

Influence des émissions du quai à pondéreux ouest du Port Autonome de Dunkerque sur la charge particulaire atmosphérique présente à Gravelines

Impact of coals and iron ores particles emissions from the western quay of Dunkirk on the atmospheric particular matter of Gravelines

Karine DEBOUDT (*), Pascal FLAMENT (*), Marie-Laure BERTHO (*), Jean-Paul DUPONT (**), Stéphane DARDIER (*), Emile PUSKARIC (*)

RÉSUMÉ

Un million de tonnes de charbons et minerais de fer sont stockés en permanence sur le quai à pondéreux ouest (QPO) du Port Autonome de Dunkerque. Dans le but d'estimer l'impact des émissions du quai sur la charge particulaire atmosphérique présente à Gravelines, agglomération située à environ 2 km de ce site, les particules émises sont suivies en utilisant le carbone et le fer comme traceurs géochimiques. Pour cela, des prélèvements d'aérosols atmosphériques sont réalisés par impaction en cascade en 5 points d'une ligne Gravelines - QPO. Une caractérisation physique des pondéreux est par ailleurs entreprise. Les teneurs en fer et carbone mesurées dans les aérosols et les fonctions « masse-taille » calculées montrent que les activités du quai engendrent une augmentation de la charge particulaire aux abords de l'agglomération d'environ un facteur 5, bien que l'essentiel de la retombée s'effectue sur les mille premiers mètres distants du quai. Les profils granulométriques des différents sites permettent cependant d'affirmer que cette augmentation de la charge particulaire n'est pas uniquement due à la source « QPO ». Enfin, les mesures obtenues à l'extrémité opposée de la ville montrent que la fin de la retombée s'effectue sur celle-ci.

ABSTRACT

A million tons of coals and iron ores are continuously stocked on the west quay of Dunkirk's Independent Seaport. In order to estimate the impact of the emissions from the quay on the atmospheric particulate matter at Gravelines, a town which is 2 km far from the source, the emitted particles are followed by using carbon and iron as geochemical tracers. For that, atmospheric aerosols are sampled by cascade impaction at five points on the Gravelines - West Quay line. A physical characterization of ores and coals is also realized. The iron and carbon concentrations in aerosols and the « mass-size » functions evidence that the activities on the quay are responsible for an increase of the atmospheric particulate matter by a factor of five at the entrance of the town, even if the essential of dusts falls on the first thousands meters from the site. However, the granulometric profiles from the different sites show that this increase of the atmospheric load is not only due to the QPO. Finally, the measures obtained at the other end of the town able us to conclude that the rest of the emitted dust is scavenged on it.

(*) Université du Littoral, Laboratoire de Chimie Analytique appliquée à l'Environnement Naturel. Station Marine, 28 av. Foch, B.P. 80, F-62930 Wimereux.

(**) Université de Rouen, Laboratoire de Géologie, F 76821 Mont Saint Aignan Cedex.

Introduction

A la demande du Port Autonome de Dunkerque (PAD), une étude concernant l'impact des émissions du Quai à Pondéreux Ouest (QPO) sur la charge atmosphérique particulaire présente dans l'environnement gravelinois a été

réalisée. Ce quai se trouve à environ 1 500 mètres au nord-est de l'agglomération gravelinoise. Un million de tonnes de charbons et minerais de fer y sont stockés en permanence, sous la forme de tas pouvant atteindre dix mètres de haut et plusieurs centaines de mètres de long, prêts à être acheminés vers les grandes industries du Nord de la France, par voies ferrée ou navigable. Des centaines de tonnes de pondéreux sont manipulés quotidiennement, au cours des opérations de déchargement de navires et de chargement de wagons ou de péniches, ce qui engendre la formation de nuages de poussières plus ou moins importants, pouvant potentiellement atteindre l'agglomération gravelinoise. Des prélèvements d'aérosols atmosphériques ont donc été réalisés le long de la radiale QPO-Gravelines. Le suivi des émissions du quai à pondéreux a été abordé, en se basant d'une part sur une analyse chimique des aérosols, les teneurs en fer et en carbone, éléments considérés comme traceurs respectifs des particules de minerais de fer et de charbons, ont été mesurées sur chaque site et d'autre part sur une analyse physique des aérosols, les prélèvements ayant été effectués par impaction en cascade, technique qui permet une discrimination en taille des particules. La granulométrie et la morphologie des charbons et minerais de fer présents sur le quai ont par ailleurs été déterminées afin d'obtenir, entre autre, quelques indications sur leur toxicité potentielle.

1. Prélèvements

1.1. Charbons et minerais de fer présents sur le quai

Les minerais et charbons ont été prélevés sur les tas situés sur le QPO, à l'aide de gants et de récipients en polyéthylène. Afin d'éviter la contamination due au « laquage » des tas (dispersion d'un tensio-actif qui limite l'érosion éolienne) et à la proximité des autres charbons et minerais, les prélèvements ont été effectués à environ 30 cm de profondeur.

Après séchage en étuve à 110 °C pendant 24 heures, les pondéreux ont été stockés dans des sachets en polyéthylène.

1.2. Aérosols atmosphériques

Stratégie d'échantillonnage

Dans le but de caractériser la retombée atmosphérique et suivre l'évolution des émissions du QPO, des prélèvements ont été effectués en 5 points de la radiale QPO-Gravelines lors d'activités susceptibles d'émettre des poussières, c'est-à-dire lors du chargement des

wagons et des péniches et du déchargement des navires (voir figure 1) :

– Point A : situé à l'est du QPO, il permet de caractériser les émissions de particules venant de la zone industrielle-est de Dunkerque.

– Points B et B' : sur le site du terminal à pondéreux ouest.

– Point C : à environ 1 000 m du QPO.

– Point D : à environ 2 000 m du QPO, aux abords de la ville de Gravelines, au lieu-dit « Les Huttes ».

– Point E : à environ 4 500 m du QPO, au lieu-dit « Clairmarais » situé au nord-ouest de Gravelines.

Les émissions particulaires étant liées à l'intensité des activités sur le quai, nous nous sommes assurés que les manipulations effectuées les jours de prélèvement étaient relativement homogènes : les chargements de wagons et péniches, les déchargements de navires, l'état de la zone de stockage et l'ensemble des mesures prises sur le quai afin de réduire les envols de poussières ont été pris en compte.

Cependant, certains facteurs telle que la variabilité des autres sources de fer ou de carbone venant s'ajouter à la source « QPO » ne sont pas contrôlables. Les résultats obtenus ne pourront donc pas être considérés comme représentatifs de la composition exacte de la charge particulaire atmosphérique présente sur les différents sites mais ils donneront une tendance générale de l'évolution des concentrations en fer et en carbone sur la radiale QPO-Gravelines. Seul un suivi à long terme permettrait de s'affranchir de ces éventuelles variations.

Technique de prélèvement utilisée

Les prélèvements d'aérosols particulaires atmosphériques ont été effectués à l'aide d'un impacteur à cascades à haut volume de type SIERRA modèle 235, comportant 5 étages d'impaction et un filtre d'arrêt appelé « back-up », permettant de collecter les particules non impactées.

Chaque classe granulométrique est caractérisée par son diamètre aérodynamique équivalent, $D_{p,50}$, taille minimale des particules collectées sur l'étage avec 50 % d'efficacité. Ces diamètres dits « de coupure » des classes granulométriques ont été calculés en fonction de la masse volumique des particules (FLAMENT, 1985), pour un débit de 68 m³/h préconisé par WILLEKE (1975) dans les études sur les aérosols atmosphériques (tableau I). Les calculs sont effectués en considérant une masse volumique de 1 g/cm³ pour les charbons et de 2 g/cm³ pour les minerais de fer. Le diamètre de coupure du filtre d'arrêt est pris égal à 0,04 µm.

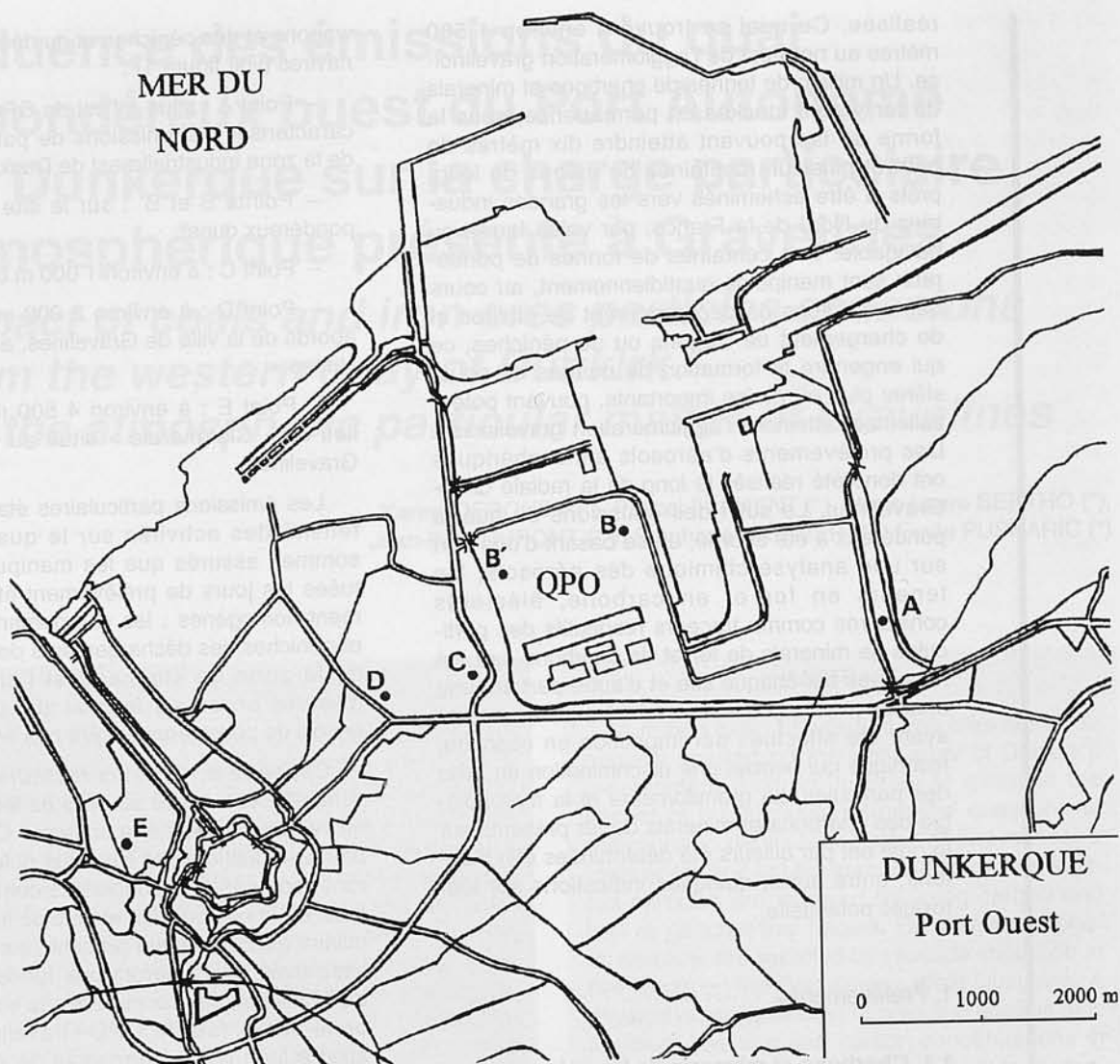


Figure 1.
Emplacement des sites de prélèvements.
Sampling location.

Tableau I.
Diamètre de coupure ($D_{p,50}$) de chacun des 5 étages de l'impacteur en cascade utilisé en fonction de la densité des particules collectées.
Cup-off diameter ($D_{p,50}$) for each of the five stages of the high volume cascade impactor versus density of aerosols.

Etage	1	2	3	4	5
$D_{p,50}$ (μm) pour $d = 1 \text{ g/cm}^3$	7,20	3,00	1,50	0,95	0,49
$D_{p,50}$ (μm) pour $d = 2 \text{ g/cm}^3$	5,08	2,10	1,04	0,64	0,33

Les données apportées par l'impaction seront exploitées en terme de diamètre moyen pondéré (DMP) et de fonction masse-taille : le DMP représente la « taille moyenne » des particules atmosphériques associées à l'élément considéré, et la fonction masse-taille représente pour un élément donné, la variation de la fraction massique sur chaque étage en fonction du $D_{p,50}$. Les histo-

grammes obtenus nous renseignent sur l'allure de la distribution granulométrique d'un élément dans l'aérosol collecté.

Pour des raisons liées à l'analyse des échantillons, les prélèvements sont doublés : ceux destinés à une analyse de carbone sont effectués sur filtre de fibre de verre préalablement grillé à 450 °C pendant 4 heures, ce matériau ayant un

faible taux de carbone, et ceux destinés aux analyses de fer sont effectués sur filtre cellulosique ayant subi un lavage en milieu acide (BERTHO, 1994). Ils sont réalisés à une hauteur moyenne de 6 m à l'aide d'un mât télescopique en duralumin prolongé d'un tube en PVC sur lequel est fixé un cône soutenant l'impacteur. Ce cône est relié à une pompe par un tuyau en plastique. Le débit d'air, fixé à 68 m³/h, est mesuré à l'aide d'un rotamètre (gamme 0-100 m³/h, précision 2 %), un variateur de tension agissant sur la pompe afin de le régler en fonction du colmatage des filtres. Une girouette à contacts actionne la pompe en fonction d'un secteur de vent choisi et un compteur horaire permet de relever la durée effective du prélèvement : environ 20 h pour les prélèvements au point A et de 7 à 8 heures pour les autres, ce qui correspond à un volume d'air filtré d'environ 1 400 ou 500 m³ selon les échantillonnages.

Au laboratoire, l'impacteur est démonté sous hotte à flux laminaire. Les filtres cellulosiques impactés sont conservés sous sachets en polyéthylène soudés à chaud. Les filtres en fibre de verre sont emballés dans des feuilles d'aluminium préalablement grillées à 450 °C pendant 12 h afin d'éliminer le film de polymère qui les recouvre, puis sont conservés sous sachets en polyéthylène soudés à chaud.

Conditions météorologiques

Une étude sur l'envol de poussières d'un tas de charbon (SMIT, 1980), réalisée par impaction à cascade au sommet du tas, a montré que la part des émissions de particules de diamètre supérieur à 30 µm est proportionnelle à la vitesse du vent (tableau II) : d'une proportion de 10 % de ces particules pour une vitesse de vent de 2 m.s⁻¹, on passe à 45 % pour 8 m.s⁻¹.

Par contre, la part des émissions de particules de diamètre inférieur à 7 µm, dont l'incidence potentielle sur la charge particulaire atmos-

phérique est importante, ne dépend pas de la vitesse du vent, mais de la granulométrie du charbon ou du minerai considéré.

Dans notre cas, les prélèvements ont été effectués par temps sec, avec des vents faibles (de 0 à 10 m/s) de secteur Nord-Est. Les roses des vents correspondant aux différents jours de prélèvement ont été établies aux fins d'analyse de la situation.

Tableau II.

Granulométrie des particules collectées au sommet d'un tas de charbon en fonction de la vitesse du vent (SMIT, 1980).

Variation of aerosol granulometry on the top of a coal pile versus speed wind (SMIT, 1990).

Vitesse du vent (m/s)	2	3,5	8
% en poids des particules de diamètre < 7 µm	4,5	5	4
% en poids des particules de diamètre > 30 µm	10	30	45

Prélèvements effectués sur filtre en fibre de verre (analyse de carbone)

La force des vents (tableau III) était relativement homogène lors des prélèvements effectués aux points A, C, D et E mais elle était plus importante le jour du prélèvement au QPO ce qui induit une légère surestimation de la concentration en carbone en ce point. La fonction masse-taille calculée restera cependant caractéristique de la source, en tenant compte du fait que la part réelle des plus grosses particules sera légèrement plus faible que le résultat obtenu en raison de l'incidence de la vitesse du vent sur leur taux d'envol (SMIT, 1980).

En observant l'emplacement des points de prélèvements B, C, D, E (figure 1) et la position relative des vents dominants (tableau III), on peut constater que ces derniers étaient toujours

Tableau III.

Roses des vents correspondant aux prélèvements effectués sur filtre en fibre de verre (analyse de carbone).

--- : défini l'angle de prélèvement de la girouette à contact.

Windroses for sampling on fiberglass filter (carbon analysis). --- : defined the angle of the sampling weathercock.

Sites de prélèvement :	A	B	C	D	E
Dates de prélèvement :	19-20/07/94	28/07/94	21/07/94	12/10/94	23/06/95
Roses des vents :	<p>6% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s --- angle de prélèvement</p>	<p>6% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s --- angle de prélèvement</p>	<p>4% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s --- angle de prélèvement</p>	<p>7% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s --- angle de prélèvement</p>	<p>9% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s --- angle de prélèvement</p>

dirigés de telle sorte que les masses d'air échantillonnées aient transité par la zone de stockage du QPO. Par contre, le jour du prélèvement effectué sur le site A, destiné à échantillonner les masses d'air ayant transité par la zone industrielle Est de Dunkerque, les vents étaient orientés un peu trop au nord et la teneur en carbone mesurée en ce point serait donc légèrement sous-estimée.

Prélèvements effectués sur filtre en cellulose (analyse du fer)

La force des vents (tableau IV) fut pratiquement identique lors de chaque échantillonnage, mis à part le jour du prélèvement effectué sur la zone de stockage du QPO où elle était un peu plus faible, ce qui n'est pas gênant étant donnée la proximité de la source.

En observant les points de prélèvement sur la figure 1, on constate que les vents dominants avaient la direction souhaitée lors des prélèvements effectués aux points A, B', D et E mais ils étaient orientés un peu trop au nord lors du prélèvement réalisé au point C, ce qui peut induire une légère sous-estimation de la charge particulaire atmosphérique en ce point.

2. Techniques analytiques

2.1. Analyse du carbone

L'analyse du carbone provenant des charbons nécessite avant tout l'élimination du carbone inorganique initialement présent sous forme de carbonates. Les languettes impactées doivent donc subir un traitement acide afin de transformer les carbonates en dioxyde de carbone. Le protocole est le suivant : une languette, soigneusement découpée à l'aide d'un scalpel et déposée sur une plaque de verre, est maintenue une heure dans une atmosphère acide sous pression réduite en tirant sous vide pendant

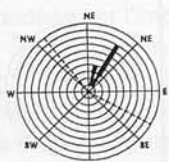
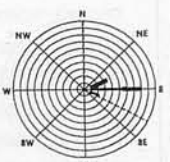
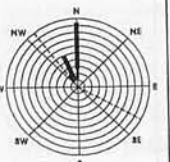
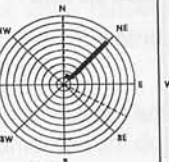
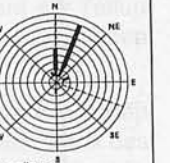
quelques minutes le dessiccateur dans lequel elle est placée, ce dernier étant muni d'un récipient ouvert contenant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 35 % en masse. Elle est ensuite séchée pendant 2 heures à température ambiante, sous vide partiel, dans le dessiccateur débarrassé du récipient contenant l'acide. Le carbone est alors dosé à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS de type LECO modèle 932. Cette méthode est basée sur la combustion organique particulaire dans l'oxygène, le produit de combustion formé (CO₂) est détecté par une cellule infrarouge. Pour chaque étage de l'impacteur, les trois languettes centrales sont traitées puis analysées. Le taux de carbone est alors déterminé en effectuant une moyenne des trois mesures obtenues.

2.2. Analyse du fer

L'analyse du fer contenu dans les aérosols nécessite la mise en solution des particules collectées sur les filtres. Les solutions préparées doivent posséder des propriétés physico-chimiques identiques afin d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats. La minéralisation des particules se fait comme suit : sur chaque filtre, une languette d'environ 110 mg, recevant la trace d'une fente d'impaction est découpée au scalpel et pesée précisément. Cette languette est placée dans un bécher en PTFE de 100 cm³ et est minéralisée par digestion acide en phase liquide à chaud (120 °C) durant 2 heures. On utilise un mélange de trois acides HNO₃, HF et HClO₄ de qualité Suprapur® dans les proportions respectives 7:2:1 en volume. Les acides sont ensuite évaporés à sec à 170 °C. Le résidu est repris par quelques cm³ d'eau MILLI-Q pendant 1 heure à 110 °C. Après refroidissement, la solution obtenue est transvasée dans une fiole jaugée en polyéthylène de 50 cm³, additionnée de 100 µl d'acide nitrique afin d'obtenir une solution à 0,2 % comme l'exige le dosage par spectropho-

Tableau IV.
Roses des vents correspondant aux prélèvements effectués sur filtre cellulosique (analyse de fer).
- - - : défini l'angle de prélèvement de la girouette à contact.

Windroses for sampling on cellulosic filter (iron analysis). - - - : defined the angle of the sampling weathercock.

Site de prélèvement :	A	B'	C	D	E
Date de prélèvement :	18-19/07/94	31/08/94	20/07/94	22/09/94	14/04/95
Rose des vents :	 <p>8% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s - - - angle de prélèvement</p>	 <p>7% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s - - - angle de prélèvement</p>	 <p>7% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s - - - angle de prélèvement</p>	 <p>9% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s - - - angle de prélèvement</p>	 <p>6% par ligne ■ de 0,00 à 5,00 m/s ■ de 5,00 à 10,00 m/s - - - angle de prélèvement</p>

tométrie d'absorption atomique et est ajustée à 50 cm³ avec de l'eau MILLI-Q.

Le fer est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique four graphite (GFAAS) avec correcteur d'absorption non spécifique constitué par un arc au deutérium. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau V et le programme électrothermique du four dans le tableau VI.

Tableau V.
Conditions opératoires utilisées en spectrophotométrie d'absorption atomique.
Experimental conditions used for atomic adsorption spectrophotometry.

Longueur d'onde (nm)	248,3
Fenêtre (nm)	0,2
Correcteur de bruit de fond	oui
Modificateur de matrice	acide ascorbique
Gaz vecteur	argon THP
Débit gaz (ml/mn)	300

2.3. Granulométrie des charbons et minerais

Un tamisage des charbons et minerais a été réalisé à l'aide d'une gamme de tamis AFNOR allant de 5 mm à 50 µm. La fraction massique a été déterminée par pesée de chaque « refus ». La répartition en taille est alors obtenue en portant sur un graphique cette fraction massique en fonction de la taille de la maille des tamis.

La granulométrie de la fraction inférieure à 50 µm provenant du tamisage des charbons et minerais a été mesurée par diffusion de la lumière. Les particules sont mises en suspension dans de l'eau déminéralisée à l'aide d'un traitement dispersif aux ultrasons. Le granulomètre utilisé est de marque Malvern, modèle Mastersizer X, équipé d'un laser Hélium-Néon.

2.4. Observation en microscopie électronique à balayage des charbons et minerais

Les particules de taille inférieure à 50 µm provenant du tamisage des charbons et minerais ont été observées en microscopie électronique à balayage. Les échantillons ont été préparés par réalisation d'une suspension dans l'eau ultrapure ($\rho = 18.M\Omega.cm$), avec un traitement dispersif aux ultrasons avant d'être filtrés sur des membranes en acétate de cellulose de la série HAP WP 0.45 µm de Millipore®. Les échantillons doivent présenter une conductibilité superficielle de l'électricité afin d'écouler les charges, ce qui impose une métallisation, les particules observées étant plus ou moins isolantes. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Durée de métallisation : 2 minutes
- Nature de la cathode : alliage or-palladium
- Tension d'accélération : 1 200 volts
- Intensité du courant de métallisation : 8-9 mA.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude granulométrique des charbons et minerais présents sur le QPO

Plus les particules de charbons ou minerais émises des tas auront une taille importante, plus leur processus de sédimentation sera rapide et moins elles auront d'incidence sur la charge atmosphérique présente sur Gravelines, c'est pourquoi il est intéressant d'étudier la granulométrie de ces différents pondéreux. Les 14 charbons et minerais les plus courants ont été physiquement caractérisés (tableau VII).

L'analyse des résultats de tamisage de ces pondéreux met en évidence le fait que la part de fines particules est faible puisque ces matériaux sont à 90 % composés de particules de diamètre supérieur à 200 µm (tableau VII). Ces grosses particules sédimentent rapidement à proximité de la zone de stockage et ne sont donc pas a priori retrouvées dans la charge particulaire atmosphé-

Tableau VI.
Programme électrothermique du four (SAA) pour le dosage du fer.
Electrothermal program of the oven (AAS) for iron analysis.

Etapes	Température (en °C)	Temps de montée (en s)	Temps de maintien (en s)
Pré-séchage	120	5	20
Séchage	300	10	50
Décomposition	1 150	5	20
Atomisation	2 650	0	5
Post-atomisation	2 700	1	3
Refroidissement	20	1	20

Tableau VII.
Granulométrie des charbons et minerais.
Granulometry of coals and iron ores.

	Fraction > 200 µm	Fraction < 200 µm
Charbons :		
- Buchanan	96 %	4 %
- Fine d'AFS	95 %	5 %
- Fine flambante de Pologne	89 %	11 %
- Mingo Logan	92 %	8 %
- Teco H.V.	95 %	5 %
- Virginia Crews	96 %	4 %
- Welch	90 %	10 %
Minerais :		
- Hammersley	91 %	9 %
- M.B.R.	80 %	20 %
- Mount Newman	88 %	12 %
- Rub River	93 %	7 %
- SSF	74 %	26 %
- TZF	71 %	29 %
- XCB	90 %	10 %

rique présente au niveau de la ville de Gravelines.

En effet, par intégration de la loi de Stokes, une vitesse limite de sédimentation V_s (DIOURI, 1987) peut être établie, permettant ainsi d'estimer le temps de résidence atmosphérique des particules de charbon et leur parcours dans l'air ambiant.

$$V_s = \frac{2}{9} \times \frac{\rho_p \cdot r_p^2 \cdot g \cdot C}{\mu}$$

ρ_p : Masse volumique de la particule (2 g.cm⁻³ pour les minerais et 1 g.cm⁻³ pour les charbons)

r_p : Rayon de la particule (m)

g : Constante de gravitation (9,81 m.s⁻²)

μ : Viscosité dynamique de l'air (18,6 µPa.s à 300 K)

C : Facteur correcteur de Cunningham (sans dimension)

La vitesse de sédimentation calculée pour une particule de 200 µm est de 4,7 m.s⁻¹ pour le charbon et 9,4 m.s⁻¹ pour le minerai de fer. En supposant que cette particule est émise à 10 mètres de haut (hauteur moyenne d'un tas) et transportée par un vent de 5 m.s⁻¹ (vitesse moyenne observée lors des prélèvements), la distance qu'elle parcourt est de 11 m s'il s'agit de charbon ou 5,3 m s'il s'agit de minerai de fer.

Les mêmes calculs pour des particules de 100 µm de diamètre (limite de la fraction analysée par granulométrie laser) donneraient une distance parcourue de 171 m pour le charbon et 85 m pour le minerai de fer. Il ne s'agit là bien entendu que de valeurs destinées à établir des ordres de grandeur. Elles ne sauraient précisément représenter le temps de résidence atmosphérique de ces particules dans la mesure où

d'une part, la loi de Stokes ne s'applique rigoureusement qu'à des particules inférieures à 100 µm. La vitesse obtenue est donc surestimée car la gravitation n'est pas correctement intégrée. D'autre part, il n'est pas tenu compte des turbulences verticales et de l'impaction lors du transport atmosphérique.

Les spectres de granulométrie laser des charbons et minerais permettent de préciser le mode majoritaire pour les particules inférieures à 50 µm susceptibles d'être véhiculées à moyenne et longue distance (figures 2-3). Le mode majoritaire centré sur l'intervalle 30-40 µm, constaté sur tous les spectres, n'a pas de réelle signification physique dans la mesure où il est dû à la quasi-absence de particules supérieures à 50 µm, résultat du tamisage précédent.

Hormis cet artefact lié à la méthodologie amont, il est intéressant de noter que la part des particules de charbon de diamètre inférieur à 10 µm est relativement importante, surtout dans les charbons Welch, fine d'AFS et Mingo Logan (figure 2), alors que pour les minerais, exceptés le XCB et le TZF, la part des particules submicroscopiques supplante celle des particules de diamètre compris entre 1 et 10 µm (figure 3). Notons que l'incidence potentielle des minerais sur la charge particulaire atmosphérique n'est pas pour autant plus forte que celle des charbons, car à diamètre égal les particules de ces derniers sont plus légères.

On remarque également un pourcentage élevé de particules de charbon d'un diamètre de 80 µm (limite de détection de l'appareil), bien que le charbon ait été tamisé à 50 µm, ce qui est probablement dû à la forme allongée des particules. En effet, pour des particules de tailles irrégulières, le tamis discrimine sur la deuxième plus

grande dimension pouvant passer au travers d'une maille carrée alors que le granulomètre laser mesure le diamètre des sphères ayant le même volume que les particules. Ainsi, une particule cylindrique de diamètre 50 μm et de longueur 150 μm passera au travers d'un tamis dont les mailles sont de 50 μm alors que le granulomètre laser mesurera un diamètre des sphères équivalent au cylindre de 82 μm . On peut donc conclure que les particules de charbon ont des formes allongées, surtout le *Teco H.V.*, le *Buchanan* et la *fine flambante de Pologne* alors que les particules de minerai sont globalement sphériques. Cette affirmation sera confirmée par les observations au microscope électronique à balayage.

3.3. Etude morphologique des charbons et minerais présents sur le QPO

Les aérosols atmosphériques contiennent entre autres des éléments toxiques tels les métaux lourds qui peuvent être nuisibles à la santé humaine car ils peuvent provoquer des dérèglements métaboliques lorsqu'ils s'accumulent dans certains organes. Différents mécanismes physiques de défense existent au niveau de l'appareil respiratoire humain : la filtration et la rétention des grosses particules par impaction sont essentiellement le fait du nez et des voies aériennes supérieures. Au niveau de l'arbre trachéobronchique, les particules plus petites se déposent selon d'autres mécanismes alors que

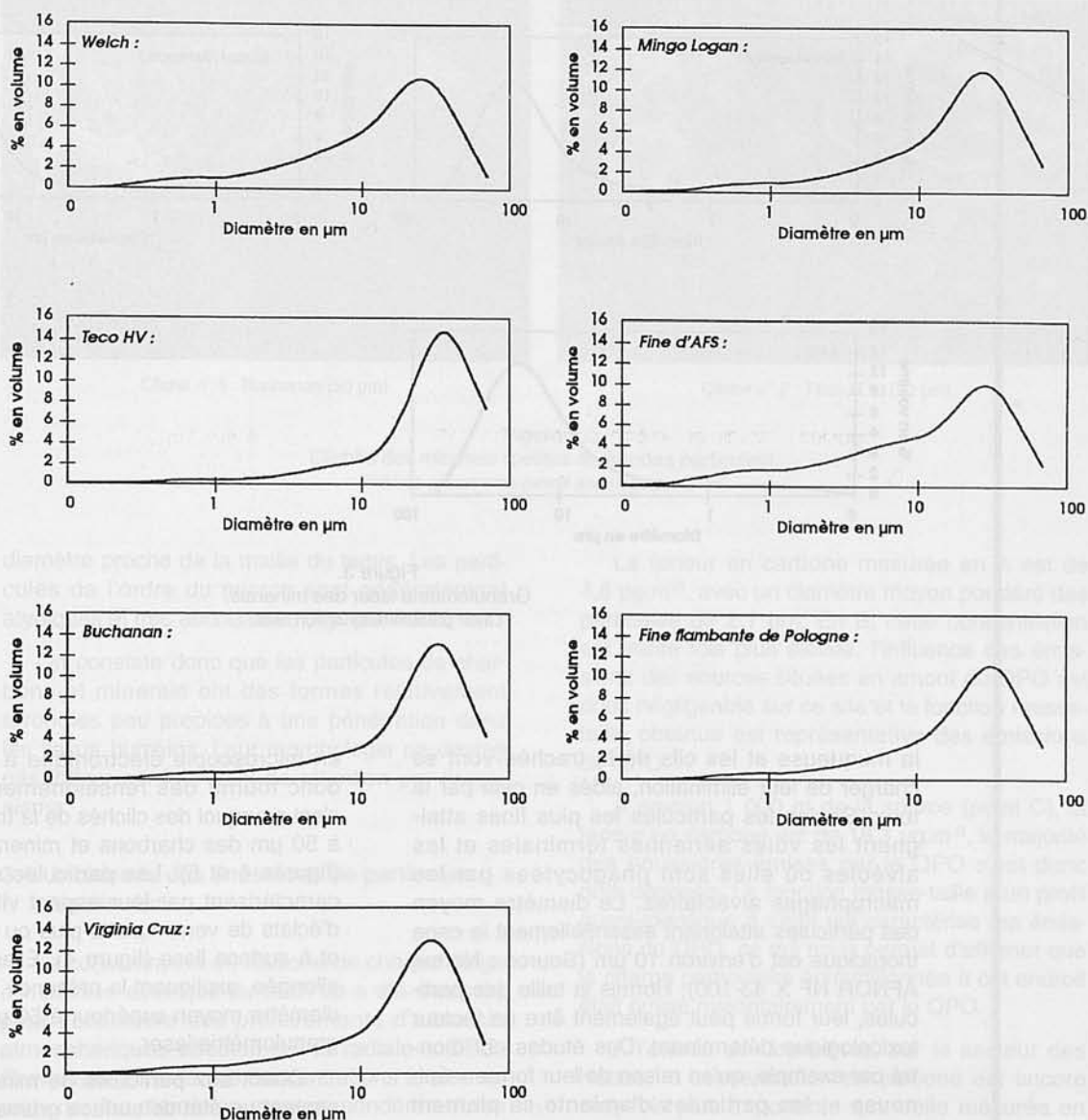


Figure 2.
Granulométrie laser des charbons.
Laser granulometry of coals.

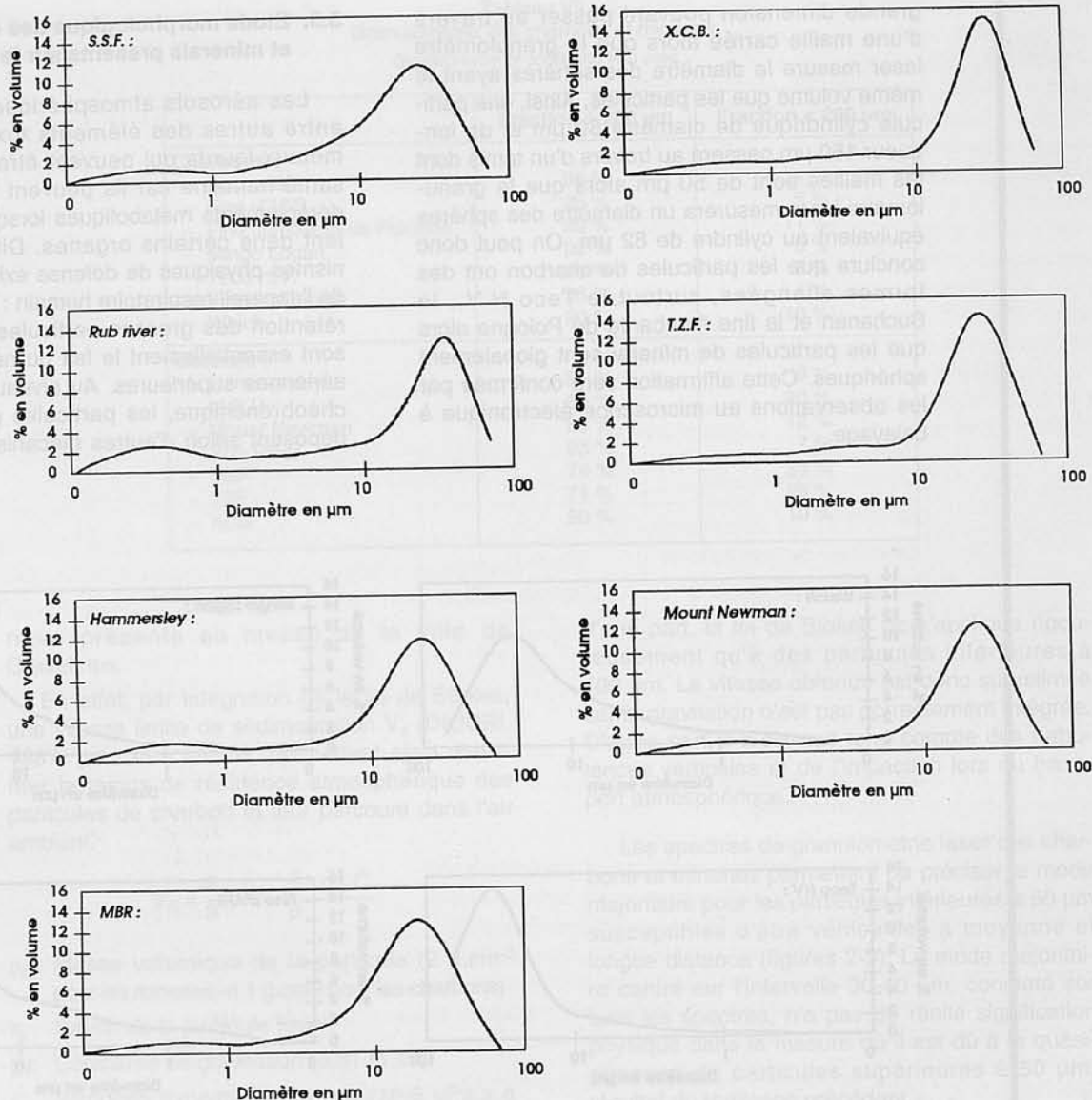


Figure 3.
Granulométrie laser des minerais.
Laser granulometry of iron ores.

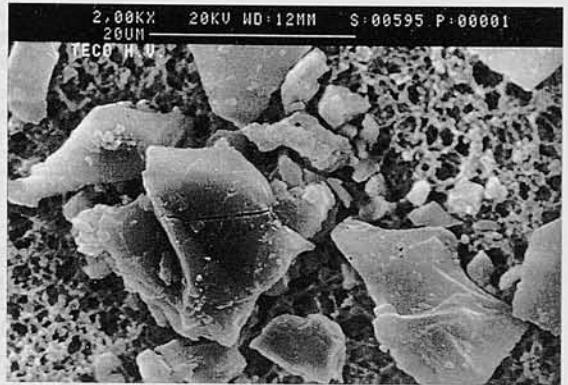
la muqueuse et les cils de la trachée vont se charger de leur élimination, aidés en cela par la toux. Seules les particules les plus fines atteignent les voies aériennes terminales et les alvéoles où elles sont phagocytées par les macrophages alvéolaires. Le diamètre moyen des particules atteignant essentiellement la cage thoracique est d'environ 10 μm (Source : Norme AFNOR NF X 43-100). Hormis la taille des particules, leur forme peut également être un facteur toxicologique déterminant. Des études ont montré par exemple, qu'en raison de leur forme « épineuse », les particules d'amiante se plantent dans les tissus pulmonaires et engendrent de graves lésions [MOSSMAN, 1993 ; AUFDERHEIDE et al, 1993]. L'observation des particules

en microscopie électronique à balayage peut donc fournir des renseignements importants, c'est pourquoi des clichés de la fraction inférieure à 50 μm des charbons et minerais ont été tirés (figures 4 et 5). Les particules de charbons se caractérisent par leur aspect vitreux, en forme d'éclats de verre aplatis plus ou moins feuilletés et à surface lisse (figure 4). Elles ont une forme allongée, expliquant la présence de particules de diamètre moyen supérieur à 50 μm observée par granulométrie laser.

Quant aux particules de minerais, elles présentent un état de surface grumeleux, très abondant dans le Rub River (figure 5). Leur géométrie est plutôt sphérique, ce qui explique la coupure des signaux de la granulométrie laser à un

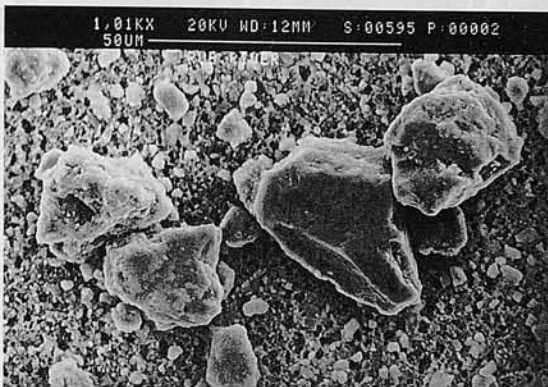


Cliché n° 1 : Buchanan (50 µm)

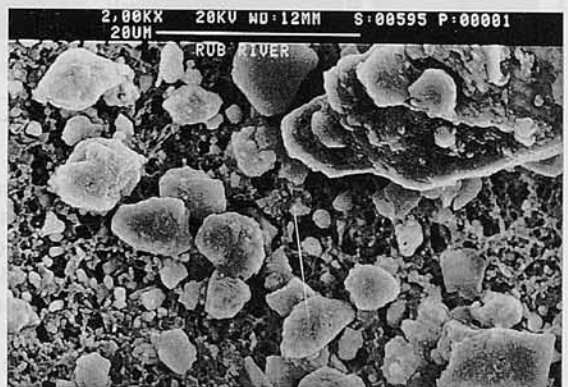


Cliché n° 2 : Téco H.V. (20 µm)

Figure 4.
Clichés des charbons (petites et grandes particules).
Pictures of coals (small and large particles).



Cliché n° 1 : Buchanan (50 µm)



Cliché n° 2 : Téco H.V. (20 µm)

Figure 5.
Clichés des minerais (petites et grandes particules).
Pictures of iron ores (small and large particles).

diamètre proche de la maille du tamis. Les particules de l'ordre du micron sont généralement atypiques et très abondantes (figures 4 et 5).

On constate donc que les particules de charbons et minerais ont des formes relativement arrondies peu propices à une pénétration dans les tissus humains. Leur morphologie ne devrait pas influencer sur leur taux de rétention par l'organisme.

3.4. Incidence des émissions de particules de charbon

La concentration en carbone de chaque étage d'impaction ainsi que du back-up a été mesurée pour l'ensemble des prélèvements d'aérosols atmosphériques effectué sur la radiale « QPO-Gravelines ». De-là, les concentrations totales en carbone, les diamètres moyens pondérés et les fonctions « masse-taille » caractéristiques des différents sites ont été calculés. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau VIII.

La teneur en carbone mesurée en A est de $4,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, avec un diamètre moyen pondéré des particules de $2,1 \mu\text{m}$. En B, cette concentration est trente fois plus élevée, l'influence des émissions des sources situées en amont du QPO est donc négligeable sur ce site et la fonction masse-taille obtenue est représentative des émissions du QPO.

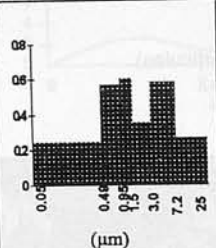
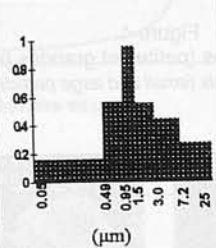
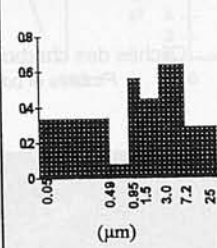
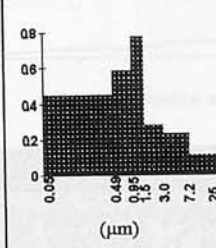
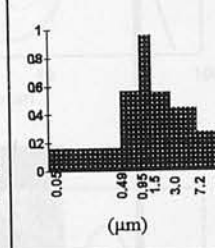
A environ 1 000 m de la source (point C), la teneur en carbone est de $18,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, la majorité des poussières émises par le QPO s'est donc déjà déposée. La fonction masse-taille a un profil quasi-identique à celui qui caractérise les émissions du QPO, ce qui nous permet d'affirmer que la charge particulaire échantillonnée à cet endroit était émise majoritairement par le QPO.

A l'entrée de Gravelines, sur le secteur des Huttes, la concentration en carbone est encore cinq fois plus importante que celle mesurée en amont du quai (point A), sachant que cette dernière pourrait être légèrement sous-estimée (§ 1.2. Conditions météorologiques). Cependant,

Tableau VIII.

Concentration en carbone atmosphérique particulaire [C_p], diamètre moyen pondéré des particules associées au carbone (DMP) et fonction « masse-taille » du carbone dans l'aérosol pour les 5 prélèvements effectués sur la radiale QPO-Gravelines.

Concentration in particular atmospheric carbon [C_p], weighted mean diameter (DMP) and massic distribution of atmospheric carbon particles on the QPO-Gravelines line.

A	B	C	D	E
$[C_p] = 4\ 600\ \text{ng/m}^3$ (± 10)	$C_p = 152\ 000\ \text{ng/m}^3$ ($\pm 7\ 600$)	$[C_p] = 18\ 300\ \text{ng/m}^3$ (± 900)	$[C_p] = 23\ 700\ \text{ng/m}^3$ ($\pm 1\ 200$)	$[C_p] = 9\ 100\ \text{ng/m}^3$ (± 400)
DMP = 2.1 μm	DMP = 1.8 μm	DMP = 2.1 μm	DMP = 1.1 μm	DMP = 2.0 μm
				

l'observation de la fonction masse-taille en ce point indique que le QPO n'est pas le seul responsable de cette teneur élevée car il y a une augmentation relative des particules comprises entre 0,49 et 0,95 μm or la fonction masse-taille caractéristique de la source « QPO » montre clairement que l'émission de particules de cette classe granulométrique est minoritaire. D'autres sources interviendraient donc au niveau de la charge particulaire carbonée présente aux abords de l'agglomération gravelinoise.

A Clairmarais, la concentration en carbone est double de la teneur estimée au point A, mais l'allure de la fonction masse-taille montre que les émissions du QPO n'ont plus aucune incidence en ce point puisque la part des plus fines particules est devenue minoritaire, ce qui n'est pas cohérent avec un processus normal de sédimentation des particules. La charge particulaire atmosphérique présente à Clairmarais provient donc essentiellement d'autres sources qui avaient déjà une incidence aux Huttes.

On peut donc conclure que, par un vent faible de secteur nord-est, les émissions de particules de charbons sont relativement importantes sur le site du QPO (figure 6). Ces particules sédimentent essentiellement dans les mille premiers mètres, mais les teneurs en carbone restent relativement importantes aux abords de l'agglomération gravelinoise. La ville de Gravelines présente donc une charge particulaire atmosphérique encore perturbée par les émissions du QPO dans la mesure où les teneurs en carbone particulaire y sont notablement plus élevées qu'au point A dans des conditions météorologiques semblables.

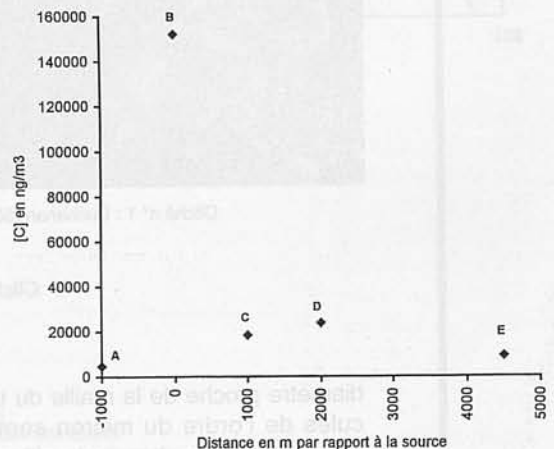


Figure 6.
Evolution des concentrations en carbone particulaire atmosphérique sur la radiale QPO - Gravelines.
Evolution of particular atmospheric carbon along the line QPO-Gravelines.

Passée l'agglomération gravelinoise (point E), l'incidence du QPO ne peut pas, dans nos conditions expérimentales, être mise en évidence.

3.5. Incidence des émissions de particules de minerai

Les mesures de concentrations en fer dans les aérosols atmosphériques collectés et les fonctions « masse-taille » qui en découlent sont présentées dans le tableau IX. Les teneurs en fer mesurées en amont du quai (point A) et au QPO sont respectivement de 0,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 20,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tableau IX.

Concentration en fer atmosphérique particulaire [Fe], diamètre moyen pondéré des particules associées au fer (DMP) et fonction « masse-taille » du fer dans l'aérosol pour les 5 prélèvements effectués sur la radiale QPO-Gravelines.
 Concentration in particular atmospheric iron [Fe], weighted mean diameter (DMP) and massic distribution of atmospheric iron particles on the QPO-Gravelines line.

A	B'	C	D	E
[Fe] = 800 ng/m ³ (± 40)	[Fe] = 20 600 ng/m ³ (± 1 000)	[Fe] = 4 700 ng/m ³ (± 300)	[Fe] = 4 750 ng/m ³ (± 300)	[Fe] = 660 ng/m ³ (± 30)
DMP = 1.8 µm	DMP = 1.5 µm	DMP = 0.9 µm	DMP = 1.0 µm	DMP = 1.9 µm

On peut en déduire que sur le quai, les émissions de fer des sources situées en amont sont négligeables devant les émissions de particules de minerai du QPO. La fonction masse-taille obtenue en ce point est donc représentative des aérosols émis par le QPO. Le diamètre moyen pondéré des particules émises est de 1,5 µm. A environ 1 000 m de la source sous vent de secteur nord-est (point C), une importante diminution de la teneur en fer est observée (4,7 µg.m⁻³). En fait, l'observation de la fonction masse-taille de ce site montre que les particules les plus grosses ont sédimenté, la classe granulométrique située entre 0,14 et 0,33 µm étant dominante. Le diamètre moyen pondéré des particules passe de 1,5 µm à la source à 0,9 µm en ce point. Aux abords de l'agglomération gravelinoise, située à environ 2 000 m de la source, la teneur en fer mesurée est du même ordre de grandeur qu'au point C, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 6 par rapport à la valeur correspondant à la charge particulaire prélevée en amont de la source. Cependant, la fonction masse-taille en ce point est relativement différente de celle du QPO, on observe notamment un apport de particules comprises entre 0,64 et 1,04 µm or le quai à pondéreux ouest émet relativement peu de particules de cette classe granulométrique. Les émissions de particules de minerai de fer du QPO ne sont donc pas seules responsables de la teneur élevée en fer dans la charge particulaire sur ce site. Enfin, les concentrations en fer mesurées aux points A et E sont du même ordre de grandeur et la fonction masse-taille en E est totalement différente de celle du QPO, avec notamment l'apparition d'une part relativement importante de particules de taille comprise entre

0,64 et 1,04 µm, classe qui était peu abondante au niveau des émissions du quai. En comparant les teneurs en fer sur les différents sites de prélèvement (fig. 7), on peut conclure qu'aux abords de l'agglomération gravelinoise, la majorité des particules de minerais de fer émises par le QPO s'est déposée, mais la teneur en fer reste importante devant celle mesurée au laboratoire PAD (point A). Cependant, d'autres sources viendraient s'ajouter à la source « QPO ». La fin de la retombée des particules émises par le QPO se fait essentiellement sur l'agglomération gravelinoise, puisqu'à l'extrémité sud-ouest de la ville,

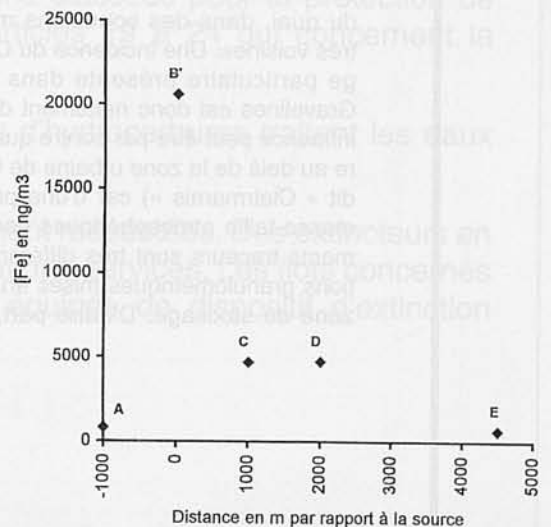


Figure 7.
 Evolution des concentrations en fer dans les aérosols atmosphériques sur la radiale QPO - Gravelines.
 Evolution of particular atmospheric iron along the line QPO-Gravelines.

la teneur en fer est du même ordre de grandeur que celle mesurée en amont du quai à pondéreux (point A).

Conclusion

L'étude de la granulométrie des minerais et charbons stockés sur le quai montre que tous ces matériaux se caractérisent par une répartition en taille où les particules de diamètre supérieur à 200 μm sont très largement majoritaires (de 71 à 93 % en masse des matériaux présents). Il s'agit là de particules qui sédimentent rapidement et qui n'atteignent probablement pas la zone urbaine voisine. L'étude de la fraction inférieure à 50 μm , dont l'impact sur l'environnement est potentiellement plus important, montre que les minerais de fer se caractérisent par la présence importante de particules submicroniques, par opposition aux charbons pour lesquels les particules de diamètre compris entre 1 et 10 μm sont majoritaires. Cependant, la différence de densité des charbons et minerais est telle que leur temps de résidence dans l'atmosphère doit être semblable. Ils se déposent donc approximativement dans une zone de même étendue.

Les concentrations en fer et en carbone associées à la matière particulaire atmosphérique présente au QPO sont respectivement de 20,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 152 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'évolution de ces concentrations montre que l'essentiel de la retombée s'effectue sur les mille premiers mètres de la radiale « QPO-Gravelines ». Toutefois, les prélèvements effectués aux abords immédiats de l'agglomération gravelinoise montrent que les teneurs en carbone et en fer sont encore cinq à six fois supérieures à celles mesurées en amont du quai, dans des conditions météorologiques très voisines. Une incidence du QPO sur la charge particulaire présente dans l'air ambiant à Gravelines est donc nettement détectable. Cette influence peut être par contre qualifiée de mineure au delà de la zone urbaine de Gravelines (lieu-dit « Clairmarais ») car d'une part les fonctions masse-taille atmosphériques pour les deux éléments traceurs sont très différentes des répartitions granulométriques mises en évidence sur la zone de stockage. D'autre part, les concentra-

tions de ces éléments à « Clairmarais » sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en amont du quai (inférieure à 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le fer et inférieure à 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le carbone).

Bibliographie

- AUFDERHEIDE M., RIEBE-IMRE M., STRAUB M., PERAUD A., Differences in the biological effects of crocidolite asbestos and two glass fibres on epithelial lung cells, *Exp. Toxic Pathol.*, 45, 1993, 467-472.
- BERTHO M.L., Le plomb associé aux aérosols troposphériques : caractérisation physico-chimique et implications géochimiques en Manche orientale - Mémoire de 3^e cycle (DEA), Lille, 1994.
- DIOURI M., Contribution à l'étude du comportement aérodynamique des aérosols. Mise au point d'un spectromètre diffusionnel et inertiel (SDI2000) - Thèse, Paris 12, 1987.
- FLAMENT P., Les métaux-traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord - Pas De Calais - Thèse, Lille, 1985.
- MOSSMAN B., Mechanisms of asbestos carcinogenesis and toxicity : the amphibole hypothesis revisited, *British J. Ind. Med.*, 50, 1993, 673-676.
- SMIT P.P.A., Dust concentrations around coal stockpiles, *The Sci. Total Environ.*, 15, 1980, 207-216.
- WILLEKE K., Performance of the slotted impactor, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1975, 36, 683-691.

Remerciements

Nous remercions l'ensemble des étudiants ayant participé aux prélèvements et aux analyses physico-chimiques, à savoir : F. DENAIN, O. FONTAINE, D. LANDY, P. MAQUINGHEN, H. MARTIN. Nos remerciements s'adressent également au personnel technique de la station marine de Wimereux et plus particulièrement à Messieurs D. HILDE, D. MENU et M. PRIEM.

Ce travail, amorcé par le Centre de Recherche sur l'Environnement Industriel de Dunkerque (CREID) animé par Mme E. DE-GANS, a été financé par le Port Autonome de Dunkerque (PAD), en collaboration avec M. P. CARPENTIER.