

Comittee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants (National Research Council) – Subcommittee on Airborne Particles (1979), *Airborne Particles*, University Park Press, Baltimore, 335 pp.

DELATTRE C., MERIAUX E., WATERLOT M. (1973), *Région du Nord : Flandre, Artois, Boulonnais, Picardie – Bassins de Mons, Guides géologiques régionaux*, Masson & Cie, 176 pp.

DENIMAL S., BARBECOT F., DEVER L., TRIBOVILLARD N., MEILLIEZ F. (2001), « Traçage chimique et isotopique des eaux souterraines en relation avec les eaux de lixiviation de terrils, bassin minier du Nord-Pas-de-Calais (France) », in *Bull. Soc. Géol. France*, 172 : 1 : 111-120.

DESOIGNE J., SANGNIER P. (1968), *Carte géologique de France au 1/50000, planchette XXV-5 Carvin*, Editions BRGM, Service géologique national.

FRANSSSENS M. (2002), *Étude de la dispersion et du dépôt des poussières émises par une raffinerie de Plomb-Zinc du Nord de la France- Approche à court terme basée sur le flux de retombées sèches en plomb et sur leurs compositions isotopiques*, Mémoire de D.S.R., Université des Sciences et Techniques de Lille I., 88pp.

GANOR E., LEVIN Z., VAN GRIEKEN R. (1998), « Composition of individual aerosol particles above the israelian mediterranean coast during the summer time », in *Atmospheric Environment*, 32 : 9 : 1631-1642.

GOLDSTEIN, NEWBURY, ECHLIN, JOY, FIORI, LIFSHIN (1981), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, 673 pp.

GULSON B. L., JAMESON C. W., MAHAFFEY K. R., MIZON K. J., KORSCH M. J., VIMPANI G. (1997), « Pregnancy increases mobilization of lead from maternal skeleton », in *J Lab Clin Med*, 130 : 51-63.

HAND C. W., HAND E. S. (1994), *General Chemistry*, Saunders College Publishing, Harcourt Brace & Compagny, 1030pp.

HOORNAERT S. (2000), *Chemical characterisation of atmospheric aerosols : application in the context of air pollution and global climatic change*, Ph.D. Thesis, University of Antwerp, Antwerp, Belgium, 289 pp.

KARLSSON R., LJUNGSTRÖM E. (1995), « Nitrogen Dioxide and sea salt particles – A laboratory study », in *J. Aerosol Sci.*, 26 : 39-50.

LAWES G. (1987), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Analytical Chemistry by open Learning, 103 pp.

LEROYER A., HEMON D., NISSE C., BAZERQUES J., SALOMEZ J.L., HAGUENOER J.M. (2001), « Environmental exposure to lead in a population of adults living in northern France : lead burden levels and their determinants », in *The Science of the Total Environment*, 267 : 87-99.

METALEUROP (1998), Dossier de presse : EDA et Métaeurop signent une convention de partenariat – 22/01/2002.

MICIC. M., MARKOVIC D., VUKELIC N., RADU A., MILOSEVIC B., LEBLANC R. (2000), « Environmental scanning electron microscopy study of commonly used filters substrates for the active sampling of atmospheric aerosols », in *Fresenius Envir Bull*, 9 : 193-200.

NICHOLSON K. W., BRANSON J. R. (1993), « Lead concentrations in U.K. urban air », in *Atmospheric Environment*, 27B : 2 : 265-268.

PERDRIX E., PLAISANCE H., KHOUCHAF L., GALLOO J.C., MINGUY A., DOUCHEZ C., SUCHAUD F. (2001). *Caractérisation des métaux polluants dans les poussières atmosphériques. Compte-rendu de l'Etude d'un secteur pollué par les métaux - phase 3 - Programme de Recherches Concertées - Environnement et activités humaines*. Ecole des Mines de Douai. 62pp.

RENOUX A., BOULAUD D. (1998). *Les aérosols – Physique et métrologie*, Lavoisier, Paris. 300pp

SHIMOHARA T., OISHI O., UTSUNOMIYA A., MUKAI H., HATAKEYAMA S., EUN-SUK J, UNO I., MURANO K., (2001), « Characterization of atmospheric air pollutants at two sites in northern Kyushu, Japan - chemical form, and chemical reaction », *Atmospheric Environment*, 35 : 667-681.

SOBANSKA S., RICQ N., LABOUDIGUE A., GUILLERMO R., BREMARD C., LAUREYNS J., MERLIN J.C., WIGNACOURT J.P. (1999), « Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter », in *Environmental Science and Technology*, 33 : 1334-1339.

VAN ALPHEN M. (1999), « Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter », in *The Science of Total Environment*, 236 : 119-134.

VAN BORM W.A., ADAMS F.C. MAENHAUT W. (1989), « Characterization of individual particles in the Antwerp aerosol », in *Atmospheric Environment*, 23 : 5 : 1139-1151.

VAN MALDEREN H. (1995), *Microanalytical X-Ray techniques for single particle analysis of marine and remote aerosols*, Ph.D. Thesis, University of Antwerp, Antwerp, Belgium, 220 pp.

VERBRUGGHE F. (2001), *Etude géochimique des effluents acides dans la carrière de Flines-lez-Râches, Nord de la France*, Mémoire de Licence, Université Libre de Bruxelles, 74 pp.

Sites internet

- (a) Site de la SAGEP - Société de production et transport de l'eau de Paris,
<http://www.sagep.fr/sante/bas1a.htm>
- (b) Cité des sciences et de l'industrie ,
<http://www.cite-sciences.fr/webmag/octobre/webmagazine/reperes/pages/repe04.htm>
- (c) Site santé du Ministère français de l'emploi et de la solidarité,
<http://www.sante.gouv.fr/htm/pointsur/saturn/1saturn323.htm>
- (d) CADUCEE.NET : Réseaux et Systèmes d'information Santé au service des professionnels,
<http://www.caducee.net/DossierSpecialises/toxicologie/saturnisme.asp>
- (f) **MANUEL SUR L'ENVIRONNEMENT – Ministère fédéral allemand de la Coopération économique et du Développement (BMZ)**,
<http://www.gtz.de/uvp/publika/French/Vol364.htm>
- (g) Université Joseph Fourier de Grenoble – Consultation du corpus médical – Document rédigé par le Docteur Anne Maître – 1999,
<http://www-sante.ujf-grenoble.fr/sante/corpmcd/Corpus/corpus/question/toxi148.htm>

Annexes

ANNEXE A

Paramètres utilisés pour l'observation par microscopie électronique et analyses en spectrométrie X

Les paramètres utilisés pour l'observation des particules et les analyses X sont pratiquement identiques pour les mesures en mode automatique et manuelle de manière à introduire le moins de biais possible lors de la comparaison des résultats.

Dans tous les cas, une recherche de particule doit s'effectuer, ce qui implique une visualisation par imagerie. Selon que l'utilisation du microscope est vouée à l'observation d'image ou l'analyse X, les paramètres (intensité du faisceau, tension d'accélération, etc.) sont réglés sur des valeurs différentes. Cependant, dans cette étude, ces paramètres ont été fixés sur l'analyse X et ont été conservés lors de l'imagerie pour des questions pratiques. L'analyse automatique ne permet pas de changer en permanence ces paramètres.

IMAGERIE

La recherche manuelle nécessite un déplacement relativement rapide de la zone observée. Cela requiert alors un taux de rafraîchissement de l'image important. La vitesse de balayage est fixée à 3 sur l'échelle proposée par le logiciel (quelques centaines de ms). Pour mesurer les dimensions des particules ou pour que le logiciel puisse les distinguer une très bonne qualité d'image est requise. La vitesse de balayage est donc plus lente et plusieurs balayages sont appliqués pour ne fournir qu'une seule image.

	Mode manuel	Mode automatique
Vitesse de balayage	Niveau 2 ou 3 (quelques 10^2 à 10^3 ms).	Niveau 5 ou 6 (quelques secondes pour couvrir la zone observée)
Nombre de passage/image	1	3 (la moyenne des trois images réduit le bruit de fond)
Grossissement	de 1500 à 10000 mais surtout 2500 et 4000	4000
Temps total / image	1 à 2 secondes maximum	Entre 10 et 20 secondes

L'analyse en mode automatique nécessite l'application de filtres numériques de traitement d'image. Les traitements numériques appliqués sont :

- Un lissage permettant d'amenuiser le bruit de fond (« smooth »)
- Un traitement pour binariser l'image (passage en noir et blanc)
- Une homogénéisation des « tâches » en bouchant les « trous » des particules (« dilate »). Cela permet d'éviter de compter 2 particules là où il n'y en a qu'une seule.
- Un traitement (« erode ») permettant de ramener la surface des tâches à celle qu'elles occupaient avant le traitement précédent.

- Un filtre supprimant les tâches dont la surface est inférieure à $0,40 \mu\text{m}^2$ (diamètre de $0,7 \mu\text{m}$)
- Un traitement retirant les particules en bord d'image.

ANALYSES

Les analyses durent 15 secondes par échantillons. Cette valeur est largement suffisante pour obtenir un spectre d'analyse X permettant l'identification des éléments chimiques. La reconnaissance et l'identification des pics ont été effectuées en considérant une marge d'erreur entre 15 et 20 % par rapport à la position du pic de référence et tenant compte de la largeur du pic mesuré. Le rapport entre la hauteur du pic et celui du bruit de fond devait être de 3 minimum.

La tension d'accélération a été fixée entre 20 et 25 KeV, qui est la valeur la plus adéquate pour des analyses quantitatives.

ANNEXE B

Estimation des diamètres des particules sur filtres cellulosiques et membranes en polycarbonate

La manière d'estimer les diamètres des particules sédimentées présentes sur plaques de dépôt est différente de celle utilisée par Particle Scan™ (logiciel gérant l'analyse automatique des aérosols piégés sur les membranes en polycarbonate), mais également moins rigoureuse. Le logiciel Particle Scan™ utilise l'image binaire et compte les pixels constituant la « tâche » formée par la particule. En considérant le grossissement, il détermine ainsi la surface de la tâche, et donc de la particule. La principale limite de ce procédé tient en la difficulté d'estimer la couronne d'hydratation des particules, responsable dans tous les cas d'un contraste très faible à l'écran et par ailleurs fortement réduite par l'instauration d'un vide poussé dans la chambre d'observation. La surface ainsi déterminée en Observation Automatique est alors considérée comme celle d'une particule sphérique (en fait un disque puisque nous travaillons en 2 dimensions à l'écran) dont le diamètre est:

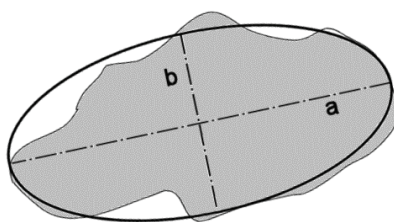
$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

avec D, le diamètre calculé et A la surface du disque.

En ce qui concerne la méthode manuelle (sur plaque de dépôt), l'estimation de la surface est moins précise. Pour chaque particule détectée et ensuite analysée, on augmente le grossissement de l'image pour obtenir la meilleure précision possible. Deux axes perpendiculaires sont « dessinés » sur l'image afin d'estimer une « longueur » et une « largeur » de la particule de forme générale quelconque. A partir de ces deux grandeurs, on peut déterminer une surface calculée de cette manière (surface d'une ellipse) :

$$A = \frac{\pi}{4} ab$$

où A est l'aire calculée, a est la « longueur » (grand axe de l'ellipse) et b la « largeur » (petit axe de l'ellipse). Le choix de l'ellipse pour l'approximation de l'aire semble la plus justifiée par la forme et par l'écart par rapport aux surfaces calculées par Particle Scan. Le diamètre de la particule est calculé de la même manière à partir de l'aire calculée.



Dimension prises sur une particule (en gris) et surface de l'ellipse correspondante

Dans le but de pouvoir comparer les résultats obtenus entre les plaques de dépôt et les filtres totaux, et sachant que les estimations de surfaces sont différentes, un petit test a été effectué pour évaluer l'écart entre les mesures et obtenir un facteur de correction. A partir de quelques images en électrons rétrodiffusés sur lesquels Particle Scan a calculé (après traitement numérique) les diamètres des aérosols présents, la méthode manuelle a été utilisée sur ces mêmes particules (une trentaine au total, voir tableau ci-dessous).

# Part.	Diamètre mesuré en mode automatique	Diamètre mesuré manuellement	Rapport des mesures Manuelles/Automatiques
1	1,22	1,39	1,15
2	2,46	3,23	1,32
3	2,24	2,03	0,91
4	2,06	1,76	0,86
5	0,77	1,06	1,38
6	0,94	1,68	1,79
7	1,60	1,88	1,18
8	1,51	1,17	0,77
9	0,84	0,84	1,00
10	4,74	4,59	0,97
11	1,01	1,32	1,31
12	3,83	3,88	1,01
13	3,02	3,13	1,04
14	1,95	2,18	1,12
15	3,32	2,82	0,85
16	1,71	1,62	0,94
17	1,22	1,44	1,18
18	1,23	0,77	0,62
19	1,06	1,54	1,45
20	1,40	0,97	0,69
21	0,90	1,10	1,23
22	1,28	1,58	1,23
23	0,97	1,22	1,26
24	1,12	1,46	1,30
25	1,02	1,06	1,04
26	0,97	1,21	1,25
27	0,84	0,79	0,94
28	1,50	1,76	1,18
29	3,15	3,17	1,01
30	1,13	1,76	1,56
31	1,05	0,97	0,92
32	2,21	2,29	1,04
33	1,36	1,76	1,29
Rapport Manuel/Automatique moyen			1,11 ($\sigma = 0,25$)

L'écart mesuré entre les diamètres de la méthode manuelle et celle de la méthode automatique a été estimé à 1,11 (écart-type de 0,25 soit 22% ce qui est tout de même énorme). La méthode manuelle surestime donc les diamètres effectifs des particules, ce qui semble être entièrement logique. Les valeurs des diamètres des particules sédimentées utilisées dans cette étude ont été corrigées en tenant compte de ce facteur.

ANNEXE C

Pré-traitement et normalisation des données en vue d'une analyse statistique multivariée

Les résultats analytiques issus de l'analyse automatique sont fournis dans un tableau (matrice) avec les particules en ligne (objets) et les éléments chimiques en colonne (variables). Les chiffres présents dans ce tableau correspondent au nombre de coups par seconde (c/s) reçu par le détecteur concernant chaque élément considéré, ce qui permet de détecter la présence ou non de cet élément au sein de la particule.

Avant l'analyse statistique par clustering, les données recueillies doivent préalablement subir un premier traitement permettant d'éliminer les particules non significatives, résultants de certains artefacts de l'appareil. Sur les 2000 particules analysées en EDS, toutes n'entreront donc pas dans l'analyse statistique et dans l'interprétation des résultats.

Dans un premier temps, chaque particule est passée en revue et les éléments chimiques pour lesquels le nombre de coup par seconde est inférieur à la limite de détection (10 c/s) sont retirés de la liste des éléments constituant la particule considérée. En fait, l'expérience montre qu'en dessous de 10 c/s, la reproductibilité de l'analyse n'est pas assurée pour la plupart des éléments chimiques. Etant donné que cette valeur de 10 c/s est très peu élevée, nous avons considéré qu'un élément présentant une valeur inférieure ne sera pas considéré comme un élément majeur constituant la particule. Une exception s'est présentée dans le cas du plomb pour lequel la détection est basée sur une raie moins intense (L_{α} , 10.55KeV), et il existe donc un risque de négliger cet élément. La raie L_{α} du Plomb est située dans une zone à forte énergie dans laquelle le bruit de fond est relativement faible. Il est donc tout à fait raisonnable d'abaisser la limite de détection à 7 c/s pour cet élément qui est d'ailleurs un traceur essentiel dans cette étude.

Dans l'étape suivante, les particules ne contenant que C et/ou O sont retirées. Elles correspondent généralement à des mesures effectuées sur des particules submicroniques pour lesquelles l'émission de RX est essentiellement due à la membrane-support en polycarbonate et n'est donc pas caractéristique des particules considérées. Il peut par ailleurs s'agir de particules organiques ne contenant que du carbone et/ou de l'azote ou de particules n'existant pas mais ayant « apparues » à l'écran par une défaillance du traitement de l'image lors de la transformation de l'image grise en image binaire.

Ensuite, afin de faciliter le clustering, sont supprimées les particules ne comportant que des éléments non significatifs (présents dans moins de 2% des particules constituant l'échantillon). En effet, ces éléments ont un poids négligeable dans l'analyse statistique en raison du faible nombre de particules les contenant, et leur prise en compte rendrait le calcul beaucoup plus long pour des résultats finalement très peu différents de ceux obtenus lorsqu'ils sont négligés.

Enfin, ces valeurs sont normalisées par rapport au total des coups par seconde reçu par le détecteur pour chaque particule. Ceci permet d'éviter des problèmes d'ordre numérique préjudiciables à l'interprétation des résultats.