

## IDENTIFICATION DES FIBRES DE CROCIDOLITE AU MOYEN DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE AVEC MICROSONDE

G. CAVARRETTA<sup>1</sup>, G. CECCHETTI<sup>2</sup>, R. FUNICIELLO<sup>1</sup>,  
A. MARCONI<sup>3</sup> et L. ROSSI<sup>3</sup>

*Institut Géologique, Université de Rome<sup>1</sup>, Institut de Médecine du Travail,  
Université Catholique du Sacré-Coeur<sup>2</sup> et Institut Supérieur de la Santé,  
Laboratoire de Médecine du Travail<sup>3</sup>, Rome, Italie*

### RÉSUMÉ

Dans la plupart des pays les réglementations les plus récentes concernant les fibres d'amiante deviennent de plus en plus restrictives, particulièrement pour les fibres de crocidolite. Il en résulte la nécessité d'assurer des méthodes de détermination sélective qui permettent de différencier la crocidolite des autres types d'amiante. Cette distinction peut se faire à l'aide de la microscopie électronique à balayage équipée d'un système analyseur R - X non dispersif. L'identification des particules et leur différenciation ont été réalisées sur la base de l'observation morphologique des spectres de diffraction relatifs à l'analyse de chaque fibre.

Un élément diagnostique discriminant est la présence du sodium. Cette méthode permet l'identification de chaque fibre de crocidolite dans des temps plus brefs ce qui présente des avantages lorsqu'il s'agit d'effectuer de nombreuses analyses.

Les réglementations sur l'amiante deviennent de plus en plus restrictives en ce qui concerne la quantité maximale acceptable de fibres présentes dans les lieux de travail.

Dans la plupart des pays la limite de concentration fixée est égale à 2 fibres/cm<sup>3</sup>, mais récemment aux Etats Unis le NIOSH a proposé pour le TLV-TWA la valeur de 0,5 fibres/cm<sup>3</sup>, pendant que plusieurs pays ont établi pour la crocidolite des limites différentes de celles fixées pour les autres minéraux d'amiante (Tableau 1) du fait qu'elle est considérée comme étant la fibre la plus dangereuse. Par ailleurs les réglementations nationales et internationales les plus récentes stipulent que les emplois de l'amiante, et en particulier de la crocidolite, soient restreints seulement aux utilisations pour lesquelles il est possible de prévoir des mesures adéquates pour assurer la santé des travailleurs intéressés et que, la crocidolite soit interdite d'une manière générale ou limitée.

L'orientation des législations entraîne comme conséquence la nécessité, d'une part de préciser les conditions d'échantillonnage de l'amiante, d'autre part

TABLEAU 1  
Concentrations limites maximales des fibres d'amiante admises ou proposées pour les milieux de travail dans différents pays.

Pays	Type d'amiante	Limite	Durée de l'exposition
Italie	amiante crocidolite	2 fibres/cm <sup>3*</sup>	8 heures
France	amiante	2 fibres/cm <sup>3</sup>	4 heures
Pays-Bas	amiante	2 fibres/cm <sup>3</sup>	4 heures
Angleterre	crisotyle, amosite antophillite	2 fibres/cm <sup>3</sup>	4 heures
	crisotyle, amosite antophillite	12 fibres/cm <sup>3**</sup>	10 min
	crocidolite	0,2 fibres/cm <sup>3</sup>	10 min
République Federale d'Allemagne	poussière fine de crisotyle poussière fine contenant crisotyle	0,15 mg/m <sup>3</sup> 4 mg/m <sup>3</sup>	
Etats Unis	amiante	2 fibres/cm <sup>3</sup> 10 fibres/cm <sup>3**</sup>	8 heures 15 min
Union Soviétique	amiante (s'il est en quantité 10% de la poussière totale)	2 mg/m <sup>3</sup>	
République Democratique d'Allemagne	amiante (s'il est en quantité 40% de la poussière totale)	100 particules/cm <sup>3</sup>	
Canada	amiante	2 fibres/cm <sup>3</sup>	
Afrique du Sud	amiante	2 fibres/cm <sup>3</sup>	
Australie	amiante	4 fibres/cm <sup>3</sup>	8 heures
Suède	amiante	2 fibres/cm <sup>3</sup>	
Finlande	amiante	2 fibres/cm <sup>3</sup>	
Norvège	amiante	10 fibres/cm <sup>3**</sup>	15 min

\* Ne peut pas être décelée au moyen des méthodes et des instruments les plus sensibles.

\*\* Valeur-seuil à ne pas dépasser (Ceiling Limit).

Les règles à respecter pour l'emploi de la crocidolite sont les suivantes:

En Denmark:	interdiction générale,
En France:	interdictions d'utilisation pour la réalisation des revêtements par flocage sur toutes les parois, les éléments et les accessoires des bâtiments d'habitation,
En Italie:	ne doit pas pouvoir être décelée au moyen des méthodes et des instruments les plus sensibles,
Aux Pays Bas:	interdiction générale,
En Angleterre:	0.2 fibres/cm <sup>3</sup> pour 10 min d'échantillonnage,
En Finlande:	interdiction générale,
En Suède:	interdiction générale.

de définir des méthodes de détermination sélective des différents types de fibres d'amiante, notamment des méthodes permettant de distinguer la crocidolite des autres minéraux d'amiante.

Dans des notes précédentes<sup>1,2</sup> les conditions optimales d'échantillonnage, ainsi qu'une méthode possible d'identification des différentes fibres d'amiante, utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'une sonde électronique, ont été indiquées. Il restait à préciser les modalités analytiques pour différencier l'amosite de la crocidolite: cette discrimination se montre en effet presque impossible au niveau morphologique, mais peut être réalisée au niveau chimique. Certains auteurs ont utilisé la microscopie à transmission conjointement à un système microanalytique dispersif à R-X<sup>4,6</sup>. Ces auteurs ont effectué des analyses semiquantitatives qui ont exigé l'emploi de calculs à l'aide d'un computer on-line avec le multicanal du microanalyseur pour identifier les différents types de fibres d'amiante.

Nous avons voulu vérifier si, avec un microscope électronique à balayage, équipé d'un système analyseur non dispersif, il était possible de différencier la crocidolite de l'amosite sur la base de la simple observation morphologique du spectre de diffraction. Une telle méthode présente l'avantage de fournir des données employant des temps plus brefs.

En effet, en se rapportant à des considérations minéralogiques, on peut observer que la crocidolite, variété fibreuse de la Riebeckite ou Magnesioriebeckite, minéraux amphiboliques de la série sodique, contient une quantité de Na<sub>2</sub>O variant de 5% à 6,8%, tandis que l'amosite, variété fibreuse du groupe amphibolique de la Cummingtonite et de la Grunerite, minéraux de la série magnésique, contient seulement quelques traces, de sodium (variant de 0,02% à 0,47% exprimées comme Na<sub>2</sub>O) (Tableau 2)<sup>3,5,7</sup>. Il en résulte la possibilité d'utiliser comme élément diagnostique dans le spectre de diffraction la présence du pic du sodium pour identifier la crocidolite, parce que pour l'amosite la présence du Na est difficilement décelable à ces degrés de concentration.

TABLEAU 2  
Analyses des minéraux amphiboliques concernant leur teneur en Na<sub>2</sub>O.

Minéraux	Échantillons					
	1	2	3	4	5	6
Riebeckites	1,98	8,80	6,60	9,19	4,94	4,72
Crocidolites	6,07	6,77	5,05	—	—	—
Magnesioriebeckites	6,01	4,95	6,50	4,51	—	—
Grunerites	0,03	0,13	N.D.	0,47	—	—
Cummingtonite	0,22	—	—	—	—	—
Amosite	0,22	—	—	—	—	—



### MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Les échantillons d'amiante utilisés étaient des crocidolites et de l'amosite pures provenant de l'Afrique du Sud. Les minéraux ont été moulus et ensuite transférés sur la grille de microscopie où ils ont été recouverts de carbone. L'observation des échantillons a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage Cambridge, équipé d'un système de repérage non dispersif à R-X ORTEC. La résolution était la meilleure pour 150 eV et l'épaisseur de la fenêtre de béryl de 0,3 mil (8 micron).

Les conditions de travail étaient les suivantes: voltage d'accélération 20 KeV,  $10^{-9}$  ampères sur l'échantillon, le temps d'accumulation pour chaque analyse était 50 secondes entre 0 et 10,24 KeV. De cette manière on a obtenu avec les énergies plus faibles une sensibilité telle qui a permis l'observation de la présence du sodium à des degrés de concentration de 1,1% environ (exprimées comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

En effet on a réalisé des essais analytiques sur différents échantillons de minéraux du groupe amphibolique, contenant du sodium à des concentrations connues entre 0,3% et 1% (exprimées comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ). On a pu vérifier que, avec le système d'analyse à fenêtre de Be fixe, utilisé dans cette étude, le pic du Na n'est plus décelable au-dessous de concentrations de 0,5% exprimées comme  $\text{Na}_2\text{O}$ , dans les meilleures conditions. Cette limite peut varier entre 0,5 et 1% en fonction du temps d'accumulation, de l'intensité du courant sur l'échantillon, de l'efficacité de collection etc. Pourtant, il résulte des conditions de travail employées dans cette étude qu'il est impossible de déceler des concentrations de sodium au-dessous de 0,9-1%.

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

La Figure 1a montre des fibres de crocidolite et Figure 1 b et c des fibres d'amosite. Il est évident qu'il n'est pas possible de faire une différenciation entre les fibres des deux minéraux d'asbeste au moyen de la seule analyse morphoscopique. Sur les photographies suivantes (Figure 2-6) sont reproduits les spectres de diffraction X obtenus par l'analyse élémentaire sur chaque particule fibreuse à 0-10,24 KeV. La Figure 2 montre le spectre X d'une fibre de crocidolite: l'indicateur est placé sur l'énergie de 1,04 KeV, qui correspond à la ligne  $K\alpha$  du

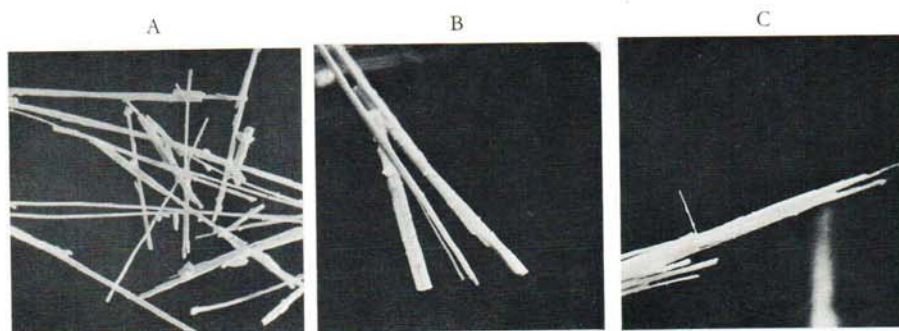


FIG. 1 - Fibre de crocidolite (A), fibre d'amosite (B) et fibre d'amosite (C).

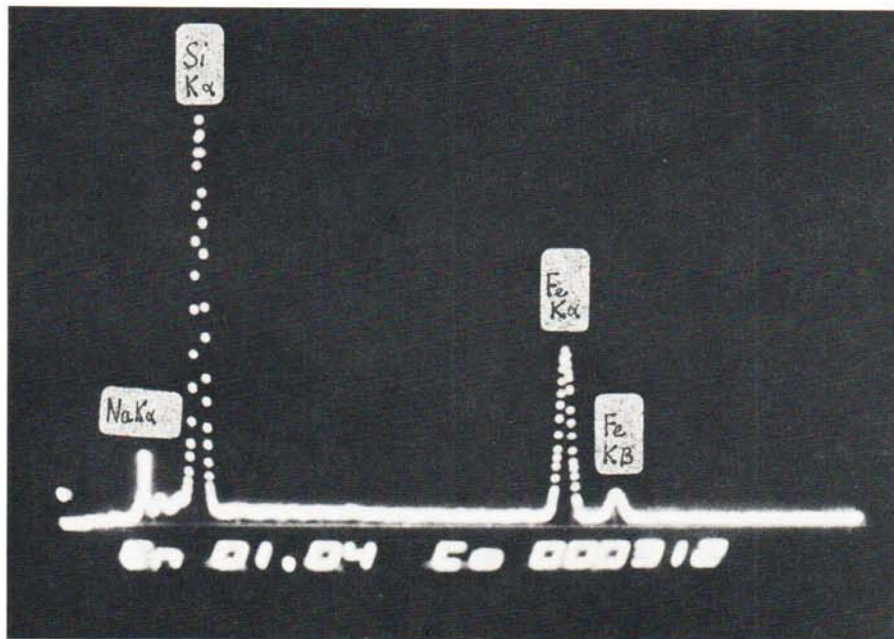


FIG. 2 - Spectre R-X 1,04 KeV d'une seule fibre de crocidolite. Flèche sur Na K $\alpha$ .

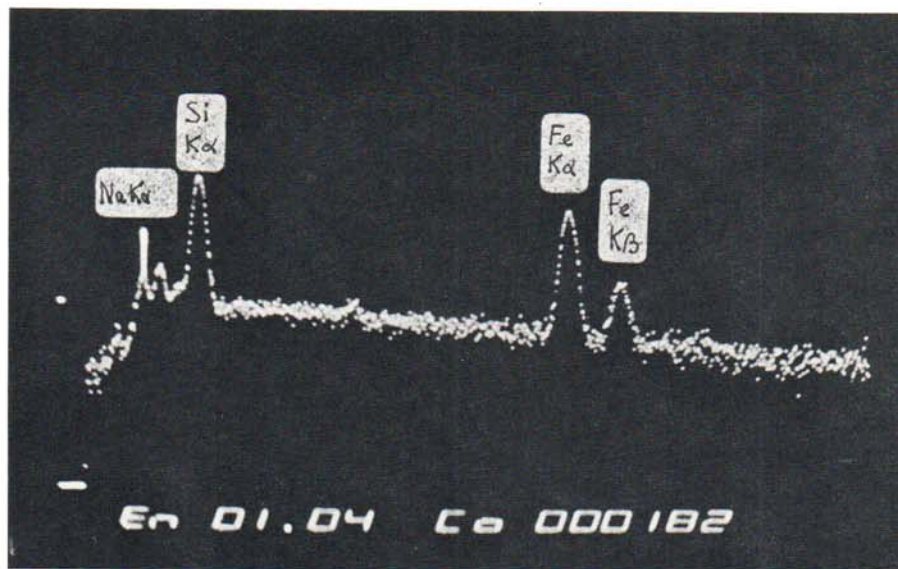


FIG. 3 - Spectre R-X 1,04 KeV d'une seule fibre de amosite. Echelle logarithmique. Flèche sur Na K $\alpha$ .



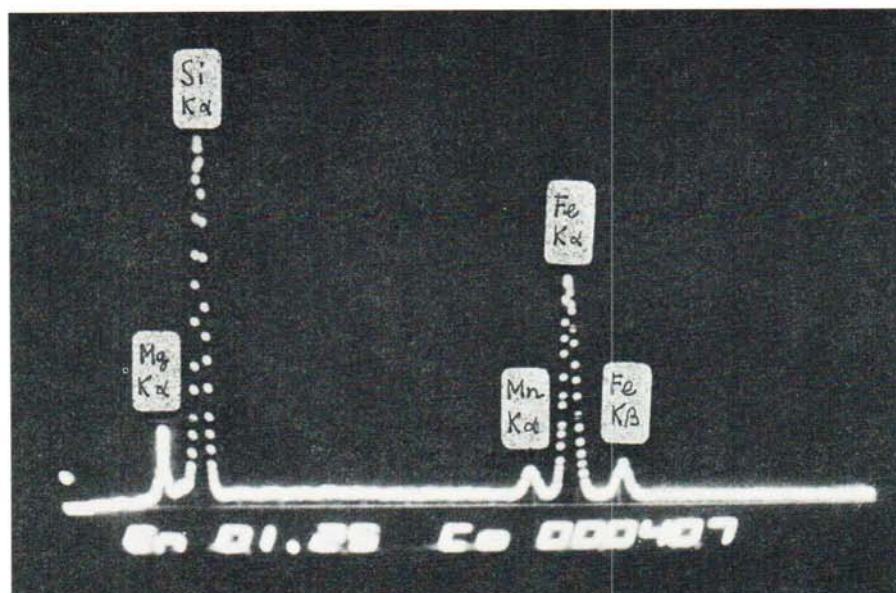


FIG. 4— Spectre R-X 1,25 KeV d'une seule fibre crocidolite. Flèche sur Mg K $\alpha$ .

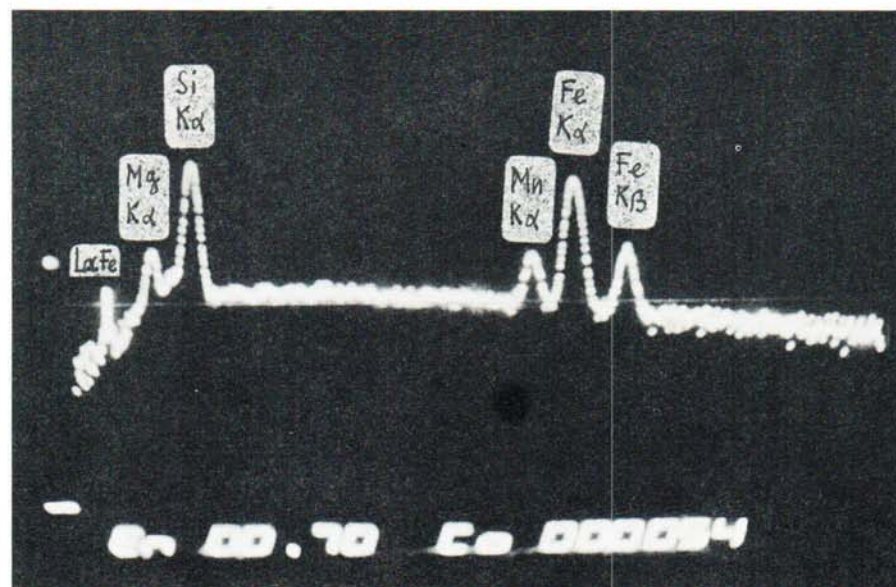


FIG. 5 — Spectre R-X 0,70 KeV d'une seule fibre d'amosite. Flèche sur Fe L $\alpha$ .

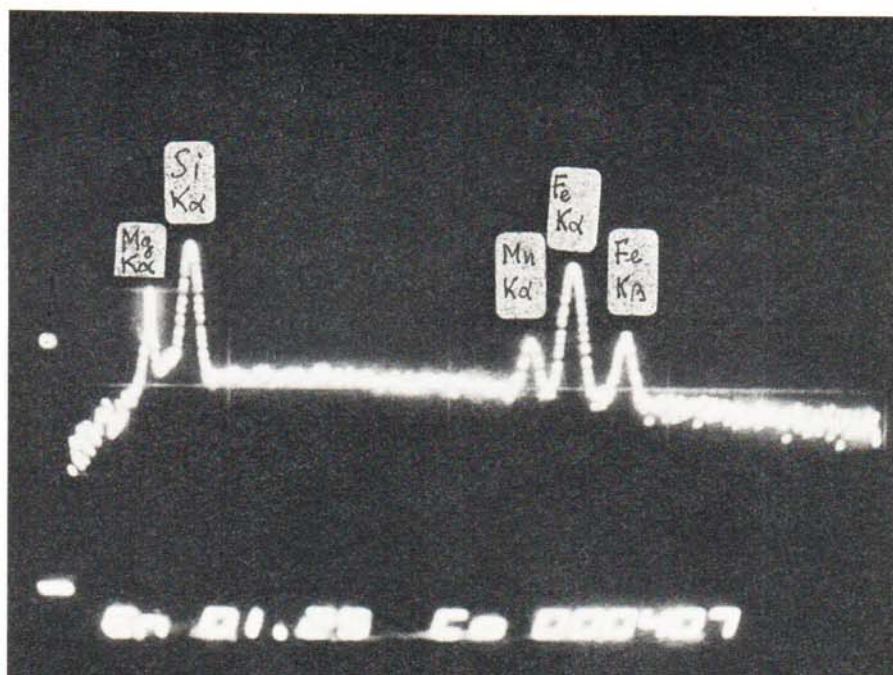


FIG. 6 - Spectre R-X 1,25 KeV d'une seule fibre d'amosite. Flèche sur Mg K $\alpha$ .

sodium. La Figure 3 montre encore le même spectre, mais sur échelle logarithmique pour mieux mettre en évidence la présence du Na. Dans la Figure 4 on voit le spectre de diffraction X de l'amosite: le pic du Na est absent. L'indicateur est placé sur le pic du magnésium à 1,25 KeV. Le même spectre, mais sur échelle logarithmique est montré dans les Figures 5 et 6, où, pour mieux mettre en évidence l'absence de concentration remarquable de Na, l'indicateur a été placé sur la ligne L $\alpha$  du fer à 0,7 KeV (Figure 5) et sur la ligne K $\alpha$  du Mg à 1,25 KeV. La possibilité de distinguer la ligne L $\alpha$  du fer est une dernière preuve de la sensibilité atteinte pour des valeurs de faible énergie.

#### CONCLUSIONS

En se basant sur des données analytiques, qui montrent l'intervalle de variabilité dans la composition en pourcentage du sodium dans la crocidolite et l'amosite, la présente note montre la possibilité de leur différenciation au moyen d'une analyse qualitative utilisant la MEB conjointement à un système de microanalyse non dispersif. Cette technique évite d'utiliser une méthodologie qui, pour réaliser une analyse chimique quantitative, demande des temps plus longs, impliquant aussi l'emploi d'un computer on-line avec le multicanal de la microsonde.

En effet pour chaque analyse on a employé 40 secondes, c'est à dire le temps d'observer la présence du sodium. La concentration de cet élément donne un pic

nettement remarquable pour la crocidolite, tandis que dans l'amosite il est difficilement décelable au moyen des analyseurs non dispersifs à fenêtre de beryl fixe.

Enfin il faut remarquer que la possibilité de travailler avec des temps brefs est sûrement plus avantageuse lorsqu'on est obligé d'effectuer de nombreuses analyses.

#### REFERÉNCES

1. *Cavarretta, G., Cecchetti, G., Finicello, R.* Il riconoscimento delle fibre di asbesto, delle fibre di vetro e delle fibre ceramiche per mezzo del microscopio elettronico a scansione munito di analizzatore a raggi X. *Ann. Ist. Super. Sanità*, **14** (1978) 653-654.
2. *Cecchetti, G., Marconi, A., Rossi, L.* Il campionamento, il dosaggio ed il riconoscimento delle fibre di asbesto in relazione anche ai più recenti limiti raccomandati per gli ambienti di lavoro. *Ann. Ist. Super. Sanità*, **14** (1978) 641-650.
3. *Ernst, W.* Amphiboles in Crystal Chemistry, Phase Relations and Occurrence, Springer Verlag, New York, 1968.
4. *Langer, A.M.* Approaches and constraints to identification and quantification of asbestos fibers. *Environ. Health Perspect.*, **9** (1974) 133-136.
5. *Leineveber, J.P., Speil, J.* Asbestos minerals in modern technology. *Environ. Res.*, **2** (1969) 166-208.
6. *Pooley, F.D.* The identification of asbestos dust with an electron microscope microprobe analyzer. *Ann. Occup. Hyg.*, **18** (1975) 181-186.
7. *Zussman, J., Deer, W.A., Howie, R.A.* Rockforming Minerals, Longmans, London 1965.