Étude des émissions en molybdène du site industriel Lyondell Chimie France à Fos-sur-Mer

- MOLY -

Rapport final

2015

Julien Dron, Philippe Chamaret
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie La Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer
04 90 55 49 97
julien.dron@institut-ecocitoyen.fr
philippe.chamaret@institut-ecocitoyen.fr

Les auteurs remercient sincèrement Sophie Sobanska et Vincent Dappe (LASIR - Laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman – UMR 8516 – Univesité de Lille 1) pour l'aide indispensable qu'ils ont apportée à la réalisation et à l'interprétation des analyses MEB et RAMAN.

NOTE CORRECTIVE SUR LE RAPPORT D'ÉTAPE MOLY (2014) :
Les concentrations en ordonnées des Figures 9 et 10 sont exprimées en $mg.Nm^{-3}$ et non en $\mu g.Nm^{-3}$.

Dron J., Chamaret P. Étude des émissions en molybdène du site industriel Lyondell Chimie France à Fos-sur-Mer (MOLY). Rapport final, Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (2015) 37 pp.

TABLE DES MATIÈRES

I. Contexte....7
I.1. Problématique....7
I.2. Études antérieures....7
I.3. Objectifs de l'étude MOLY....7
II. Prélèvements en site récepteur....9
II.1. Description du site....9
II.2. Dispositif de mesures et prélèvements....9
II.3. Préparation des échantillons....10
II.4. Analyses chimiques élémentaires....10
II.5. Analyses par microscopie électronique et spectrométrie Raman....10
II.6. Exploitation graphique et statistique....10
III. Concentrations en molybdène et autres métaux....11
III.1. Conditions météorologiques et contexte atmosphérique....11
III.2. Nombre et origine des particules atmosphériques....11
III.3. Molybdène....14
III.4. Autres éléments....18
IV. Caractérisation chimique des particules....21
IV.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)....21
IV.2. Microspectrométrie de diffusion Raman....24
V. Autres mesures du molybdène dans l'environnement....27
V.1. Lichens....27
V.2. Congres....28
VI. Conclusions....29
Références....31
Index des figures....33
Index des tableaux....35
Annexe. Teneurs atmosphériques en métaux et métalloïdes dans les 15 prélèvements MOLY....37

I. Contexte

I.1. Problématique

Dans le cadre de ses objectifs de réduction de ses émissions en particules, le site industriel de Lyondell Chimie France (LCF) à Fos-sur-Mer s'intéresse, en particulier, aux émissions de ses chaudières utilisées pour la production de vapeur en interne. Celles-ci sont alimentées par du gaz naturel (GN), du « waste gaz » (WG), et les fuel A et fuel B. Ces deux derniers sont issus des procédés de production de l'usine et se présentent sous forme liquide avant leur combustion dans les chaudières.

Les chaudières constituent la principale source d'émissions de particules et de composés organiques volatils (COV) du site. Trois chaudières sont concernées (SG1710, SG1711 et SG1713), la chaudière SG1712 étant alimentée exclusivement par des combustibles gazeux, elle ne constitue pas *a priori* une source majeure de particules. Le fuel B est issu de la préparation de catalyseur à base de molybdène (Mo) et entraîne l'émission de ce métal dans l'environnement. Celui-ci serait à l'origine d'une part importante des émissions particulaires du site, dont il constituerait la part majoritaire. De plus, le Mo présente des propriétés CMR (substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction) de catégorie 2 pour sa forme oxydée MoO_3 (trioxyde de molybdène, règlement CE n° 1272/2008), car il est suspecté d'être cancérogène pour l'homme (confirmé chez l'animal) [INRS, 2012]. Il provoque, par ailleurs, une sévère irritation des yeux et potentiellement des voies respiratoires [USNRC, 2000]. Des dépassements du seuil d'émissions en particules enregistrés en 2009 par LCF conduisent, ainsi, l'industriel à étudier plus précisément ces rejets afin d'envisager des solutions permettant de réduire ses émissions de Mo et de particules en général.

I.2. Études antérieures

- En 2006, le bureau d'études BURGEAP a réalisé une étude d'impact du site industriel LCF à Fos-sur-Mer [BURGEAP, 2006]. Celle-ci se base sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour divers composés et les données d'entrée incluent les émissions issues des chaudières, des torches d'urgence, des fours process, de l'incinérateur présent sur le site et des cuves de stockage. Les émissions canalisées, diffuses et fugitives sont calculées sur la base de mesures de l'année 2003, et leur diffusion à l'atmosphère selon les données météo de la station Météo-France d'Istres. Elles sont entrées dans le modèle ADMS-Urban (version 3) qui fournit une estimation de la diffusion des polluants dans l'atmosphère, ainsi qu'une évaluation de l'exposition de la population. Selon les résultats obtenus, seule la zone située à l'extrême est de la ville de Port-Saint-Louis-du-Rhône (quartier Gloria) serait exposée, à des concentrations relativement limitées. Toutefois, le caractère relativement ancien de cette étude ainsi que les nombreuses approximations faites dans les données d'entrée et la modélisation, incitent à une vérification des résultats par des mesures de terrain et la réactualisation des valeurs à l'émission.
- En 2012, la société SOCOTEC a été sollicitée pour des mesures à l'émission par impaction sur 3 classes de taille de particules (> 10 µm ; 10 µm > x > 2,5 µm ; < 2,5 µm) [SOCOTEC, 2012]. Les résultats détaillent l'ensemble des paramètres de fonctionnement, les résultats des concentrations mesurées pour 5 métaux (Mo, Na, Si, Ca, Fe), les émissions gazeuses. Les données sur la composition des fuels A et B avaient également été fournies par Lyondell Chimie France, et ont été portées à la connaissance de l'Institut Écocitoyen dans le cadre du projet MOLY. Les résultats de ces travaux seront utilisés afin de comparer les résultats obtenus ici pour les mesures à l'émission.

I.3. Objectifs de l'étude MOLY

Le projet proposé par l'Institut Écocitoyen en réponse aux questionnements de Lyondell Chimie France s'articule autour de 3 axes :

- Mesures à l'émission visant à réactualiser les données 2012 [SOCOTEC, 2012] et à les compléter par

un plus grand nombre d'éléments mesurés, et une caractérisation minéralogique afin de vérifier la spéciation du Mo dans les particules. Plusieurs régimes de fonctionnement des chaudières seront étudiés afin de mieux appréhender l'origine et les mécanismes d'émissions.

- Mesures dans l'environnement sur la zone d'habitation théoriquement la plus impactée selon les sorties de modèle présentées en 2006 [BURGEAP, 2006]. Le Mo sera analysé sur des filtres de prélèvements de PM2,5 afin de vérifier sa présence et sa concentration éventuelle dans cette zone habitée, selon la direction des vents notamment. Une caractérisation minéralogique viendra compléter les mesures quantitatives afin d'évaluer la spéciation du Mo quelques instants après son émission, lorsqu'il peut être amené à rencontrer une population exposée environnementalement.

Les objectifs du projet sont donc de compléter les connaissances existantes à l'émission et d'en améliorer si possible la compréhension, en particulier en ce qui concerne le Mo et la quantité totale de poussières émises. La dispersion et la dilution de ces émissions dans l'environnement seront évaluées par les mesures en zone d'habitation à quelques km du site industriel, ce qui permettra de vérifier les résultats de modélisation réalisés en 2006 et d'estimer, sur une courte période, l'impact potentiel du site industriel dans les conditions actuelles de fonctionnement.

Il s'agit donc d'une étude intégrant différents aspects de l'impact atmosphérique des rejets des chaudières du site industriel, depuis les sources d'émissions jusqu'à la mesure en site récepteur. Celle-ci reste focalisée autour de la caractérisation des rejets en Mo, mais intègre l'ensemble de la problématique des émissions de particules dans l'environnement.

Après un rappel sur la première phase de l'étude, présentée dans le rapport intermédiaire et visant à étudier le Mo dans les particules à l'émission, ce rapport final présente les mesures réalisées dans l'environnement et leurs interprétations. Des particules ont été prélevées à Port-Saint-Louis-du-Rhône et analysées quantitativement afin de déterminer les concentrations atmosphériques en Mo et autres éléments métalliques, ainsi que par microscopie et spectroscopie Raman pour établir leur nature chimique. De plus, ces prélèvements étaient accompagnés de mesure en nombre des PM1 et de données météo (direction et vitesse du vent) permettant leur interprétation. Enfin, le présent document revient également sur les résultats des mesures en Mo dans les lichens réalisées par l'Institut Écocitoyen en 2014 et dans les congres en 2012.

II. Prélèvements en site récepteur

II.1. Description du site

Le choix du site de prélèvements, assimilé à un site « récepteur », s'est orienté vers la zone habitée la plus exposée théoriquement, d'après les résultats de l'étude d'impact 2006 [BURGEAP, 2006]. Celle-ci indique que le lieu d'habitation recevant le plus les émissions de Lyondell Chimie France (LCF) se situe au niveau de la pointe ouest de la ville de Port-Saint-Louis-du-Rhône, le long de la plage Olga. C'est donc dans ce quartier, chez un particulier, qu'ont été placés les moyens de mesures et de prélèvements de l'IECP.

Vu depuis ce site récepteur, localisé à 4 km des cheminées étudiées (SG 10, SG 11 et SG 13), l'usine LCF couvre un secteur nord-nord-ouest (345° - 360°), correspondant à la direction de provenance de certaines typologies de mistral relativement courantes dans la région. Ce secteur englobe également la plupart des activités de l'aciérie Ascométal, ainsi qu'une partie du terminal conteneurs et de l'usine KemOne-Fos (Figure 1). Les conditions météorologiques amenant les émissions de LCF sur le site de mesures y apporteront très probablement également les émissions de ces installations.

En revanche, les habitations à proximité sont situées au sud et à l'est du dispositif de mesures, leurs émissions éventuelles impactent la station par des typologies de vent très différentes de celles qui amènent celles de LCF. Enfin, on peut noter, d'ouest en est, le voisinage des deux incinérateurs suivant un secteur connexe (0° - 15°), le complexe sidérurgique et le terminal minéralier (15° - 40°), la raffinerie et les terminaux pétroliers et méthaniers (40° - 60°), et enfin le complexe pétrochimique de Lavéra plein est (Figure 1).

II.2. Dispositif de mesures et prélèvements

Afin de remplir les objectifs annoncés, la station mobile SMOCA (Station Mobile pour la Caractérisation des Aérosols) de l'IECP a accueilli, sur le site sélectionné pendant la durée de la campagne de mesures et de prélèvements, les éléments suivants :

- **Préleveur de particules.** Il s'agit d'un préleveur haut-débit (DA-80, Digitel) équipé d'une tête de prélèvements PM2,5. Les filtres utilisés sont en fibre de quartz (Quat-Up 150 mm, Pall), prélevés par à un débit de 30 $m^3.h^{-1}$ pendant 24 h (soit un volume total de 720 m^3). Le volume réellement prélevé est ajusté en fonction de la température et de la pression extérieures. Les changements de filtre ont eu lieu entre minuit et 5 h du matin.
- **Girouette-anémomètre.** De type ultrasonique (WMT-520, Vaisala), elle permet la mesure précise des conditions de vent (direction, vitesse).
- **Compteur de particules.** Décrit en détails dans un autre rapport [Dron, 2014], cet appareil (CPC 5416, Grimm) mesure le nombre de particules de diamètre compris entre 10 nm et 1 µm, par unité de volume d'air. Cette mesure ne tient pas compte de la masse des particules, chaque particule comptant pour une unité, quelle que soit sa taille. L'interprétation des résultats issus de cette mesure est donc principalement focalisée sur les particules ultrafines (< 0,1 µm), les plus nombreuses, à l'inverse de la mesure classique des PM10 ou PM2,5 qui privilégie les particules plus grosses (> 1 µm), donc les plus lourdes.

Le dispositif de mesures et de prélèvements a été placé sur site du 30 janvier 2015 au 7 avril 2015. Toutefois, les prélèvements de filtres ont été interrompus le 19 mars, constituant un stock de 41 prélèvements, suffisant pour la conduite de l'étude. Parmi eux, 15 ont été sélectionnés. Le choix s'est porté sur les 10 prélèvements lors desquels les vents étaient dirigés entre 345° et 360° pour au moins 10 % du temps. Les 5 prélèvements restants ont été retenus pour la faible part (< 5%) ou l'absence totale de vent en provenance de LCF, afin de constituer une base de comparaison. Enfin, 4 filtres « blancs » ont été réunis afin de constituer un échantillon blanc moyen sur l'ensemble de la campagne.

II.3. Préparation des échantillons

Les filtres utilisés pour les prélèvements ont préalablement subi un traitement par pyrolyse à 500 °C pendant 5 h afin de supprimer d'éventuelles impuretés. Une fois prélevés, ils ont été immédiatement conditionnés et congelés à -30 °C à l'IECP. Parmi les 15 échantillons, 12 ont été poinçonnés afin de diviser les échantillons en deux parties et permettre à la fois une analyse chimique élémentaire, qui nécessite de faire appel à des techniques destructives, et des analyses microscopiques et spectroscopiques. Les analyses élémentaires quantitatives ont toujours porté sur la partie de plus grande surface des filtres (92,5 % de la surface).

II.4. Analyses chimiques élémentaires

Ces analyses ont pour but de fournir, de manière quantitative, les concentrations totales des éléments chimiques recherchés. Elles ont été confiées au Laboratoire départemental d'analyses de la Drôme, et les résultats ont été reçus le 13 mai 2015. Les échantillons sont totalement minéralisés et ensuite analysés par ICP-AES, fournissant des résultats qualitatifs sur 29 éléments. Le molybdène a, quant à lui, été déterminé par ICP-MS, offrant notamment une meilleure limite de détection. Pour les deux techniques, le laboratoire indique une incertitude globale (incluant la minéralisation et l'analyse) de 20 %.

II.5. Analyses par microscopie électronique et spectrométrie Raman

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectrométrie Raman ont été réalisées du 31 mars au 2 avril 2015 au Laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman de l'Université de Lille-1, sous le contrôle de Sophie Sobanska, enseignante-chercheuse spécialisée dans ce type d'analyses.

La microscopie MEB couplée à la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX) ou en longueur d'onde (WDX) renseignent sur la composition élémentaire, la taille et la morphologie des particules avec une résolution spatiale d'environ 1 μm^3. La morphologie des particules a été caractérisée en utilisant un MEB environnemental (MEBE, Quanta 200 FEI) équipé d'un détecteur EDX (Quantax QX2, Rontec). Ce dispositif possède l'avantage de ne nécessiter aucune préparation des échantillons. Les mesures ont été réalisées à 20-25 kV en mode « low vacuum » (5 % H_2O dans nos conditions d'utilisation), avec une pression de 0,98 Torr dans la chambre échantillon et une distance de travail optimale de 10 mm pour l'observation et l'analyse des échantillons.

La microspectrométrie de diffusion Raman consiste en un couplage entre la spectrométrie Raman et un microscope optique. Cette technique de microanalyse est employée pour la caractérisation moléculaire de particules individuelles. Son couplage avec un microscope permet d'obtenir, dans des conditions non destructives, une image optique de la morphologie et un spectre Raman caractéristique de l'espèce moléculaire sondée avec une résolution latérale de l'ordre de 1 µm (avec un objectif 100x).

La caractérisation moléculaire des particules individuelles a été réalisée par microspectrométrie Raman confocale à l'aide d'un appareil LabRam HR (Horiba, Jobin-Yvon) équipé d'un objectif Olympus 100x (NA 0.9). Une caméra vidéo couleur (µEye, 2 mégapixels), située au-dessus du microscope dans l'axe de l'objectif, permet de positionner l'échantillon sous le faisceau et de le focaliser. Le positionnement de l'échantillon est réalisé à l'aide d'une platine micrométrique motorisée en XY (Märzhäuser Wetzlar, Allemagne) permettant d'accueillir les échantillons sans préparation préalable. Les analyses ont été réalisées avec un laser He-Ne à 633 nm.

II.6. Exploitation graphique et statistique

L'exploitation et l'interprétation des données ont été effectuées au moyen du logiciel R [R Core Team, 2015] et du package openair [Carslaw & Ropkins, 2012]. Ils ont permis l'ensemble des analyses statistiques présentées, et les graphiques réalisés ont ensuite été finalisés au moyen du logiciel Inkscape (www.inkscape.org/fr). Le tableur utilisé pour l'organisation des données et le traitement de texte proviennent du pack LibreOffice (The Document Foundation, www.libreoffice.org).

III. Concentrations en molybdène et autres métaux

III.1. Conditions météorologiques et contexte atmosphérique

Les prélèvements ont été réalisés dans des conditions hivernales, dominées par des températures relativement froides au cours de la première quinzaine (minimales inférieures à 0°C, présence de neige les 3 et 4 février). Les températures se sont adoucies entre le 13 février et le 19 mars (en moyenne comprises entre 5,5°C et 14,3°C), mais les conditions sont restées perturbées (10 jours de pluie, 108 mm cumulés).

D'après les relevés de la station Météo-France d'Istres, la période de janvier à mars est celle qui présente statistiquement le plus de mistral (nord-ouest), et donc de vent en provenance de LCF [Boisot, 2012] au niveau du site récepetur. La rose des vent obtenue en ce lieu pendant l'étude confirme bien cette tendance, le quart nord-ouest regroupant à lui seul 2/3 des vents observés (Figure 2). Les vents en provenance de LCF (345-360°) ont représenté 12,3 % de la période d'étude (à une vitesse moyenne de 4,3 $m.s^{-1}$), et jusqu'à 55 % du même prélèvement (Tableau 1), si on considère qu'ils suivent une direction rectiligne sur les 4 km qui séparent l'usine du site de mesures.

III.2. Nombre et origine des particules atmosphériques

- **Concentrations en nombre de PM1**

En terme de contexte atmosphérique, l'IECP s'est basé ici sur le comptage des PM1. Cette méthode privilégie les particules ultrafines (diamètre < 0,1 µm), car une particule compte pour une unité, quelle que soit sa masse. Or, les émissions industrielles de particules sont généralement caractérisées par une forte contribution en particules ultrafines, étant donné les procédés et les températures de combustion mises en jeu. Sachant que les PM1 représentent 50 à 60 % de la masse des particules émises par les cheminées SG10, SG11 et SG13 de LCF [Dron & Chamaret, 2014a], on fait l'hypothèse que la mesure en nombre fasse apparaître une plus forte prépondérance. Comme a pu le montrer l'IECP, cette méthodologie est donc adaptée à la mesure de la pollution particulaire dans la zone de Fos et de l'Étang de Berre [Dron & Chamaret, 2014b].

Pendant cette étude, les concentrations en particules sont similaires à ce qui a pu être observé ailleurs sur le pourtour de l'Etang de Berre par l'IECP. On relève ainsi une valeur médiane de 5 669 $particules.cm^{-3}$ ($part.cm^{-3}$), intermédiaire entre un niveau rural et un niveau urbain. D'autre part, on observe également de nombreux pics très intenses, pouvant atteindre ici jusqu'à 123 500 $part.cm^{-3}$. De tels pics sont rarement mesurés dans les sites dits de « fond urbain » (typiquement un espace vert au sein du grande métropole), et sont révélateurs de l'influence industrialo-portuaire locale.

Parmi les journées de prélèvement réalisées, on constate que celles du mois de mars affichent des concentrations en nombre de PM1 nettement plus élevées, avec des médianes journalières supérieures à 8 700 $part.cm^{-3}$ et des maxima compris entre 38 000 et 123 500 $part.cm^{-3}$, alors qu'en février, les médianes sont comprises entre 1 000 et 6 000 $part.cm^{-3}$ et les maxima entre 12 000 et 34 000 $part.cm^{-3}$. Cela traduit en mars une plus forte exposition du site, notamment aux sources industrielles du Golfe de Fos (Tableau 1).

- **Origine des PM1**

Une estimation de l'origine des particules peut être observée sur la rose des pollutions en nombre de PM1 (Figure 2). Il convient toutefois de rappeler qu'une direction d'origine est soumise aux éventuels changements d'orientation des vents qui peuvent conduire à des interprétations erronées sur l'incrimination d'une source potentielle d'émission. Ces changements d'orientation du vent peuvent être très importants et intervenir sur des distances très courtes, notamment en zone côtière ou à reliefs marqués. Cela est aussi accentué par vent faible. L'origine du vent en un point donné n'est donc pas suffisante pour attester de l'origine exacte des particules qu'il transporte, même si cette information reste bien entendu capitale et constitue un indice indéniable.



Figure 1. Localisation du site de mesures et de l'usine LCF. Le cône représentant les vents provenant du « secteur LCF » figure en pointillés rouges, et en pointillés noirs sont indiquées d'autres directions découpant des secteurs notables de la ZIP de Fos (source cartographique OpenStreetMaps).

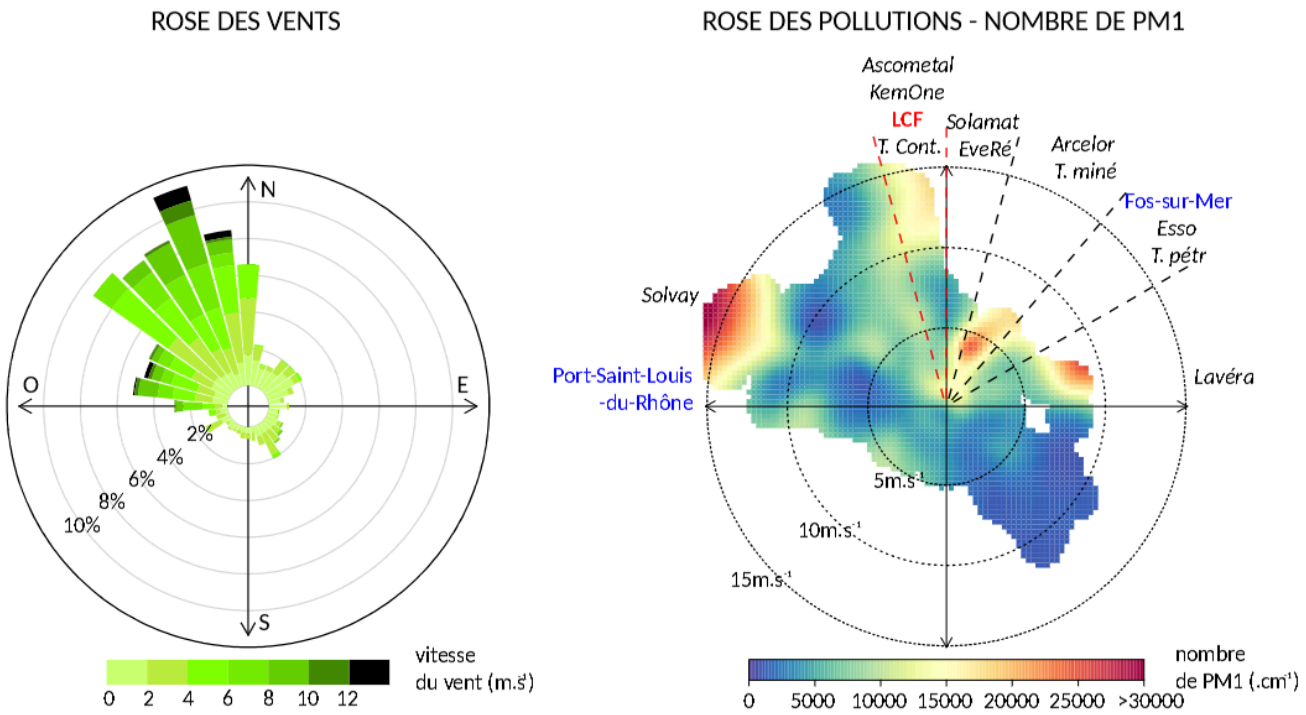


Figure 2. Rose des vents (à gauche) et rose des pollutions en PM1 (à droite) obtenues lors de la période d'étude (30/01/2015 – 07/04/2015). Les secteurs de vent établis sur la carte (Figure 1) ont été reportés sur la rose des pollutions.

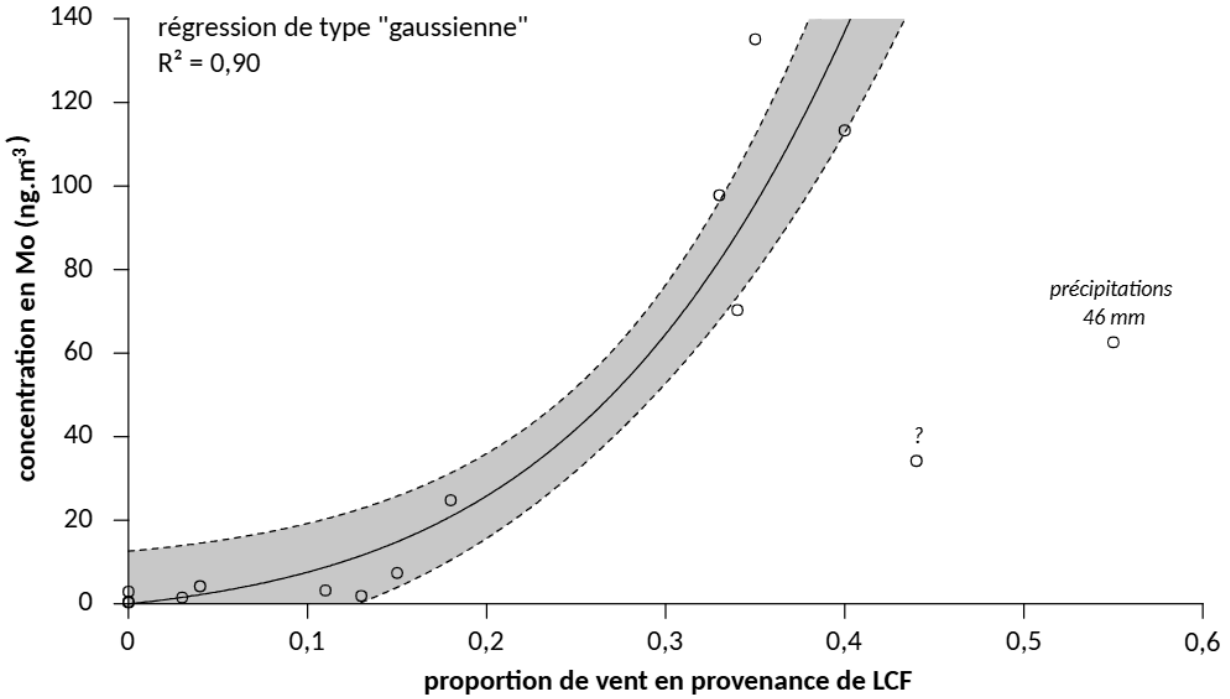


Figure 3. Concentration en molybdène en fonction de la part de vent en provenance de LCF rencontrée pendant le prélèvement (24 h). La courbe pleine représente la droite de régression non-linéaire de type « gaussienne » pour DV_{LCF} < 40 %. Le secteur grisé correspond à un intervalle de confiance de 95 % autour de cette courbe. Les points d'abscisses DV_{LCF} = 44 et 55 % (annotés) sont considérés comme aberrants.

On remarque que le site a été exposé à des particules provenant de plusieurs directions distinctes. Tout d'abord, le secteur défini par les installations de LCF montre nettement un impact sur le nombre de particules, avec en moyenne 9 121 part.cm^{-3} contre 4 741 part.cm^{-3} en provenance du secteur sud (90-270°) exempt de sources d'émissions majeures à proximité. Comme précisé précédemment, le secteur LCF (345-360°) comprend également d'autres sources connues d'émissions de particules (KemOne, Ascométal, trafic maritime) qui ne peuvent être dissociées à partir de la simple mesure du nombre de PM1. Quoi qu'il en soit, ce secteur représente 12,3 % de la période étudiée et son influence est donc significative (Figure 2).

Le quart nord-est (16 % des conditions de vent) correspond au reste de la ZIP de Fos ainsi qu'à Lavéra et apporte logiquement aussi des teneurs moyennes élevées en nombre de PM1 (12 074 part.cm^{-3}). Enfin, il apparaît clairement une origine très spécifique amenant un nombre élevé de PM1 en provenance de l'ouest-nord-ouest, par vent fort (> 10 m.s^{-1}). Toutefois, ces conditions de vent ne représentent que 1 % de la période d'étude, ce qui ne permet d'écarter aucune hypothèse (source très ponctuelle, usine Solvay de Salins-de-Giraud, brûlages agricoles…).

III.3. Molybdène

- **Concentrations**

L'élément molybdène (Mo) est particulièrement visé par cette étude, car il est soupçonné d'être à l'origine des dépassements des niveaux d'émissions de particules des chaudières SG10, SG11 et SG13. Pour rappel, le Mo a été retrouvé presque exclusivement dans la fraction fine des particules (< 1µm) des prélèvements à l'émission. Il y représentait 7 à 21 % de la masse selon les conditions de fonctionnement, alors que Na était majoritaire dans l'ensemble des fractions particulaires. Toutefois, Mo était le seul positivement corrélé aux quantités de fuels, notamment pour la fraction fine et le fuel B (R = 0,96, p < 0,1), ce dernier contenant le Mo. Les quantités de Mo mesurées à l'émission était très variables selon la chaudière considérée et les

quantités de combustibles utilisées, entre 1 et 13 mg.Nm^{-3} [Dron & Chamaret, 2014a].

Dans les prélèvements en site récepteur, distant de 4 km des cheminées, la concentration en Mo varie entre 0,3 et 135 ng.m^{-3} selon les conditions de vent notamment (Tableau 1). Elle augmente clairement avec la hausse de la part de vent provenant du secteur LCF (DV_{LCF}), comme le montre la Figure 3. Elles sont très élevées lorsque DV_{LCF} > 30 %, dépassant largement les valeurs enregistrées en ville, soit 30 à 50 ng.m^{-3} [Barceloux, 1999 ; Amorello & Orecchio, 2015]. Ces mêmes auteurs indiquent des valeurs de fond comprises en 0 et 5 ng.m^{-3}, obtenues ici lorsque DV_{LCF} reste strictement inférieure à15 %.

- **Relation entre concentration en Mo et provenance du vent**

La corrélation entre concentration en Mo et DV_{LCF} atteint R = 0,76 par régression linéaire. C'est le seul élément présentant une corrélation significative avec DV_{LCF}, soulignant la spécificité de Mo vis-à-vis de l'activité de LCF, en admettant qu'il soit absent des émissions de KemOne et Ascometal.

Tableau 1. Conditions météorologiques (précipitations, part de vent en provenance de LCF et vitesse du vent) et contexte atmosphérique (nombre de PM1) lors des prélèvements retenus pour analyse, ainsi que leurs teneurs en Mo (concentration et part relative aux éléments analysés hors soufre), en éléments totaux et en soufre. Les prélèvements sont réalisés sur 24 h.

date	Conditions météo			Nombre de PM1		Molybdène		Somme éléments	Soufre
	précip. mm	DV_{LCF} [a] %	VV (VV_{LCF}) [b]	médiane part.cm^{-3}	maxi. part.cm^{-3}	ng.m^{-3}	%	ng.m^{-3} [c]	ng.m^{-3} SO_4 [d]
04/02	5,0*	35	6 (7)	6041	16450	135,1	9,6	1411	1560
10/02	0	0	3 (-)	4133	34000	0,5	0,1	904	1680
11/02	0	11	1 (2)	5796	26820	3,2	0,3	1207	2250
12/02	0	3	1 (1)	6003	17330	1,5	0,1	1272	3480
13/02	0	0	2 (-)	1046	11890	0,3	0,0	660	2010
17/02	0,4	33	5 (4)	5642	16920	97,8	7,0	1397	1500
18/02	0	40	3 (4)	3815	25340	113,3	4,5	2536	1980
19/02	0,2	18	2 (2)	4901	20470	24,8	0,7	3660	4530
02/03	0	0	5 (-)	4026	29280	2,9	1,1	273	930
05/03	0	34	11 (11)	12060	37750	70,3	4,3	1624	1260
06/03	0	44	3 (4)	9627	104100	34,2	2,5	1382	1080
07/03	0	13	2 (3)	10130	123500	1,9	0,1	1731	1650
08/03	0	4	1 (1)	9619	89660	4,2	0,5	786	2280
15/03	46,2	55	4 (4)	10747	43420	62,6	23,2	270	2430
17/03	0,2	15	2 (2)	8756	42960	7,4	1,0	745	1050

*précipitations sous forme de neige.
[a] part relative des directions de vent en provenance de LCF(DV_{LCF}) sur la durée du prélèvement.
[b] vitesse du vent (VV), entre parenthèses vitesse des vents provenant de LCF (VV_{LCF}).
[c] somme des 28 éléments analysés hors soufre.
[d] concentration en soufre exprimée pour sa forme sulfate (SO_4).

Cette spécificité du Mo permet une interprétation plus fine de l'impact de l'usine sur son environnement. La plupart des modèles se basent sur une courbe de Gauss pour décrire la dispersion horizontale comme verticale d'un panache émis depuis une cheminée [Beychok, 2005], dont l'écriture générale est la suivante :

$$c = a \cdot e^{-b \cdot y^2} \qquad \text{équation (1)}$$

c est la concentration d'un polluant en site récepteur ;
y représente la distance horizontale par rapport au centre du panache ;
a regroupe ici plusieurs paramètres, notamment la concentration du polluant à l'émission, la vitesse du vent et la dispersion verticale ;
b est un paramètre associé à la dispersion horizontale.

On souhaite, ici, représenter la concentration en polluant c_{Mo} en fonction de DV_{LCF} (exprimée ici entre 0 et 1 plutôt qu'en %), et non en fonction de *y*. La part de vent en provenance de LCF (DV_{LCF}) peut être assimilée à une distance moyenne par rapport au centre du panache pendant la durée de prélèvement. Il convient alors de transformer l'expression de l'équation (1), qui doit répondre à deux conditions particulières :

- quand $DV_{LCF} \rightarrow 0$, alors $c_{Mo} \rightarrow 0$, qui traduit l'absence de Mo (ou à un niveau de fond) en l'absence de vent provenant de LCF.
- quand $DV_{LCF} = 1$, alors $c_{Mo} = c_{Mo}^{max}$, qui traduit une concentration maximale en Mo atteinte dans les conditions où le vent proviendrait intégralement de LCF pendant la durée du prélèvement.

Ainsi, l'équation (1) peut être écrite sous la forme suivante :

$$c_{Mo} = a \cdot e^{-b \cdot (DV_{LCF} - 1)^2} + e \qquad \text{équation (2)}$$

Alors, si $DV_{LCF} = 0$, $c_{Mo} = a \cdot e^{-b} + e \sim 0$, et si $DV_{LCF} = 1$, $c_{Mo} = a = c_{Mo}^{max}$

Cela indique que le paramètre a prend l'unité d'une concentration et qu'aucune unité n'est imposée pour b. La valeur de e permet d'ajuster l'équation lorsque de DV_{LCF} est nul.

La description des concentrations mesurées est réalisée par régression non-linéaire suivant l'équation (2), en minimisant l'erreur par la méthode des moindres carrés. Notons que les deux points où $DV_{LCF} > 0{,}4$ ont été considérés comme aberrants et n'ont donc pas été pris en compte. Graphiquement, le résultat est représenté par la Figure 3. Un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0{,}90$) est obtenu entre la courbe modélisée et les mesures. Cependant, ces résultats doivent être mis en relief par rapport au faible nombre de points disponibles, en particulier pour $DV_{LCF} > 0{,}4$. Il convient aussi de rappeler qu'il s'agit d'une modélisation empirique et simplifiée. Elle peut être affinée par des données d'entrée essentielles (quantités de fuels injectées, vitesse du vent) dans un but de modélisation physico-chimique, voire dans un second temps de prédiction des concentrations en Mo sur le site récepteur.

Les résultats obtenus pour les paramètres a et b sont indiqués dans le Tableau 2 (avec e = -4,09). On remarque que l'estimation du paramètre b montre une très bonne fiabilité ($p < 0{,}001$), mais une erreur importante sur le paramètre a. Quoi qu'il en soit, cela montre une concentration maximale théorique comprise entre 500 et 1 500 $ng.m^{-3}$ sur le site récepteur.

Tableau 2. Résultats des paramètres a et b issus de la régression non-linéaire suivant l'équation (2), et pour $DV_{LCF} < 0{,}4$. Meilleures estimations, erreurs, résultats du test-t de Student et valeurs-p.

	estimation	erreur	Test-t	valeur-p
a ($ng.m^{-3}$)	1037	469	2,112	0,05834
b	5,54	1,13	4,900	0,00047

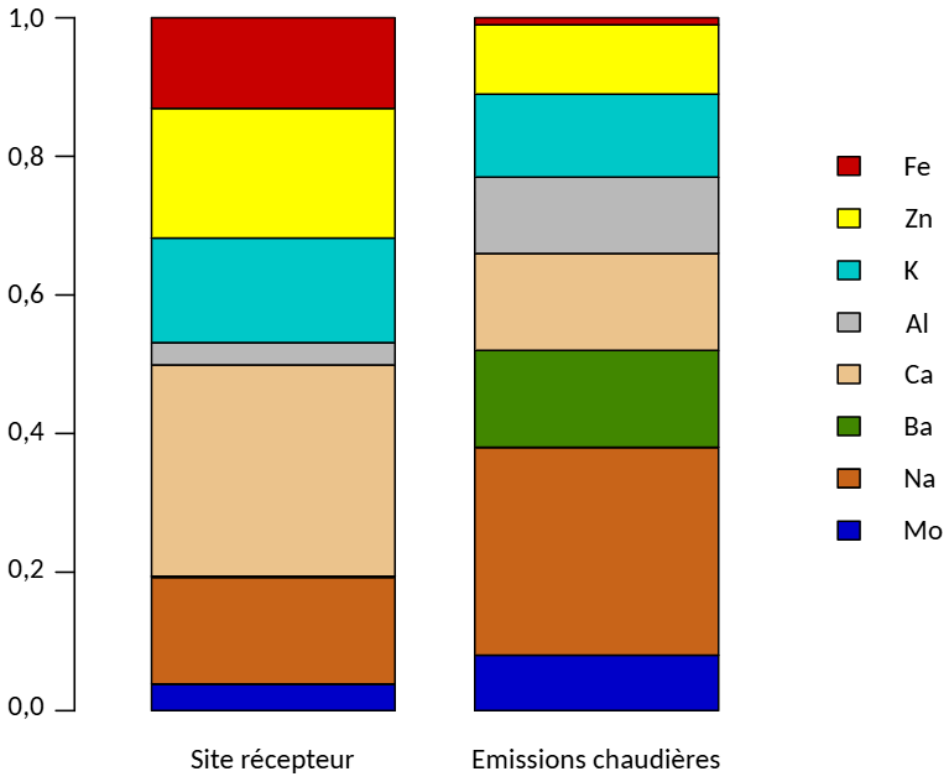


Figure 4. Contributions relatives moyennes des 8 éléments analysés en commun (et rapportées à la somme de ces 8 éléments) en site récepteur et à l'émission [Dron & Chamaret, 2014a].

Parmi les deux points aberrants, celui obtenu pour DV_{LCF} = 55 % correspond à un épisode de précipitations intenses (46 mm enregistrés dans la journée à Istres) pouvant expliquer le niveau relativement faible en Mo mesuré. On peut remarquer dans le Tableau 1 que ce point présente, cependant, la plus forte part relative en Mo parmi l'ensemble des éléments analysés (23,2 %). L'autre prélèvement effectué lors de précipitations (le 4 février, 5 mm de neige) présente également une part relative en Mo élevée, celui-ci contribuant à près de 10 % des éléments analysés. Cela pourrait indiquer que le Mo se trouve dans les particules qui sont moins impactées par les précipitations que celles contenant les autres éléments (notamment Fe, Ca, Al). C'est notamment le cas des particules ultrafines.

Le second point aberrant réalisé le 06/03 (DV_{LCF} = 44 %) présente des conditions climatiques très proches du prélèvement du 18/02 pour lequel DV_{LCF} = 40 %, et qui présente une concentration en Mo 3 fois plus élevée. Aucune hypothèse n'a pu être formulée sur ce point particulier, d'autant que le constat est inversé concernant le nombre de particules qui est largement plus élevé le 06/03 que le 18/02 (Tableau 1). En l'absence d'information sur le fonctionnement journalier des chaudières, on ne peut notamment écarter une opération particulière de maintenance ou une absence de fioul B.

- **Comparaison avec les estimations de 2006**

D'après les données de la station Météo-France d'Istres, les vents en provenance du secteur LCF (DV_{LCF}) représentent sur la normale 2002-2011, 9 % en moyenne [Boisot, 2012]. Si l'on reporte cette valeur sur la courbe représentant les concentrations correspondantes en Mo, on trouve une concentration en Mo estimée à 6,47 ng.m^{-3}, en moyenne annuelle, sur le site récepteur étudié ici. Sur la période d'étude considérée ici, DV_{LCF} = 12,3 %, portant à 10,55 ng.m^{-3} la concentration moyenne entre fin janvier et début avril 2015, soit presque le double pour seulement 3,5 % de vent en plus provenant de LCF.

En 2006, les travaux menés par Burgéap [BURGEAP, 2006] ont utilisé un logiciel de modélisation (ADMS-3) afin d'estimer les teneurs auxquelles les habitants de Port-Saint-Louis-du-Rhône étaient exposés. Les résultats étaient présentés pour plusieurs exemples, dont un notamment localisé à proximité du site récepteur de la présente étude. Pour celui-ci, la concentration estimée par le modèle ADMS-3 indiquait une valeur de 14,1 ng.m^{-3}, soit relativement proche des présentes estimations basées sur des mesures sur site. Toutefois, afin de pouvoir comparer directement ces valeurs, il est indispensable de connaître ou de pouvoir estimer les concentrations en Mo à l'émission pendant les 2 études. Par exemple, si les émissions en Mo ont été divisées par 2 ou plus entre 2006 et 2015, alors il est probable que le modèle ADMS-3 ait sous-évalué les concentrations.

Enfin, il est difficile d'évaluer la pertinence de la valeur maximale indiquée en 2006 (200 ng.m^{-3}), relevée sur le « site LCF » [BURGEAP, 2006]. On peut simplement rappeler que les mesures effectuées ici évaluent, pour le site récepteur situé à 4 km de l'usine, un maximum théorique compris entre 500 et 1 500 ng.m^{-3} sous des conditions hypothétiques de vent provenant exclusivement de LCF (entre 345° et 360°).

III.4. Autres éléments

L'ensemble des résultats obtenus pour chaque jour de prélèvement sont présentés en Annexe (page 37). Le Ca est majoritaire dans les PM2,5 prélevées, jusqu'à 1 150 ng.m^{-3} (28,5 % en moyenne des éléments mesurés), comme c'est généralement le cas dans l'air ambiant [Dron & Chamaret, 2014b]. Plusieurs éléments représentent en moyenne entre 10 et 20 % des métaux et métalloïdes analysés, Zn (17,5 %), Na (14,4 %), K (14,1 %) et Fe (12,2 %). Enfin, parmi les autres éléments identifiés dans les émissions des chaudières de LCF, on trouve Mo, Al et Ba qui représentent ici 3,7 %, 3,0 % et 0,11 %, respectivement.

Lorsqu'on compare cette distribution à ce qui avait été mesuré à l'émission [Dron & Chamaret, 2014a], on retrouve les mêmes éléments (Figure 4). Toutefois, on observe des contributions très inférieures en Na, Ba et Al, au profit de Ca, Fe et Zn. Si la concentration plus élevée en Ca peut potentiellement être justifiée par un apport terrigène, ce n'est pas le cas de Fe et encore moins de Zn [Austruy et al., 2015]. On peut expliquer leur présence à des concentrations élevées par l'apport d'émissions du secteur sidérurgique et du trafic maritime notamment, ou encore d'autres activités industrielles.

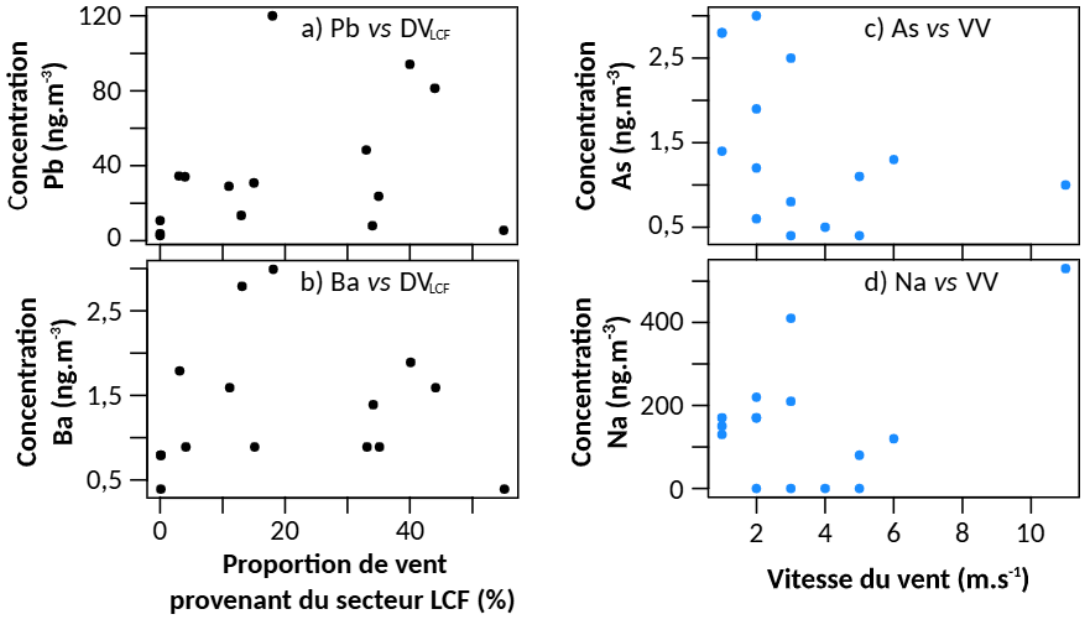


Figure 5. Evolution des concentrations en a) Pb et b) Ba en fonction de la proportion de vent en provenance du secteur LCF ; et des concentrations en c) As et d) Na en fonction de la vitesse du vent.

L'ensemble des éléments analysés (métaux, métalloïdes et soufre) sont corrélés positivement, à l'exception de Mo et Mn, démontrant une origine géographique globalement commune. Ils peuvent être séparés en 4 groupes suivant leurs niveaux de corrélation entre eux :

- **Cr, Cu, Fe, Pb, Sn et Zn** sont très corrélés entre eux, 0,81 < R < 0,96 (p < 0,001). Leurs concentrations évoluent positivement avec l'augmentation de la part de vent en provenance du secteur LCF, comme le montre la Figure 5a pour Pb.
- **Al, Ba, Ca et Ti** sont aussi très bien corrélés entre eux, 0,79 < R < 0,95 (p < 0,001). Ils ne présentent en revanche aucun lien avec un autre paramètre (nombre de particules, vent :Figure 5b).
- **As, B, Cd, K, Li, Ni, S, Sb, Se et V** présentent des corrélations entre eux plus faibles (0,5 < R < 0,8) et moins significatives (p < 0,05). La plupart d'entre eux ont une concentration qui augmente à la faveur de conditions météorologiques peu ventées (corrélations négatives -0,6 < R < -0,4) avec la vitesse du vent, comme en témoigne la Figure 5c pour As.
- **Mo, Mn et Na** qui ne sont corrélés ni entre eux, ni à aucun autre élément. Comme discuté en III.3, Mo est spécifique de LCF, cela montre qu'il est à priori le seul parmi les éléments recherchés. Mo et Na sont les seuls corrélés positivement avec la vitesse du vent (R = 0,56 et R = 0,43, respectivement). Toutefois, Na n'est pas corrélé avec DV_{LCF}. La corrélation entre Na et vitesse du vent (Figure 5d) pourrait alors refléter une origine marine prépondérante pour Na, les vents forts favorisant les émissions de particules marines (embruns).

Notons enfin que seul Pb bénéficie d'une réglementation contraignante avec une valeur limite qui correspond également à la recommandation de l'OMS (500 ng.m^{-3} en moyenne annuelle) et un objectif de qualité (250 ng.m^{-3}). Des valeurs cibles ont également été définies pour 3 autres éléments (As, Cd et Ni, voir Tableau 3). Comme le montre le Tableau 3, les concentrations maximales obtenues sont au moins deux fois inférieures aux valeurs réglementaires, ce qui indique une contamination relativement faible de l'air pendant les prélèvements par ces éléments métalliques et métalloïdes.

Tableau 3. Concentrations (exprimées en ng.m^{-3}) en métaux réglementés mesurées dans les filtres sélectionnés, comparées aux valeurs de la réglementation (valeur limite / objectif qualité pour Pb, valeurs cibles pour Pb, As et Ni).

	Mesures MOLY (15 jours choisis)	Réglementation
Pb	2,7 - 120	250 / 500
As	0,4 – 3,0	6
Cd	0,1 – 1,1	5
Ni	0,2 – 2,4	20

IV. CARACTÉRISATION CHIMIQUE DES PARTICULES

IV.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Parmi les 15 prélèvements analysés pour la composition chimique élémentaire, 11 ont fait l'objet d'investigations plus poussées afin de caractériser la forme physico-chimique du Mo présent. La microscopie MEB a été employée afin de visualiser la morphologie des particules et la détection EDX a permis une première approche de la spéciation chimique du Mo. Ainsi, 100 images et 52 spectres EDX ont été collectés.

- **Morphologie**

De très nombreuses particules fines caractérisent les prélèvements obtenus par des conditions amenant des masses d'air en provenance de la ZIP. La Figure 6 montre des images obtenues pour le prélèvement

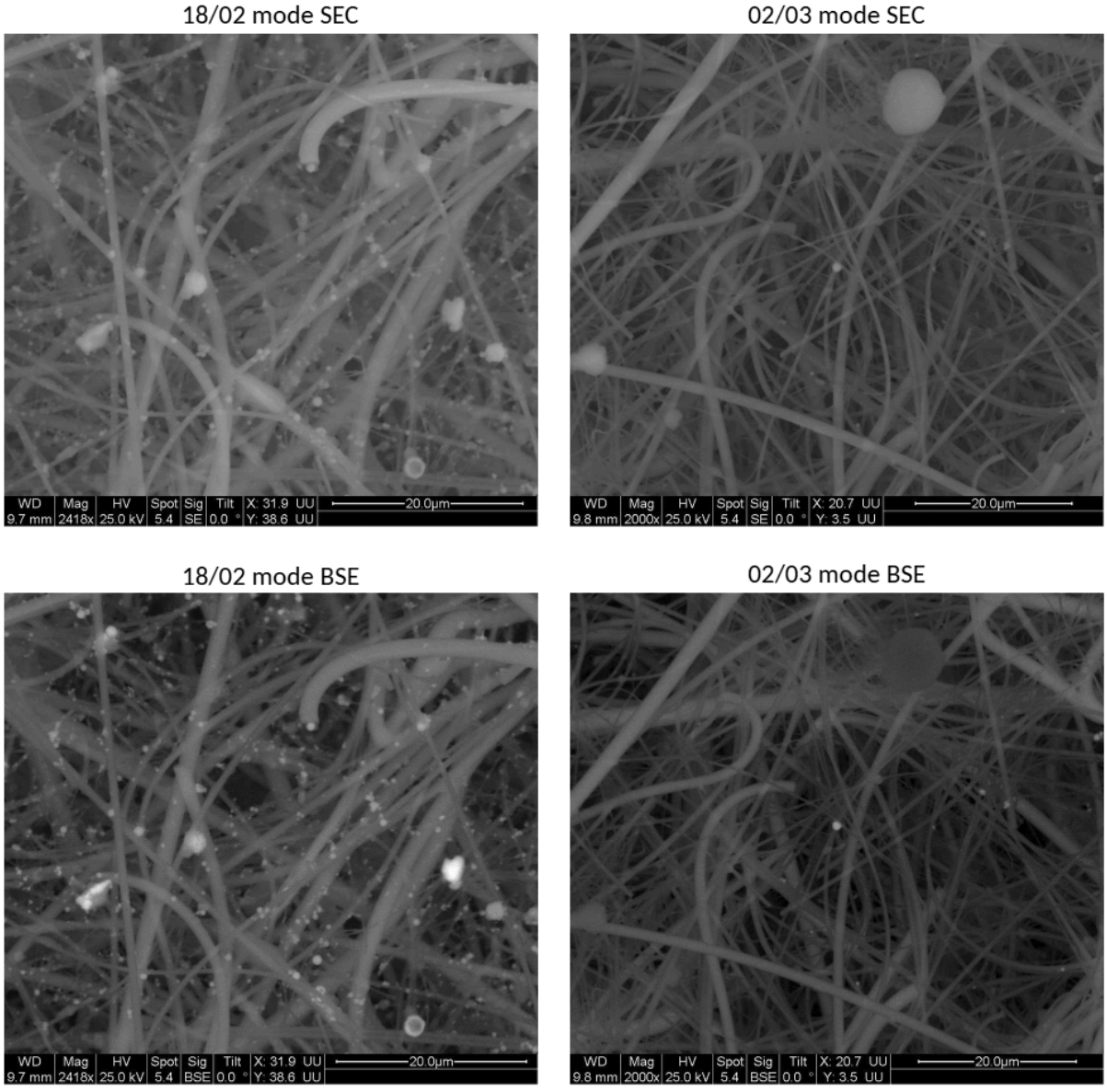


Figure 6. Images MEB en mode SEC (haut) et BSE (bas), pour les prélèvements des 18/02 (gauche) et 02/03 (droite).

contenant le plus de Mo et globalement exposé aux émissions de la ZIP (18/02) et un filtre obtenu par vent d'ouest en provenance de la ville de Port-Saint-Louis-du-Rhône et de Camargue, donc très peu chargé (02/03). Le mode SEC (pour électrons secondaires) permet de visualiser la morphologie de l'échantillon indépendamment de la composition de la matière, et montre la quasi-absence de particules dans le filtre du 02/03, au contraire du prélèvement du 18/02 où l'on remarque de très nombreuses particules sphériques de petite taille (Figure 6b et a, respectivement). Leurs diamètres sont, pour la plupart, inférieurs à 1 µm. Aussi, la technique employée présente une résolution maximale de 100 à 200 nm.

Le mode BSE (back-scattering electrons, électrons rétrodiffusés) fait appel à des électrons plus énergétiques et permet de différencier, par augmentation du contraste, les éléments de faible poids atomique (matière organique, carbone-suie, sels d'éléments légers tels que NaCl...) des éléments de poids atomique élevé comme les éléments métalliques. L'opposition entre les 2 échantillons devient encore plus frappante, les quelques particules observées le 02/03 par vent d'ouest deviennent presque invisibles car composées de matière organique, alors que l'échantillon du 18/02 est constellé d'une myriade de particules sphériques composées d'éléments métalliques (Figure 6d et b, respectivement). Il faut aussi garder à l'esprit que les particules fines composées de carbone (organique ou inorganique) ne sont pas visibles sur ces images.

- **Composition chimique**

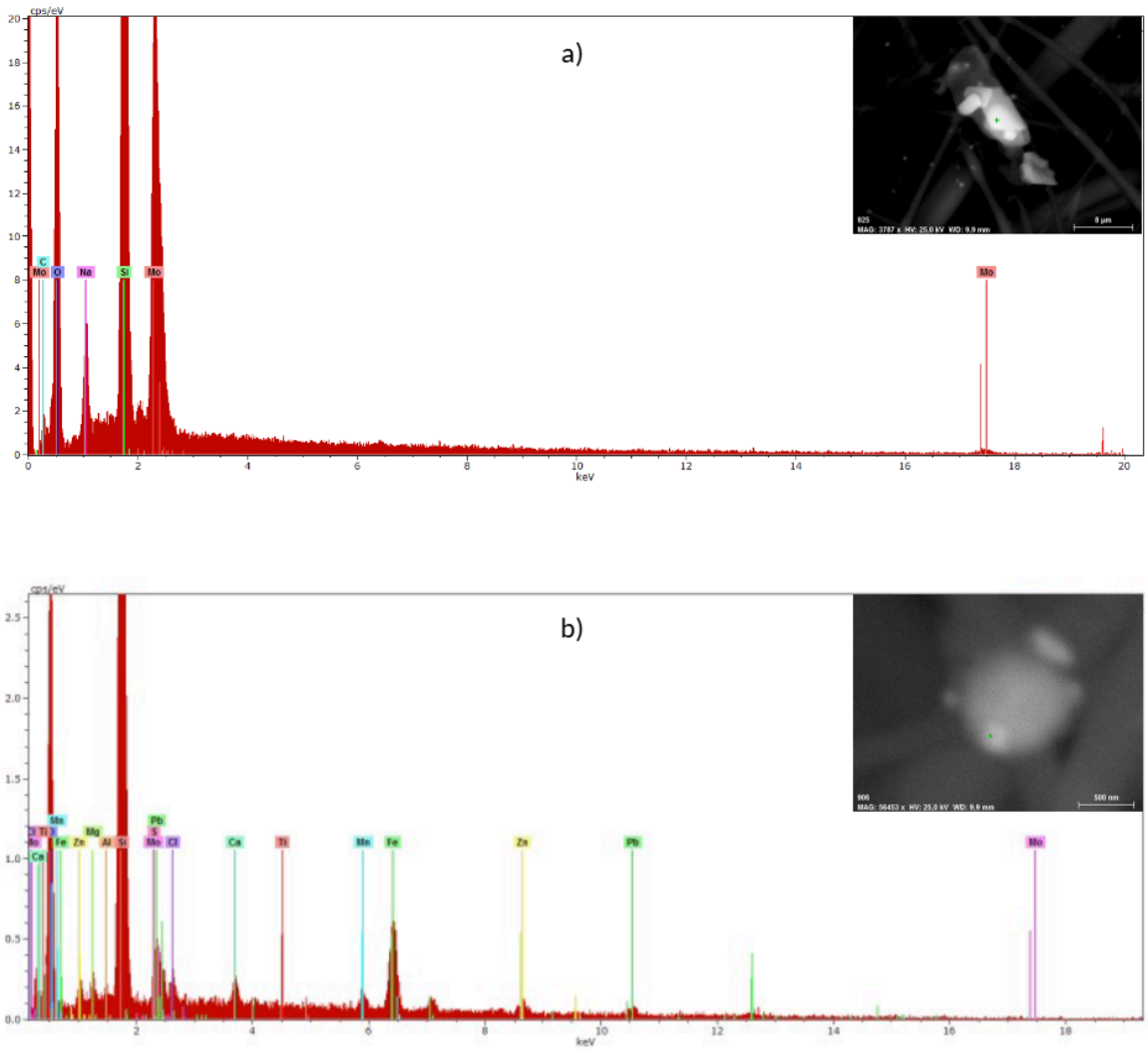


Figure 7. Spectres EDX obtenus pour les particules ciblées (cible en croix verte) sur les images en vignettes, du prélèvement du 06/03. Les énergies caractéristiques de certains éléments sont indiquées (lignes colorées verticales).

La caractérisation chimique réalisée grâce au détecteur EDX montre la présence en grande quantité de billes d'oxydes de fer (billes), souvent associées à Zn, Ca et aussi dans une moindre mesure à Pb, Mn, Cr et Al. Ces formes oxydées complexes ou mélangées sont aussi accompagnées de sels de sulfate et de chlore de ces mêmes éléments. Enfin, on a trouvé à plusieurs reprises des particules composées aussi de $BaSO_4$ ou de $SnSO_4$, des particules de sels (notamment NaCl), organiques ou encore des pollens. La Figure 7b montre ainsi un spectre EDX typique (prélèvement du 06/03) de la plupart des particules observées, ici une particule de 100-200 nm de diamètre accolée à une particule plus grande de 0,5 à 1 µm montrant au passage la limite en résolution du MEB. On y retrouve la plupart des éléments cités précédemment (Fe, Zn, Mn, Ca, Pb). Le pic à 0,5 keV indique la présence d'oxygène et donc ces éléments sous forme d'oxydes. De plus, les pics autour de 2,5 keV sont caractéristiques des éléments S et Cl, montrant que les éléments métalliques sont aussi présents sous forme de sulfates et de sels de Cl. L'absence de pic à 17,5 keV montre que le pic à 2,3 keV n'est pas signe de la présence de Mo.

Sur l'ensemble de cette recherche (52 spectres enregistrés), l'élément Mo n'a été repéré qu'à une seule reprise, sur une particule de grande taille (> 5 µm) du prélèvement effectué le 06/03 (44 % du vent en provenance de LCF). L'image de la particule et le spectre EDX correspondants sont présentés sur la Figure 7a, la présence de Mo est confirmée par la forte intensité du pic à 2,3 keV et surtout par la présence du pic à 17,5 keV. Le spectre montre l'absence de Cl, mais ne permet pas d'affirmer la présence ou l'absence de S, son pic étant confondu avec celui de Mo. On observe, toutefois, la présence de Na et du pic de O. D'autres parties de cette particule ont été pointées avec le détecteur EDX, présentant des spectres comparables. On peut, à priori, estimer qu'il s'agit d'oxydes de Mo et de Na, sans pouvoir écarter la présence éventuelle de sulfates au côté des oxydes. Il n'est pas non plus possible d'affirmer qu'il s'agit d'un mélange d'oxydes ou d'un oxyde complexe de Mo et de Na, mais les observations faites l'émission [Dron & Chamaret, 2014a] et leur présence systématiquement concomitante semblent plutôt orienter vers un oxyde mixte de type Na_2MoO_4. Quoi qu'il en soit, l'analyse de cette seule particule ne peut être généralisée.

L'impossibilité à trouver des particules contenant du Mo, malgré sa présence avérée par les analyses élémentaires (ICP), indique qu'il se trouve presque exclusivement dans des particules ultrafines invisibles au MEB. Les filtres en fibres de quartz employés sont formés d'un réseau complexe et relativement épais de fibres (très visibles sur les images de la Figure 6) qui piège les particules à la manière d'un filet. Les particules les plus grosses sont ainsi piégées en surface du filtre, alors que les plus fines atteignent les couches inférieures qui ne sont pas accessibles au MEB. De plus, si le Mo est principalement présent dans des particules de taille inférieure à 100 nm, la résolution du MEB n'est alors pas suffisante pour les rendre visibles, même si certaines sont présentes en surface.

Les mesures à l'émission indiquaient une présence significative de Mo dans des particules de taille supérieure à 1 µm à l'émission (2 à 7 % en masse pour SG13, et même à 28 % en masse pour SG10), visiblement insuffisante ici, car cela représente un très faible nombre de particules de masse élevée. Mais surtout, le dernier étage d'impaction des prélèvements à l'émission rapportait des particules de taille inférieure à 1 µm où était contenue la grande majorité du Mo [Dron & Chamaret, 2014a]. Or, on a détecté ici de nombreuses particules de tailles comprises entre 0,1 µm et 1 µm, sans qu'elles ne contiennent de Mo. On peut en déduire que le Mo se trouve à l'émission comme en milieu récepteur presque exclusivement dans des particules de taille inférieure à 100 nm, invisibles au MEB, ce qui ne pouvait être prévisible sur la base des résultats à l'émission.

Les résultats obtenus au MEB montrent de nombreuses billes d'oxydes métalliques, principalement de Fe mêlé à des éléments tels que Zn, Cr, Mn ou Pb, typiques d'une contribution forte de la sidérurgie dans les particules observées. Celles-ci peuvent provenir du complexe ArcelorMittal comme de l'aciérie Ascométal, cette dernière étant par ailleurs dans le même secteur de vent que LCF, vu du site récepteur. D'autres morphologies non-sphériques observées, notamment dans le prélèvement du 12/02, et contenant en majorité les éléments Al et Fe, ainsi qu'une part de Ca, pourraient aussi caractériser de fines particules de bauxite issues de l'envol de particules des terminaux minéraliers de la Darse 1, par exemple.

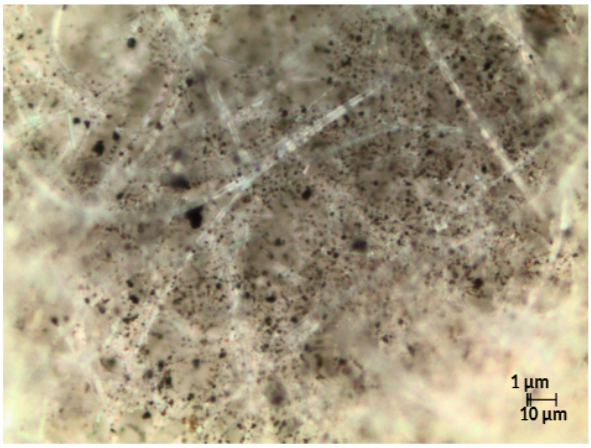
IV.2. Microspectrométrie de diffusion Raman

- **Microscopie optique**

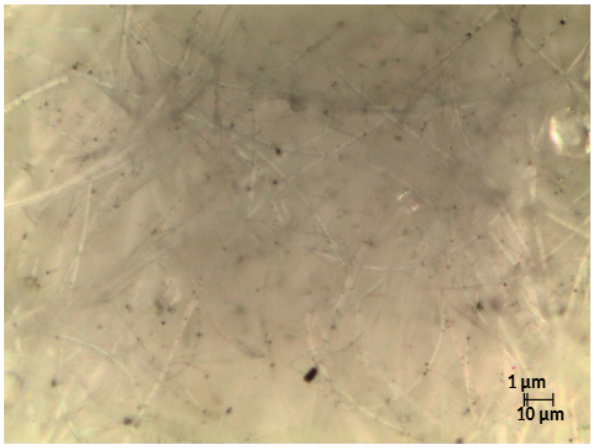
Il a été choisi de présenter les résultats des mêmes prélèvements que ceux de l'imagerie MEB, qui sont caractéristiques de l'ensemble des filtres analysés, soit le 18/02 (44 % en provenance du secteur LCF) et le 02/03 (vent d'ouest, en provenance de Port-Saint-Louis-du-Rhône et de Camargue).

On peut voir sur les images de la Figure 8 à nouveau le contraste entre les deux échantillons. Celui-ci est d'autant plus important que la microscopie optique dans le domaine visible permet de voir en couleurs « réelles » les particules de carbone-suie (particules noires) invisibles au MEB. Or, celles-ci sont extrêmement nombreuses dans l'échantillon du 18/02. On voit également sur les grossissements supérieurs (notamment Figure 8c) les billes de couleur rouge-orange à priori constituées d'oxydes de Fe principalement. Presque toutes ces particules ont une taille de l'ordre de 1 µm, soit la résolution maximale du microscope en grossissement x100. On peut donc imaginer qu'il existe de nombreuses autres particules invisibles sur ces images du fait de leur petite taille. La Figure 8d montre également une particule plus grosse, de couleur bleutée irisée pouvant être due à du carbone de type « graphite », qui a pu être retrouvée à plusieurs reprises sur les filtres.

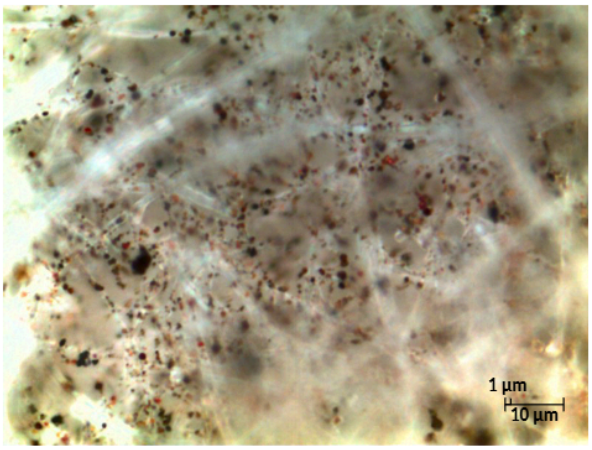
a) 18/02, grossissement x50



b) 02/03, grossissement x50



c) 18/02, grossissement x100



d) 18/02, grossissement x100

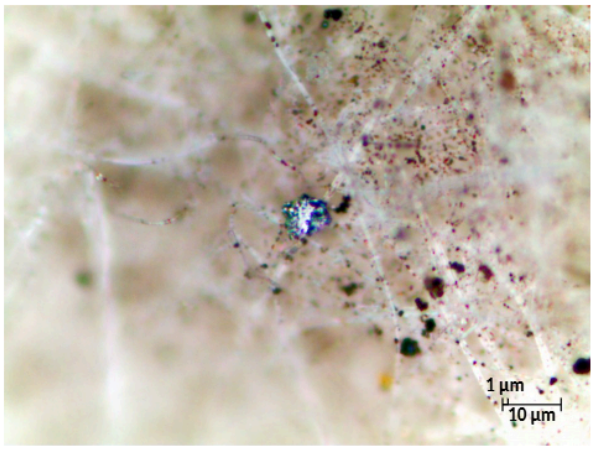


Figure 8. Comparaison des images en microscopie optique x50 des échantillons a) du 18/02 (44 % du vent en provenance du secteur LCF) et b) du 02/03 (vent d'ouest), et c) et d) zooms x100 sur l'échantillon du 18/02 afin de mieux visualiser la couleur des particules.

Ces particules visualisées ici sont caractéristiques de l'industrie sidérurgique lorsqu'il s'agit de billes d'oxydes de Fe. En revanche, le carbone inorganique (carbone suie, graphite) peut être émis par pratiquement l'ensemble des activités industrielles de la ZIP de Fos, étant notamment produit par tous les processus de combustion. Si aucun impact d'un site particulier, et notamment de LCF, ne peut être mis en évidence, il est clair que l'incidence de la ZIP sur les particules présentes dans l'air est considérable.

- **Spéciation chimique**

La résolution du laser en Raman est limité à 1 µm environ, ce sont donc principalement les particules les plus courantes, composées de Fe ou de carbone, qui ont pu être caractérisées ici. Aucune trace de Mo n'a pu être détectée par la microspectrométrie Raman, malgré une recherche qui a porté sur plusieurs dizaines de particules individuelles. La Figure 9 montre quelques exemples caractéristiques de la spéciation de Fe et du carbone, dont les spectres ont été comparés avec ceux de la littérature [Ferrari, 2007 ; Lafuente et al.,

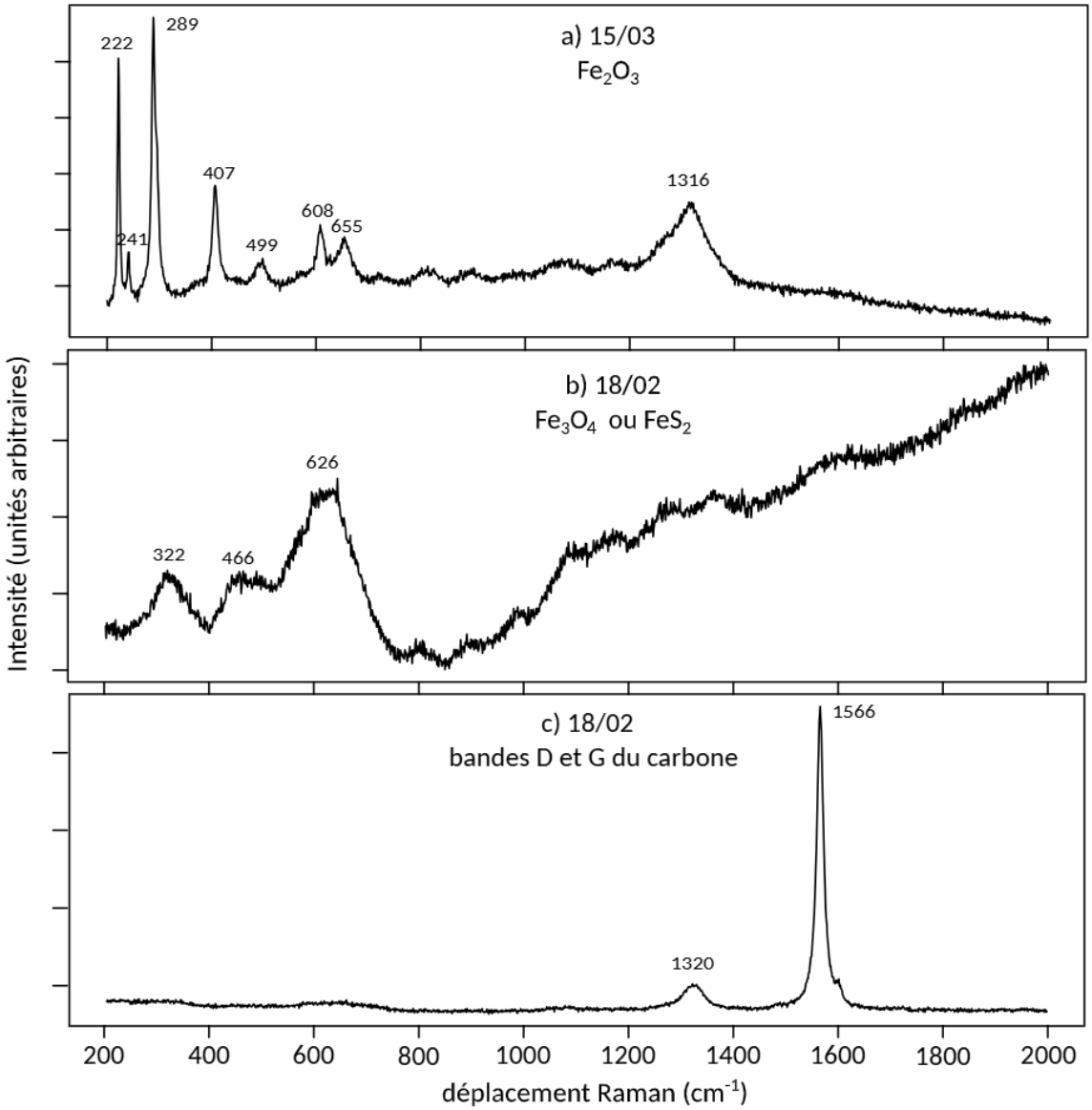


Figure 9. Spectres Raman observés fréquemment sur les échantillons analysés, a) de Fe_2O_3, b) de Fe mal cristallisé de type FeS_2 ou Fe_3O_4, c) de carbone inorganique, dont du graphite (bande G à 1566 cm^{-1}) et une structure carbonée amorphe type carbone-suie ou organique (bande D à 1320 cm^{-1}).

2015]. Le premier est présent principalement sous forme d'oxyde de Fe(III), comme le montre le spectre de la Figure 9a., mais on trouve aussi des formes moins bien cristallisées ou moins denses telles que Fe_4O_3 ou FeS_2, confirmant ce qui a été observé au MEB. Il est aussi très probable qu'une partie, au moins, de Fe_2O_3 résulte de la dégradation sous le laser du spectromètre Raman de la forme Fe_3O_4 ou de $Fe(OH)_2$. La caractérisation du carbone confirme aussi les observations microscopiques, montrant les bandes D et G du carbone de manière plus ou moins intense. Souvent élargies, elles caractérisent une structure désorganisée mêlant carbone-suie ou organique (présence de cycles aromatiques par exemple) et graphite, ce dernier étant toutefois plus rarement présent dans les échantillons analysés.

V. Autres mesures du molybdène dans l'environnement

V.1. Lichens

A la lumière des connaissances apportées par le projet MOLY, indiquant la possible spécificité du Mo aux émissions atmosphériques de LCF, des mesures de Mo dans les lichens sont venues compléter en 2014 les autres éléments habituellement analysés. Les échantillons sont constitués à partir d'un prélèvement représentatif de *Xanthoria Parietina* pour 27 stations de la ZIP de Fos et ses alentours (Figure 10). L'ensemble de la méthodologie et tous les résultats de la biosurveillance de la qualité de l'air par les lichens réalisée par l'IECP depuis 2011 sont accessibles par ailleurs [Dron et al., 2014 ; Ratier, 2015].

Les concentrations en Mo dans les lichens traduisent clairement l'influence de LCF sur son environnement, même si, de par leur proximité géographique, on ne peut exclure d'autres sources comme les incinérateurs, KemOne Fos ou Ascometal notamment. Ces teneurs sont comprises entre 0,88 et 89,10 mg.kg^{-1} sec, soit un enrichissement x100 entre la station #3 et la teneur de fond observée localement pour la majorité des stations (0,9 – 2,0 mg.kg^{-1}). Ces concentrations décroissent rapidement avec la distance à l'usine, la station #2 présentant une concentration de 14,2 mg.kg^{-1}, les stations #4 et #5 4,14 et 5,33 mg.kg^{-1}, respectivement, et les stations #1, #7 et #8 2,26 à 3,99 mg.kg^{-1}. L'influence de LCF semble localisée sur la ZIP de Fos en ce qui concerne le Mo, toutefois certains sites impactés sont proches des villes de Fos (#7 et #8) et de Port-Saint-Louis -du-Rhône(#1). Notons également que le Mo a été détecté dans l'ensemble des stations étudiées.

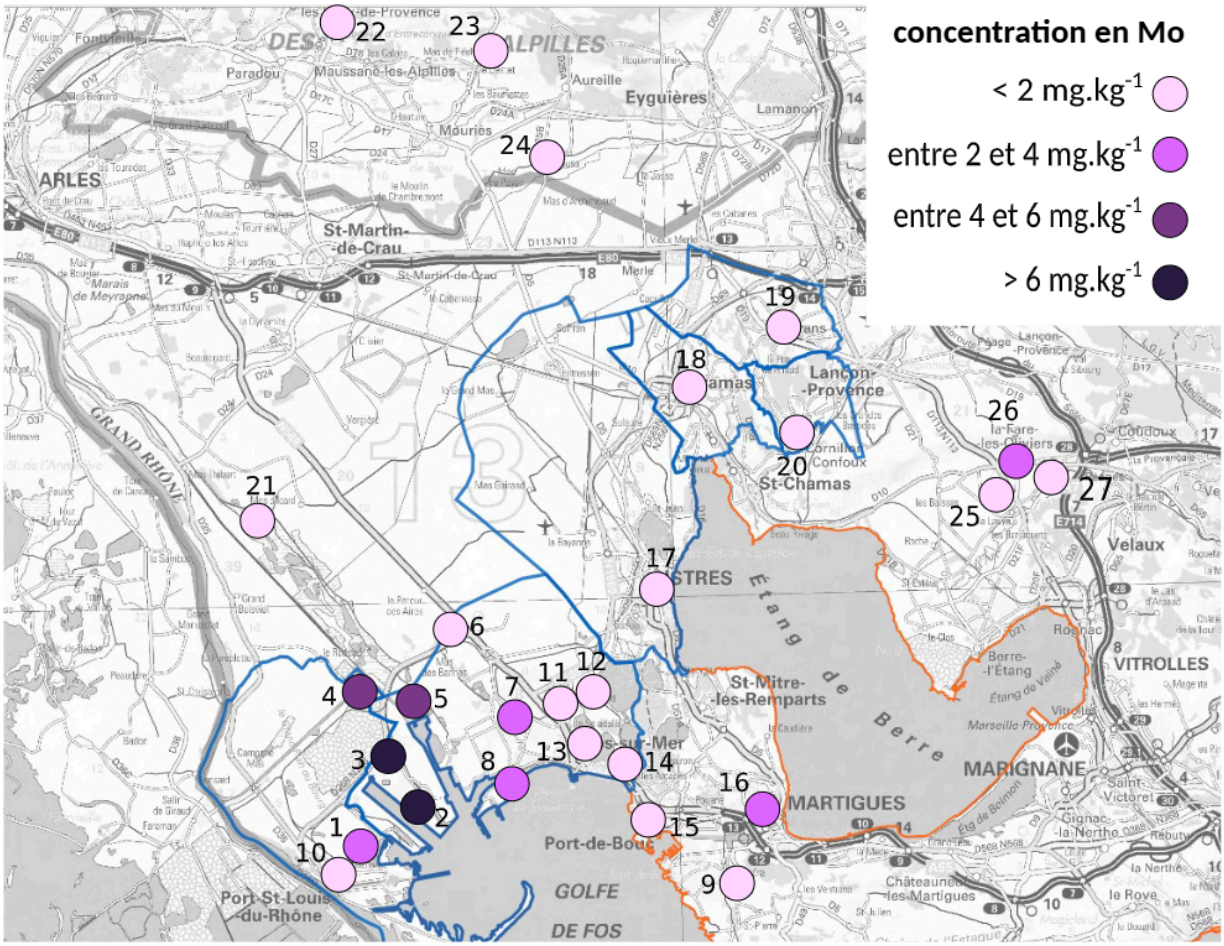


Figure 10. Concentrations en Mo dans les lichens (mg.kg^{-1} sec) prélevés en janvier 2015 (campagne 2014).

Il est habituellement admis que les lichens sont en équilibre exclusivement avec le milieu atmosphérique et que celui-ci est atteint en quelques semaines à quelques mois. Ces résultats constituent donc une donnée temporelle ponctuelle et ne peuvent pas être généralisés. Ils seront étayés par de nouveaux prélèvements, la surveillance lichénique étant poursuivie sur le long terme par l'Institut Écocitoyen, et pourront par exemple vérifier l'incidence d'un éventuel changement de procédé au sein de l'usine.

V.2. Congres

Le Mo a aussi fait partie des éléments recherchés dans le milieu marin par l'IECP, à l'occasion des analyses de prélèvements de filets de congres en 2012 dans le Golfe de Fos. Les résultats de ces travaux sont en cours d'interprétation et un bref aperçu est visible sur le site internet de l'IECP [IECP, 2015].

Parmi les 24 poissons analysés, 15 d'entre eux peuvent être considérés comme « adultes » (longueur totale > 100 cm) et les 8 autres comme « jeunes » (longueur totale < 100 cm). On constate que Mo a été détecté (limite de détection 0,05 $mg.kg^{-1}$ sec) dans les 15 individus adultes (0,13 à 0,37 $mg.kg^{-1}$ sec), alors qu'il n'a été trouvé que dans 3 des 8 individus jeunes (0,19 à 0,44 $mg.kg^{-1}$ sec). Mais aucune répartition géographique préférentielle ne ressort, que ce soit pour les individus jeunes ou adultes (Figure 11). On a, à priori, une accumulation supérieure dans les individus plus âgés, pouvant être due à une exposition plus longue ou à un métabolisme différent entre jeunes et adultes. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur de ce qui est rapporté dans la littérature. Toutefois, de récents travaux montrant la disparité des résultats de bioconcentration du Mo par les poissons ne permet pas de conclure sur l'exposition des congres [Regoli et al., 2012]. Comme dans le cas des lichens, une nouvelle campagne de mesure du Mo dans les filets de congre pourrait révéler les effets d'un changement de procédé, par exemple.

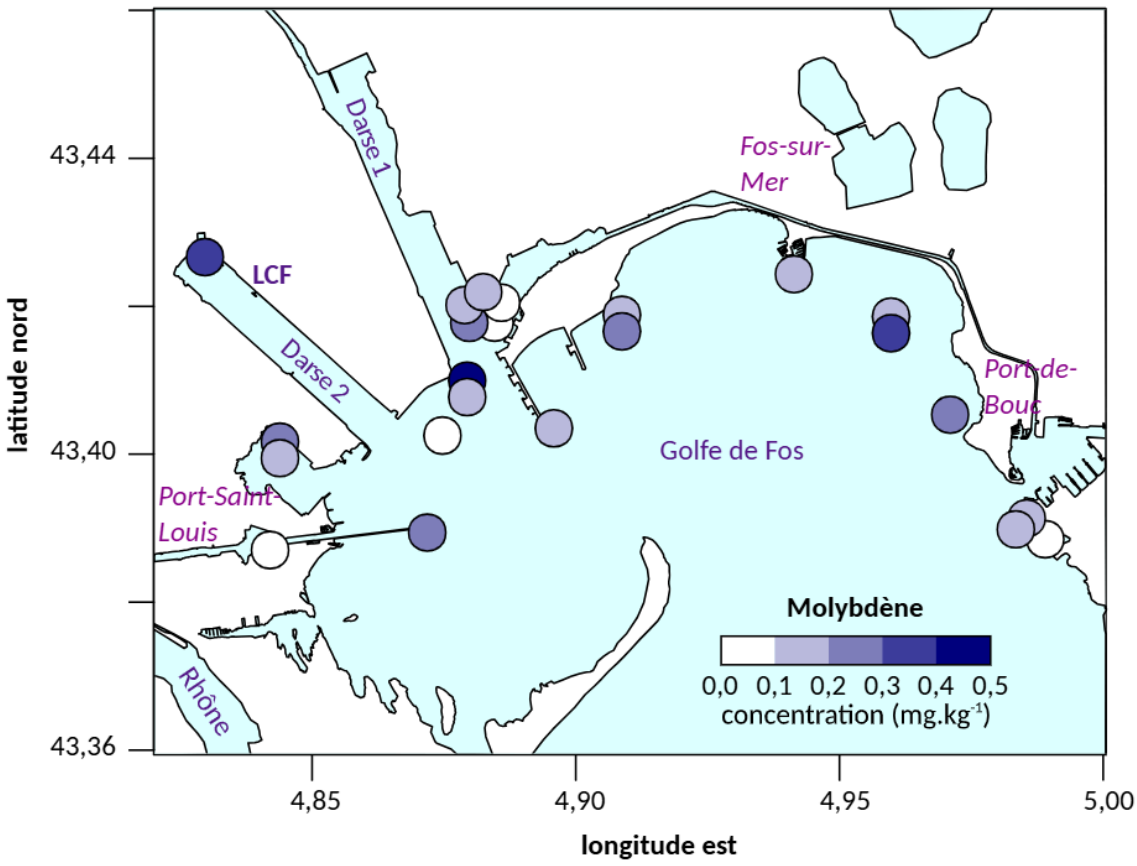


Figure 11. Concentrations en Mo dans les muscles de congre ($mg.kg^{-1}$ sec) pêchés en 2012 dans le golfe de Fos.

VI. Conclusions

La première étape du projet MOLY a permis de caractériser les émissions des chaudières de LCF employant le fuel-B, notamment vis-à-vis de la composition en Mo des particules. Cette seconde partie porte sur les mesures environnementales du Mo afin de vérifier l'incidence potentielle de l'usine LCF. Les prélèvements ont été conduits en hiver (février-mars 2015) sur un site identifié en 2006 comme théoriquement le plus impacté par les émissions de LCF (est de Port-Saint-Louis-du-Rhône), d'après les travaux du bureau d'étude Burgéap sur la base de résultats émanant du modèle ADMS.

Les conditions météorologiques ont été dominées par des vents de nord (mistral), et les données atmosphériques sur le nombre de PM1 ont montré des caractéristiques classiquement observées sur le pourtour du Golfe de Fos par l'Institut Écocitoyen ces dernières années, c'est à dire une médiane modérée (5 700 part.cm^{-3}) et plusieurs périodes de pics importants (jusqu'à 123 000 part.cm^{-3}) élevant la moyenne par rapport à la médiane (7 700 part.cm^{-3}). Ces résultats ont pointé l'influence de la ZIP de Fos et du secteur de LCF. Toutefois, aux émissions de LCF s'ajoutent celles de KemOne-Fos, Ascométal et du terminal conteneur provenant de la même direction exactement.

Les prélèvements ont permis de collecter des filtres quotidiennement pendant 2 mois, présentant jusqu'à 55 % de vent en provenance de LCF. L'élément visé par l'étude, Mo, varie entre 0,3 et 135 ng.m^{-3} (sur 24h), jusqu'à 23 % des éléments métalliques et métalloïdes. La concentration en Mo est inférieure à 3 ng.m^{-3} lorsque aucun vent ne provient de LCF. La teneur en Mo est d'ailleurs très bien corrélée avec la part de vent provenant de LCF, suivant sur courbe gaussienne caractéristique de l'impact d'une source ponctuelle de type cheminée. Le Mo est aussi le seul élément analysé à présenter une corrélation avec la part de vent provenant de LCF, indiquant qu'il est, *a priori*, très spécifique de l'activité de LCF.

En interpolant d'après les normales météorologiques locales (9 % des vents en provenance de LCF), on estime d'après ces résultats une concentration annuelle en Mo de 6,5 ng.m^{-3}. Cette estimation est légèrement inférieure aux résultats de Burgéap en 2006 selon les calculs du modèle ADMS. Cela laisse supposer que les modifications apportées au procédé par LCF ont eu un effet relativement faible sur la concentration de Mo émise dans l'environnement, ou que les calculs réalisés par Burgéap aient sous-estimé la teneur en Mo.

Le Mo est demeuré pratiquement invisible au MEB comme au Raman, confirmant sa présence dans la partie ultrafine des particules (< 100 nm). Une unique particule contenant du Mo a pu être repérée au MEB, et l'analyse indique la présence d'un oxyde mixte de type Na_2MoO_4 plutôt que d'un mélange d'oxydes de Mo et de Na. Toutefois, le résultat obtenu pour une particule ne peut être transposé à l'ensemble des émissions de Mo.

La teneur en Mo est donc significative sur le site de mesure en moyenne annuelle et, *a priori*, entièrement imputable à LCF. Elle semble rester globalement modérée même si certaines journées voient des concentrations en Mo élevées. D'autres études mesurant l'imprégnation de différents compartiments environnementaux (lichens, congres) réalisées par l'Institut Écocitoyen semblent confirmer les résultats de MOLY. Surtout, ils permettront de vérifier l'effet d'une modification des procédés de l'usine LCF en constituant une mesure à laquelle il pourra être référé.

RÉFÉRENCES

Amorello, Diana ; Orecchio, Santino (**2015**). *Vanadium and molybdenum concentrations in particulate from Palermo (Italy): analytical methods using voltammetry.* Frontiers of Environmental Science & Engineering 9 (4), 605-614.

Austruy, Annabelle ; Dron, Julien ; Charbonnier, Étienne ; Babaguela, Nadine ; Miche, Hélène ; Keller, Catherine ; Chamaret, Philippe (**2015**). *Caractérisation et interprétation des teneurs naturelles et des apports anthropiques en éléments traces métalliques et métalloïdes dans les sols à l'ouest de l'Étang de Berre.* Etude et Gestion des Sols, sous presse.

Barceloux, Donald G. (**1999**). *Molybdenum*. Clinical Toxicology 37 (2), 231-237.

Beychok, Milton R. (**2005**). *Fundamentals of Stack Gas Dispersion (4th edition).* Milton R. Beychok Publisher, 201 pp.

Boisot, Olivier (**2012**). *Caractérisation du climat local sur le territoire du SAN Ouest-Provence et application aux études de qualité de l'air.* Rapport de stage M2 – Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions & Université du Sud-Toulon-Var, 37 pp. (http://www.institut-ecocitoyen.fr/publication/meteo/)

BURGEAP (**2006**). Rapport d'évaluation d'impact des émissions du site industriel Lyondell Chimie France à Fos-sur-Mer.

Carslaw, David C. ; Ropkins Karl (**2012**). *openair — An R package for air quality data analysis*. Environmental Modelling and Software 27-28, 52-61.

Dron, Julien (**2014**). *Nombre et taille des particules en périphérie de zone industrialo-portuaire : Essai de l'instrumentation SMPS.* Rapport Technique - Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, 21 pp. (http://www.institut-ecocitoyen.fr/publication/sulttan/)

Dron, Julien ; Chamaret, Philippe (**2014a**). *Étude des émissions en molybdène du site industriel Lyondell Chimie France à Fos-sur-Mer (MOLY). Caractérisation à l'émission.* Rapport d'Etape – Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, 27 pp.

Dron, Julien ; Chamaret, Philippe (**2014b**). *Campagne de mesures atmosphériques des composés organiques volatils et des particules (CAMESCOP).* Rapport d'Etude - Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, 65 pp. (http://www.institut-ecocitoyen.fr/etudes/camescop/synth.php)

Dron, Julien ; Austruy, Annabelle ; Agnan, Yannick ; Giraudeau, Philippe ; Chamaret, Philippe (**2014**). *Utilisation de la biosurveillance lichénique sur la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer : retour sur trois ans de suivi à l'échelle d'un territoire intercommunal.* Actes du workshop APPA « Biosurveillance-2014 » (Lille, 13-14 octobre 2014). (http://www.institut-ecocitoyen.fr/etudes/lichens/)

Ferrari, Andrea C. (**2007**). *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.* Solid State Communications 143 (1-2), 47-57.

Institut Écocitoyen pour la Connaissance des pollutions (**2015**). Évaluation de l'imprégnation du milieu marin par les congres. (http://www.institut-ecocitoyen.fr/etudes/congres/)

INRS (**2012**). *Produits chimiques cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction : Classification réglementaire*.

Lafuente, B ; Downs, R T ; Yang, H ; Stone, N (**2015**). *The power of databases: the RRUFF project.* In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30 (www.rruff.info)

Ratier, Aude (**2015**). *Biosurveillance de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer par les lichens.* Rapport de stage M2 – Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions & Université Paris-11-Orsay, 75 pp.

R Core Team (**2015**). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. (https://www.R-project.org/)

Regoli, Lidia ; Van Tolborg, Wim ; Heijerick, Dagobert ; Stubblefield, William ; Carey, Sandra (**2012**). *The bioconcentration and bioaccumulation factors for molybdenum in the aquatic environment from natural environmental concentrations up to the toxicity boundary.* Science of the Total Environment 435-436, 96-106.

SOCOTEC (**2012**). *Mesures de concentrations en polluants dans les rejets atmosphériques*.

USNRC (**2000**). *Calcium and zinc molybdates*. National Research Council (US) subcomittee on flame-retardant chemicals.

INDEX DES FIGURES

Figure 1. Localisation du site de mesures et de l'usine LCF. Le cône représentant les vents provenant du « secteur LCF » figure en pointillés rouges, et en pointillés noirs sont indiquées d'autres directions découpant des secteurs notables de la ZIP de Fos. 12

Figure 2. Rose des vents et rose des pollutions en PM1 obtenues lors de la période d'étude (30/01/2015 – 07/04/2015). Les secteurs de vent établis sur la carte ont été reportés sur la rose des pollutions. 13

Figure 3. Concentration en molybdène en fonction de la part de vent en provenance de LCF rencontrée pendant le prélèvement (24 h). La courbe pleine représente la droite de régression non-linéaire de type « gaussienne » pour $DV_{LCF} < 0,4$. 14

Figure 4. Contributions relatives moyennes des 8 éléments analysés en commun en site récepteur et à l'émission. 17

Figure 5. Evolution des concentrations en Pb et Ba en fonction de la proportion de vent en provenance du secteur LCF ; et des concentrations en As et Na en fonction de la vitesse du vent. 18

Figure 6. Images MEB en mode SEC et BSE, pour les prélèvements des 18/02 et 02/03. 21

Figure 7. Spectres EDX obtenus pour les particules ciblées sur les images en vignettes, du prélèvement du 06/03. 22

Figure 8. Comparaison des images en microscopie optique x50 des échantillons du 18/02 (44 % du vent en provenance du secteur LCF) et du 02/03 (vent d'ouest), et zooms x100 sur l'échantillon du 18/02 afin de mieux visualiser la couleur des particules. 24

Figure 9. Spectres Raman observés fréquemment sur les échantillons analysés, de Fe2O3, de Fe mal cristallisé de type FeS2 ou Fe3O4, de carbone inorganique, dont du graphite (bande G à 1566 cm-1) et une structure carbonée amorphe type carbone-suie ou organique (bande D à 1320 cm-1). 25

Figure 10. Concentrations en Mo dans les lichens X. parietina prélevés en janvier 2015 (campagne 2014). 27

Figure 11. Concentrations en Mo dans les muscles de congre pêchés en 2012 dans le Golfe de Fos. 28

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1. Conditions météorologiques et contexte atmosphérique lors des prélèvements retenus pour analyse, ainsi que leurs teneurs en Mo, en éléments totaux et en soufre. 15

Tableau 2. Résultats des paramètres a et b issus de la régression non-linéaire suivant l'équation (2), et pour $DV_{LCF} < 0,4$. 16

Tableau 3. Concentrations en métaux réglementés mesurées dans les filtres sélectionnés, comparées aux valeurs de la réglementation. 19

Annexe. Teneurs atmosphériques en métaux et métalloïdes dans les 15 prélèvements MOLY

Concentrations atmosphériques en métaux et métalloïdes mesurées dans les 15 prélèvements analysés lors de l'étude MOLY.

date	DV_{LCF} (%)	Mo	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sb	Se	Sn	Ti	V	Zn
04 février	35	135,1	34,4	1,3	2,8	0,9	260	0,3	3,6	5,2	183,2	130	0,0	189	120	0,8	23,7	520	0,6	0,2	0,8	0,7	1,8	317
10 février	0	0,5	17,9	0,4	5,2	0,8	270	0,1	0,4	1,8	33,2	140	0,0	3,0	410	0,2	3,7	560	0,5	0,4	0,2	0,4	0,3	15,1
11 février	11	3,2	48,0	1,4	7,4	1,6	300	0,7	1,9	5,2	165,2	240	0,2	12,6	150	1,4	29,1	750	1,5	0,5	0,5	1,3	2,8	233
12 février	3	1,5	72,3	2,8	6,8	1,8	340	0,4	3,6	6,2	152,2	340	0,2	8,8	170	2,4	34,5	1160	1,6	0,6	0,4	2,1	4,8	119
13 février	0	0,3	36,3	1,2	3,7	0,8	200	0,1	2,1	1,9	44,8	150	0,1	3,1	170	1,6	10,7	670	0,7	0,4	0,4	1,0	3,9	27,4
17 février	33	97,8	16,0	1,1	2,7	0,9	160	0,6	2,6	6,0	166,2	90	0,0	28,3	0	1,2	48,4	500	0,7	0,2	1,0	0,4	3,1	770
18 février	40	113,3	40,7	2,5	3,6	1,9	390	0,9	6,7	15,6	441,2	190	0,2	65,4	0	1,6	94,1	660	1,3	0,2	1,4	1,2	3,9	1160
19 février	18	24,8	72,1	3,0	5,4	3,0	1150	0,8	6,4	10,4	691,2	300	0,3	81,3	170	1,8	120,0	1510	1,5	1,6	1,4	2,9	2,6	1010
02 mars	0	2,9	12,3	0,4	1,0	0,4	140	0,3	0,2	1,7	21,9	0	0,0	1,7	80	0,6	2,7	310	0,2	0,2	0,2	0,2	1,8	4,7
05 mars	34	70,3	55,5	1,0	2,2	1,4	710	0,1	1,7	3,9	95,7	90	0,0	11,4	530	0,5	8,0	420	0,4	0,2	0,6	1,1	0,8	39,8
06 mars	44	34,2	37,9	0,8	2,9	1,6	450	0,8	2,8	4,5	103,2	130	0,0	16,8	210	1,3	81,3	360	0,7	0,3	0,6	0,9	4,5	297
07 mars	13	1,9	64,3	1,9	4,2	2,8	960	0,3	2,0	2,9	235,2	150	0,2	27,6	220	0,9	13,5	550	0,4	0,4	0,2	2,6	2,1	37,6
08 mars	4	4,2	15,3	2,8	3,8	0,9	190	1,1	2,3	2,2	110,2	190	0,2	6,0	130	1,6	34,2	760	1,0	0,8	0,4	0,6	3,7	84,3
15 mars	55	62,6	4,6	0,5	2,2	0,4	0	0,2	0,4	1,3	41,6	130	0,0	1,6	0	1,4	5,5	810	0,3	0,5	0,3	0,0	4,5	12,3
17 mars	15	7,4	15,8	0,6	1,5	0,9	240	0,3	1,9	4,9	157,2	0	0,0	23,8	0	0,5	30,9	350	0,7	0,0	0,5	0,5	0,8	257