

SYNTHESE

Des rapports scientifiques

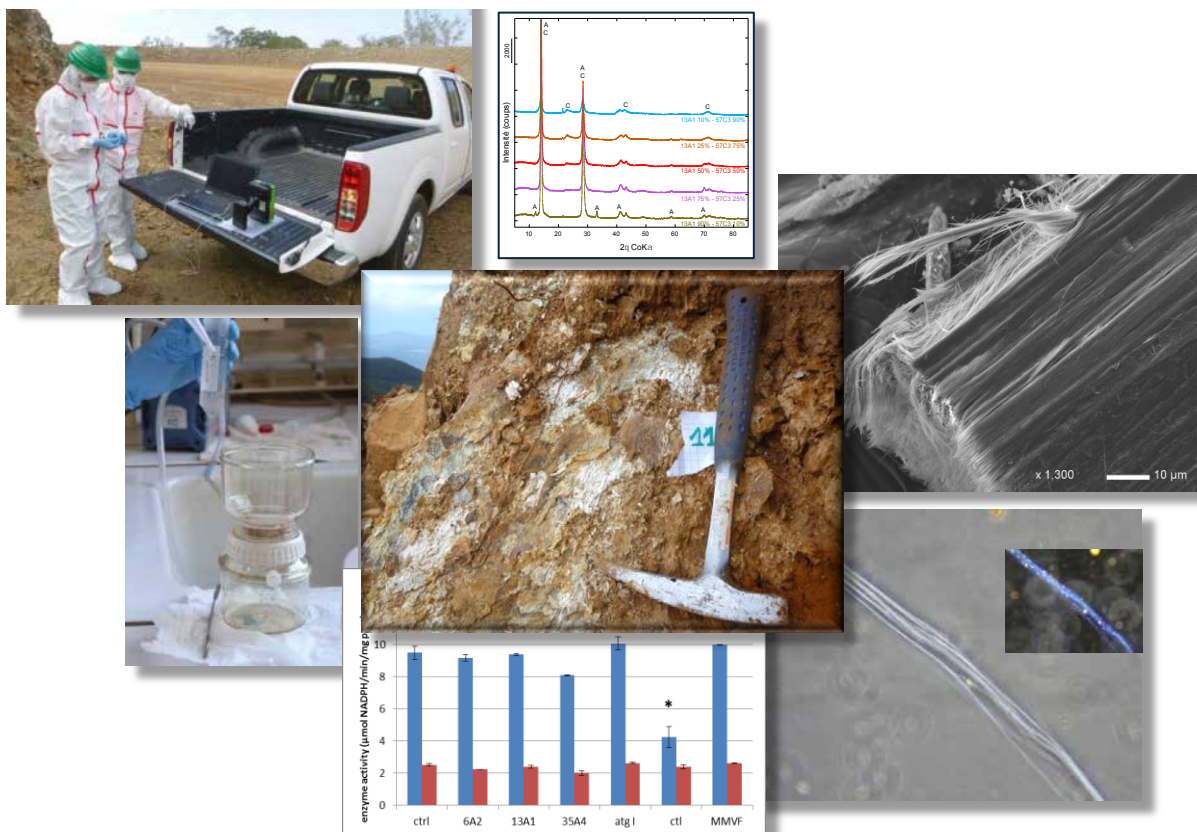
EDITION
Risque & Santé
2017

Amiante
& Bonnes pratiques
en Nouvelle-Calédonie



SYNTHESE 2017

PROJET AMIANTE ET BONNES PRATIQUES



CNRT
NICKEL
& son environnement

*Étude réalisée dans le cadre des programmes de recherche financés par
le CNRT « Nickel & son environnement »*



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO



UNIVERSITÀ DEGLI
STUDI DI PARMA



Institut de Recherche
pour le Développement
FRANCE

arpae
emilia-romagna

SYNTHESE

des résultats du programme

AMIANTE ET BONNES PRATIQUES

Pour le consortium Amiante et Bonnes Pratiques

AUTEURS :

Pr Bice FUBINI (Accademia delle Scienze de Turin, Italie)

Christine LAPORTE-MAGONI (ISEA, Université de la Nouvelle-Calédonie, France)

Mario TRIBAUDINO (Laboratoire Université de Parme, Italie)

Michael MEYER (ISEA, Université de la Nouvelle-Calédonie, France)

Farid JUILLLOT (IRD, Nouvelle-Calédonie, France)

Maura TOMATIS (Centre Scansetti, Université de Turin, Italie)

*Synthèse issue du rapport scientifique final, coordonné par Christine LAPORTE-MAGONI
(ISEA, Université de Nouvelle-Calédonie)*

Contexte

La Nouvelle-Calédonie est recouverte sur plus du tiers de sa surface d'unités ultra-basiques dans lesquelles l'exploitation minière doit être conciliée avec la présence d'affleurements d'amiantes et de minéraux fibreux. Les travaux réalisés par le passé, permettent d'avoir aujourd'hui une vision précise de l'aléa amiante.

La part humaine de la problématique a déjà été abordée via deux approches conjointes d'épidémiologie et de géographie de la santé. Le décret N°82 du 25 Août 2010 régit en Nouvelle-Calédonie les modalités de protection des personnes face à l'exposition aux fibres d'amiante. Cette réglementation impose notamment une évaluation du risque sanitaire.

Dans le cadre des expositions environnementales, ou para-professionnelles, aux minéraux amiantifères, l'évaluation de ce risque répond à une problématique complexe. Les exigences de ce texte de loi, en termes d'évaluation du risque, se confrontent à l'insuffisance de connaissances sur le lien entre la nature minéralogique et les caractéristiques chimiques et physiques des minéraux amiantifères présents à l'affleurement en Nouvelle-Calédonie. Or, ces propriétés sont en lien direct avec la toxicologie des fibres inhalées, et elles représentent de ce fait des connaissances indispensables pour estimer le risque sanitaire.

Le projet propose une approche intégrée et pluridisciplinaire dans l'objectif d'apporter de nouvelles données scientifiques indispensables pour évoluer vers une estimation de la toxicité des différents minéraux amiantifères présents en Nouvelle-Calédonie et la caractérisation du risque sanitaire lié à l'amiante environnemental.

Objectifs

Le Programme Amiante et Bonnes Pratiques avait pour objectif d'amender les connaissances scientifiques caractérisant les minéraux de type amiante présents sur site minier, et ainsi progresser vers une meilleure évaluation du risque sanitaire associé.

Le projet est articulé autour de 4 objectifs principaux :

- 1) évaluer l'efficacité des méthodes d'identification des minéraux de type amiante sur site minier et estimer la pertinence d'une démarche analytique pour cette reconnaissance minéralogique.
- 2) proposer une démarche analytique pour l'identification des minéraux de type amiante qui soit adaptée aux contraintes de terrain sur mine.
- 3) Caractériser les relations potentielles entre l'altération chimique de surface des minéraux de type amiante et leur capacité à libérer des fibres dans l'environnement.
- 4) Vérifier scientifiquement la justesse du classement de l'antigorite en tant qu'amiante dans la législation calédonienne et apporter une première connaissance toxicologique des minéraux amiantifères de la Nouvelle-Calédonie.

Le programme Amiante et Bonnes Pratiques avait également comme finalité :

- ✓ De compléter les connaissances sur la pétrographie des roches amiantifères présentes sur mine

- ✓ De caractériser les morphologies des fibres et fibrilles émises par les différents minéraux de type amiante associés aux minerais néo-calédoniens.
- ✓ d'apporter de nouvelles connaissances sur les modifications des compositions chimiques des minéraux amiantifères, liées à l'altération de surface.

Enfin, au cours du déroulement du programme Amiante et Bonnes Pratiques, il est apparu nécessaire de développer une méthode « automatisée » de caractérisation morphologique et de comptage des fibres présentes sur filtres bruts.

Pour répondre à l'ensemble de ces objectifs, le programme Amiante et Bonnes Pratiques (ABP) a été organisé suivant 3 tâches :

- 1) **Tache 1** : Etude comparative des atouts et des limites des techniques d'identification des minéraux asbestiformes
- 2) **Tache 2** : Caractérisation des propriétés chimiques et physico-chimiques des minéraux asbestiformes néo-calédoniens
- 3) **Tache 3** : Toxicologie des minéraux amiantifères de la Nouvelle-Calédonie

TACHE 1: ETUDE COMPARATIVE DES ATOUTS ET DES LIMITES DES TECHNIQUES D'IDENTIFICATION DES MINÉRAUX ASBESTIFORMES

La reconnaissance sur mine, des minéraux asbestiformes, suit une démarche descriptive multicritères, qui inclue une évaluation de leur degré d'altération (*Figure 1*). 58 échantillons de phases pures, identifiées et décrites suivant cette nomenclature ont été transmis par le comité inter minier amiante (échantillonnage Stéphane Lesimple), et 47 d'entre eux, ont été analysés au cours du programme ABP. Les échantillons comprennent des serpentines, dont des antigorites de degré d'altération #1, #2, et #4 ; et du chrysotile de degré d'altération #3, mais également des amphiboles, de type trémolite de degré d'altération #1, #2, et #4.

Les méthodes analytiques de caractérisation utilisées sont: la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) et avec contraste de phase (MOLP-NC), la microspectrométrie Raman, la spectrométrie Raman portable, et la microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie optique à transmission (MET). Quelques premiers tests ont également été réalisés par diffusion statique de lumière.

Les informations recherchées pour chaque échantillon sont : la minéralogie, la texture, la morphologie des fibres ou fibrilles associées et l'effet de l'altération de surface sur l'ensemble de ces critères. Les résultats obtenus par l'ensemble des méthodologies, descriptive d'un part et analytiques, d'autre part, ont été comparés. Enfin, les atouts/limites des différentes techniques analytiques pour la caractérisation des mélanges de minéraux asbestiformes ont été évalués.





Niveau d'altération	Caractéristiques visuelles	Illustration
Altération #1	L'antigorite ne se débite pas ou très peu en fines plaquettes	
Altération #2	L'antigorite se débite en amas de plaquettes et aiguilles	
Altération #3	Individualisation des fibres	
Altération #4	Disparition de la structure originelle de l'antigorite, perte de la cohésion et transformation minéralogie forte (talc)	

Figure 1 : Nomenclature utilisée en secteur minier pour la description des serpentines de type antigorite (communication société Glencore)

Principaux résultats obtenus dans la tâche 1 :

- ✓ Les minéraux asbestiformes, présents sur mine, possèdent, pour une même phase minérale, une grande variabilité des réponses aux critères descriptifs, y compris pour un même degré d'altération. La conséquence est une forte diminution de l'efficacité de cette méthode. 16 échantillons seulement sur 47 étudiés, se sont révélés correctement identifiés par l'approche descriptive qui est aujourd'hui utilisée sur mine pour l'identification des minéraux de type amiante. Dans la majorité des cas, l'approche analytique révèle un mélange minéralogique de plusieurs asbestes, là où, l'approche naturaliste identifiait une seule phase pure. Pour 4 échantillons, la minéralogie reconnue sur la base des critères descriptifs ne correspondait pas aux résultats analytiques. Deux échantillons étaient classés par les mineurs comme antigorite mais appartiennent réellement à la famille du chrysotile. Deux échantillons initialement identifiés comme trémolite, se sont révélés être de l'antigorite ou un mélange antigorite/chrysotile. Il apparaît indispensable, pour améliorer l'efficacité de l'identification minéralogique des asbestes in situ, de développer l'utilisation d'une méthode analytique de terrain. Cette approche devrait assurer une identification beaucoup plus fiable des minéraux asbestiformes. De ces identifications dépend la prise des mesures de prévention et de protection adaptées.
- ✓ Les critères morphologiques et l'aspect macroscopique des minéraux asbestiformes pourraient ne pas être suffisants pour estimer leur capacité à émettre des fibres ou fibrilles. Les images MEB d'antigorite de degré d'altération #1, ont montré la présence de fibres individualisées, potentiellement inhalables. Ces images ont également démontré qu'une même espèce minérale peut présenter des fibres dont la morphologie est assez variable et

peut se rapprocher de celles appartenant à d'autres minéraux fibreux. Pour une meilleure évaluation du risque d'exposition à des fibres pathogènes, il semble nécessaire de disposer également à proximité des zones exploitées, d'une méthode de description de la morphologie et de la taille des fibres à l'échelle microscopique. Les analyses MEB réalisées également sur 6 échantillons de minerai, dont les deux « standards » calédoniens, ont permis d'identifier une contamination par des fibres asbestiformes.

- ✓ Si l'ensemble des techniques testées dans le programme ABP et dédiées à l'identification minéralogique, permettent la reconnaissance de la présence de la trémolite et des serpentines, il s'est avéré beaucoup plus délicat de distinguer les serpentines entre elles. Parmi ces techniques, la spectrométrie Raman portable permet une identification claire de la trémolite, mais également des différentes serpentines, lizardite, antigorite et chrysotile. Cette reconnaissance est possible quelque soit le degré d'altération des échantillons. Les mesures par spectrométrie Raman portable directement réalisées sur les affleurements miniers ont montré que cette technique était facilement transposable sur le terrain (*Figure 2*). Sur un total de 67 points d'analyse par spectrométrie Raman portable sur mine, 80% ont permis d'obtenir une identification minéralogique, et ce quel que soit le degré d'altération du minéral.



Figure 2 : Spectromètre Raman portable installé pour la réalisation des mesures sur mine (Tontouta). L'acquisition nécessite moins de 5 min.

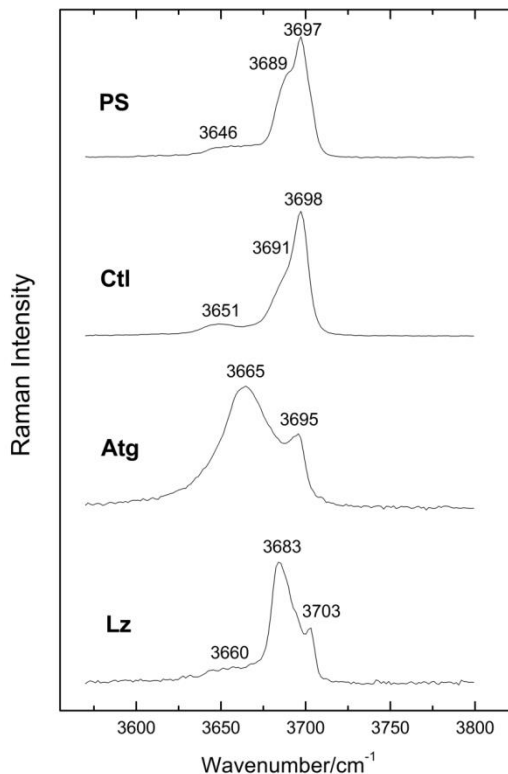
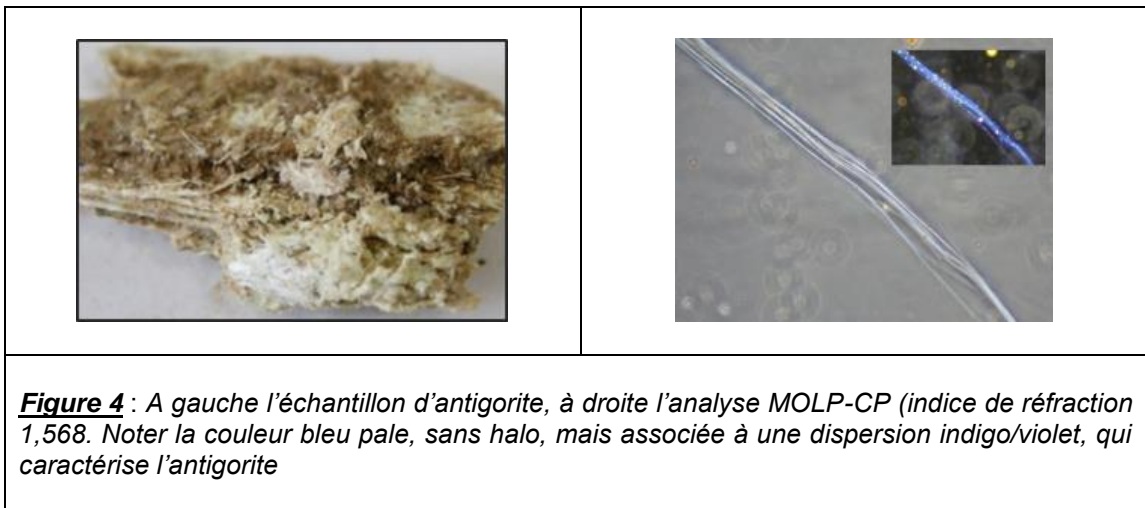


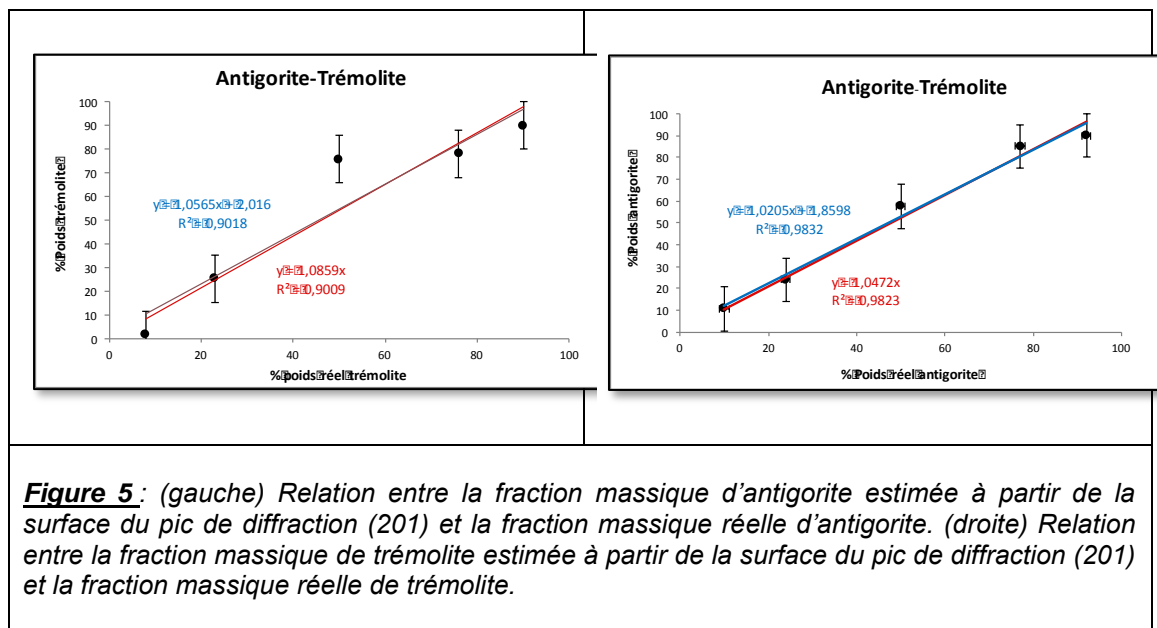
Figure 3 : Mode de vibration des groupement hydroxylés obtenus au cours des mesures par spectrométrie Raman. Petriglieri et al., 2015

- ✓ La microscopie optique en lumière polarisée et en contraste de phase (MOLP-CP), permet par l'utilisation d'un liquide d'indice de réfraction connu et adapté, de reconnaître la minéralogie

des fibres, ainsi que leur taille et leur morphologie. L'indice caractéristique de l'antigorite a du être défini, il n'était pas connu dans la littérature scientifique. Plusieurs tests réalisés dans le cadre du programme ABP, au centre Arpae (Bologne, Italie, *Jasmine Rita Petriglieri*), ont défini que l'identification des fibres d'antigorite nécessitait un indice $n = 1,568$, alors que le chrysotile s'identifie sous un indice $n = 1,550$, et la trémolite sous un indice $n = 1,605$. La préparation des échantillons pour l'analyse par MOLP-CP est aisée et peu se faire rapidement. Le développement des analyses des échantillons de fibres, sur site minier, à proximité des zones à risque, permettrait de confirmer et compléter l'analyse minéralogique réalisée via la spectrométrie Raman portable par des informations sur la taille et la morphologie des fibres, lorsque que c'est nécessaire. (Figure 4)



- ✓ L'altération dans les conditions de surface, sous climat tropical, n'affecte pas la structure des minéraux, comme le montrent les analyses par DRX et spectrométrie Raman portable, qui restent quasi identiques pour une phase minérale donnée, aux différents degrés d'altération. La perte de cohésion qui, dans la méthode descriptive utilisée aujourd'hui sur mine, est associée à une altération croissante, traduit donc essentiellement une division en tailles décroissantes de la même matière.
- ✓ Les analyses réalisées sur des mélanges binaires contrôlés de phases asbestiformes, ont montré que la diffraction des rayons X est une méthode qui permet d'identifier dans la majorité des cas, chacune des phases minérales de type amiante participant au mélange. Ce n'est cependant pas systématique et il existe une limite de détection, liée au pourcentage de la phase minérale dans le mélange. Cela est vrai pour les différents mélanges testés impliquant amphibole et serpentine ou les serpentines entre elles. Les proportions de mélange d'asbestos, obtenues par affinement Rietveld à partir des diffractogrammes sont très proches des valeurs réelles, pour tous les mélanges binaires amphiboles-serpentine (Figure 5). De par la similitude des diffractogrammes obtenus à partir d'une antigorite et d'un chrysotile, le calcul des proportions initiales par affinement Rietveld sur les mélanges de ces deux serpentines, donne des résultats moins satisfaisants. L'utilisation d'un calcul par méthode « directe » permet d'obtenir des conclusions similaires. La diffraction par rayon X est une technique disponible sur le territoire, et qui existe également par ailleurs en version portable. L'un des « défaut » de cette méthode est qu'elle discrimine difficilement les serpentines entre elles. Or certaines serpentines ne sont pas fibreuses mais présentes sur les sites miniers néo-calédoniens. C'est le cas de la lizardite, dont le diffractogramme est extrêmement similaire à l'antigorite ou chrysotile. Ces serpentines n'ont pas la même toxicité.
- ✓ Les premières mesures obtenues par diffusion statique de la lumière sur un échantillon de chrysotile, d'antigorite et de trémolite, fournissent des paramètres de distribution en taille des fibres cohérents avec les données obtenues par microscopie électronique à transmission. Cette méthode semble donc présenter un potentiel intéressant pour la mesure des distributions en taille des fibres.



TACHE 2 : CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES MINÉRAUX ASBESTIFORMES NÉO-CALÉDONIENS

Une croissance du degré d'altération des minéraux de type amiante, est associée, sur site minier, à une augmentation de la capacité à émettre des fibres et fibrilles. La conséquence serait qu'il est donc possible de corréliser une altération croissante et une quantité de fibres émises plus importante. L'altération exogène des phases minérales sous climat tropical est, au moins en partie, associée à l'abondance d'eau qui constitue un puissant agent chimique d'altération. Les réactions chimiques dont résulte le potentiel extractant de l'eau sont influencées par les conditions physico-chimiques du milieu, et notamment par les valeurs du pH.

Les 47 échantillons analysés dans la tâche 1, représentant les trois minéralogies antigorite, chrysotile et tremolite pour différents degrés d'altération ont été analysés par ICP-OES et ICP-MS, afin d'obtenir respectivement les concentrations en éléments majeurs et traces. Les résultats de la tâche 1 ont permis de démontrer que l'altération des minéraux asbestiformes néo-calédoniens n'affecte pas leur structure principale. Elle n'est cependant pas sans effet sur leur composition en éléments chimiques. Les variations des concentrations en éléments majeurs et traces des minéraux asbestiformes à des degrés d'altération croissants, offrent la possibilité d'identifier les échanges chimiques existant entre phase solide et liquide au cours de l'altération. Ce sont les premières données géochimiques obtenues sur les minéraux asbestiformes altérés de la Nouvelle-Calédonie.

Les expériences de lixiviation en mode batch, menées en laboratoire, ont permis de simuler les effets de l'extraction des éléments chimiques issus des minéraux, au contact de différentes solutions au pouvoir extractant variable (MES non chélatant, DTPA, fort chélatant). Il s'est agi, dans un premier temps, de simuler les effets de l'altération chimique de surface sur la capacité d'émission des fibres. Ces expériences ont été menées à partir d'un échantillon d'antigorite, de tremolite et de chrysotile, estimés purs et de degré d'altération le plus faible, pour 7 temps différents (de 8 heures jusqu'à 60 jours). Les cinétiques des réactions sont ainsi évaluées. Une seconde série d'expériences de lixiviation toujours en mode batch, concernaient chaque minéralogie d'asbeste pour chacun de leur degré d'altération, pour 4 temps différents (8 heures à 24 jours). Pour ces expériences les liquides au contact des minéraux sont des solutions tampon, permettant de fixer le pH au cours de l'expérience

(valeurs de pH = 5,55 ; 6,73 ; 8,29 ; 9,74 et 11,28). Il s'est agi de vérifier l'impact du pH sur les concentrations des éléments chimiques extraits au cours de l'altération des minéraux asbestiformes. Ces expériences n'ont jamais été menées précédemment sur les échantillons calédoniens. Il existe par ailleurs assez peu de données similaires sur les serpentines dans la littérature scientifique.

Principaux résultats obtenus dans la tâche 2 :

- ✓ Seules les phases pures des minéraux asbestiformes indiquent une évolution des concentrations en éléments majeurs pour une altération croissante. Les mélanges minéralogiques, sont de proportions variables, et chaque espèce minérale possède des compositions chimiques en éléments majeurs différentes. Cette hétérogénéité brouille l'identification de l'effet de l'altération seule. Seuls le magnésium et le fer ont des concentrations clairement influencées par les processus d'altération exogène. Les minéraux de degré d'altération #4 ont des concentrations plus faibles en MgO%, qui est lessivé, et plus fortes en FeO_{tot}%, qui est accumulé dans le solide résiduel, que leurs homologues peu altérés (altération #1). La présence d'oxyde/hydroxyde de Fer associé à la serpentine dans deux échantillons de niveau#4 d'altération, pourrait indiquer une cristallisation tardive liée à l'altération. À noter également que les échantillons d'antigorite néo-calédoniens possèdent systématiquement des concentrations FeO_{tot}% plus élevées et des concentrations MgO% plus faibles que les valeurs disponibles sur les serpentines non soumises à un climat tropical chaud. Ces résultats laissent supposer que l'ensemble des antigorites étudiées dans le programme ABP ont subi une altération chimique significative, y compris pour celles classées dans le degré d'altération #1. De plus, le fer est un élément cité comme majeur dans les réactions responsables de la toxicité des amiantes. Les concentrations croissantes en fer des minéraux asbestiformes altérés pourraient influencer leur caractère toxique (Figure 6).

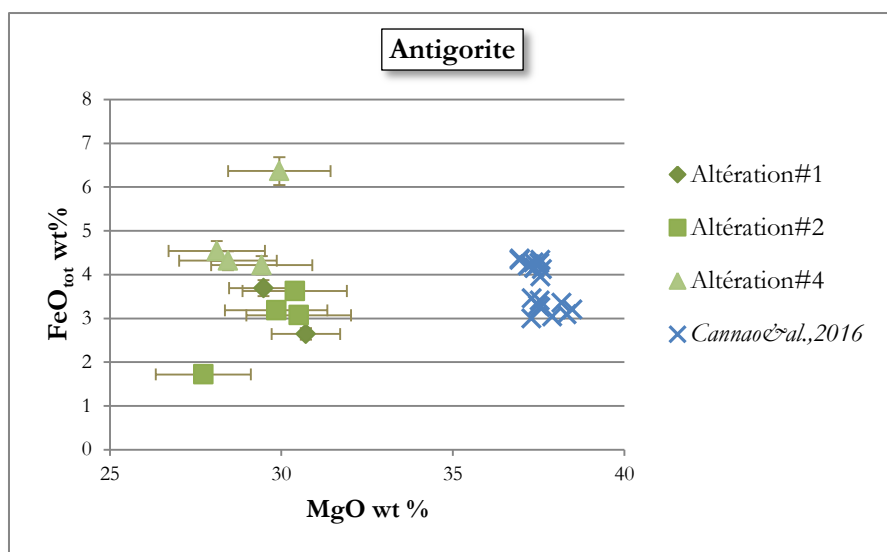


Figure 6 : Diagramme $FeO_{tot} \text{ wt\%} = f(MgO \text{ wt\%})$, restreint aux antigorites identifiées comme « pures » par les analyses DRX et de spectrométrie Raman. Son reportées pour comparaison les concentrations des antigorites du massif de Voltri, Italie (Cannao et al., 2016).

- ✓ Les concentrations en éléments traces des minéraux asbestiformes n'indiquent pas de corrélation claire entre les variations des valeurs et le degré d'altération de l'échantillon. Parmi les éléments ce sont le Ni, Mn, Cr, Co et Zn qui possèdent les plus fortes concentrations dans les antigorites et les trémolites. Pour les antigorites, les concentrations du Ni sont plus de 20 fois supérieures à celles des autres éléments traces. Ce résultat est cohérent dans un contexte de minéralisation de nickel et d'unités ultrabasiques. Les éléments traces solubles tels que le strontium (Sr), le rubidium (Rb) et le barium (Ba) sont très peu concentrés dans les

minéraux asbestiformes néo-calédoniens. Les premières comparaisons avec les valeurs disponibles dans la littérature sur les serpentines tendent à montrer que ces valeurs sont particulièrement faibles dans les échantillons néo-calédoniens. Cela pourrait confirmer que l'ensemble des échantillons de minéraux asbestiformes, prélevés en secteur minier, présentent une altération chimique significative. Ces premiers résultats devront être confirmés par l'analyse d'un nombre plus important de phase « pure » d'asbeste.

- ✓ Les spectres normalisés des concentrations en éléments Terres Rares des antigorites, montrent des valeurs faibles, et des spectres de formes assez hétérogènes (anomalie positive ou négative du Ce, enrichissement en Terres Rares lourdes par rapport aux Terres Rares légères uniquement pour quelques échantillons). Les éléments Terres Rares sont connus pour leur faible solubilité. Ces premières analyses réalisées sur des antigorites, caractérisées par des degrés d'altération croissants, montrent que le spectre de plus faibles concentrations est obtenu pour l'antigorite d'altération #1 alors que les concentrations les plus élevées proviennent d'une antigorite d'altération #4. Il semble donc que les éléments Terres Rares se concentrent dans le résidu solide d'altération exogène (Figure 7). L'altération dans les conditions de surface des serpentines, impacte donc les concentrations en éléments Terres Rares.

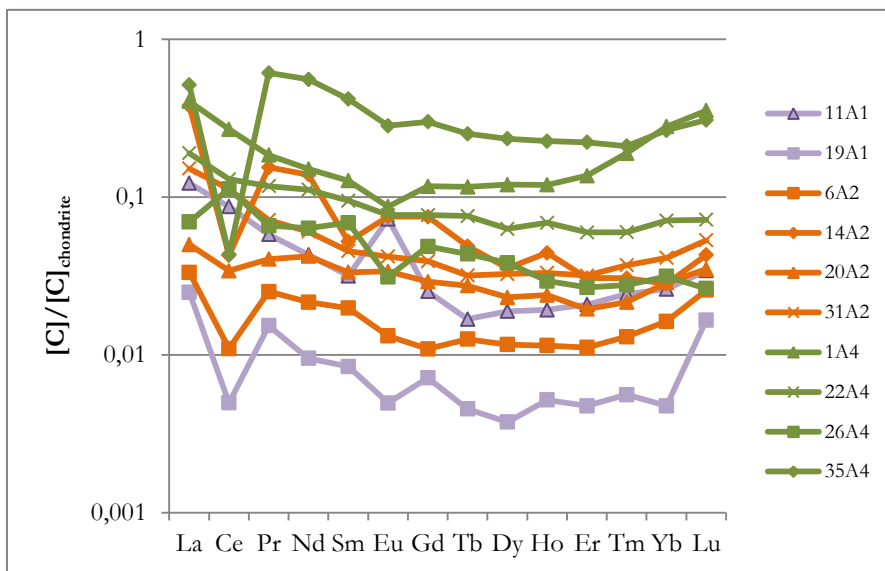


Figure 7 : Spectres en éléments Terres Rares, normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978), des échantillons d'antigorite de différents degrés d'altération.

- ✓ Les résultats des expériences de lixiviation, en mode batch, des échantillons faiblement altérés d'antigorite, chrysotile, trémolite, et la quantification des fibres produites uniquement au cours de l'expérience, montrent que la quantité de matière mise en suspension augmente avec le temps d'expérience et qu'elle est toujours plus importante lorsque la solution possède une forte capacité à extraire les éléments chimiques. Ces résultats prouvent qu'il existe un lien entre l'altération chimique des asbestes et leur capacité à émettre des fibres (Figure 8).

La quantité de matière mise en suspension au cours des expériences impliquant la trémolite, est systématiquement inférieure à celle obtenue à partir de l'antigorite et du chrysotile (jusqu'à un facteur > 1000), pour le même temps d'expérience. Cela s'explique certainement par la différence de structure de ces phases minérales et de la variation de la valeur de porosité qui en découle. Dans les processus d'altération de surface des minéraux asbestiformes, l'eau a donc deux rôles : chimique, par la dissolution de certains éléments et mécanique, lorsqu'elle exerce une tension en pénétrant dans les zones fragilisées du minéral (fractures, clivages...). Les cycles, pluies intenses/sécheresse, doivent probablement accroître cette fragilisation des phases minérales asbestiformes. Le suivi en temps des expériences a montré que les réactions responsables de la mise en solution des

éléments engendrent une solubilisation rapide de certains éléments. C'est le cas du magnésium dont la solution présente une concentration de 0,1 mg/l pour un temps d'expérience de 4 heures. La libération de fibres, sans qu'aucune contrainte mécanique ne soit exercée, se produit à l'échelle de quelques heures lorsque les serpentes sont au contact d'une solution.

- ✓ L'observation par microscopie optique des particules présentes sur les filtres de nos expériences ont montré quasi systématiquement la présence de fibres associées à quelques fragments minéraux non fibreux.

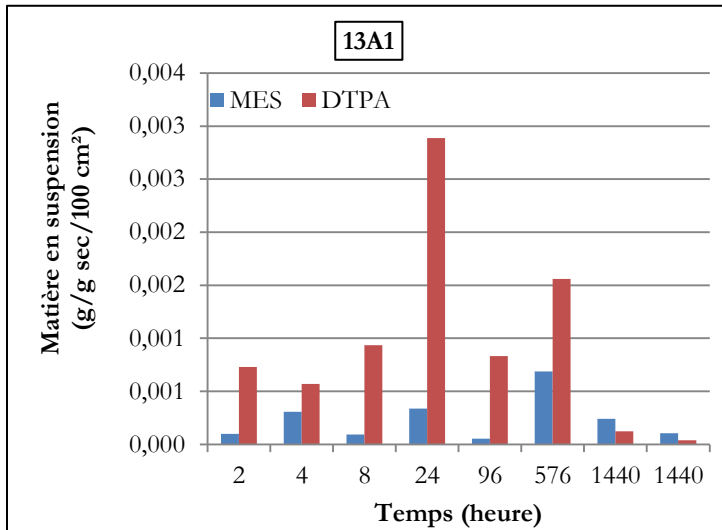


Figure 8 : masse de matière en suspension en fonction du temps d'expérience. Exemple de l'antigorite. MES et DTPA (chélatant fort des éléments métalliques) sont les deux solutions utilisées pour ces expériences de lixiviation.

- ✓ Les expériences de lixiviation en mode batch, avec contrôle du pH des solutions, montrent l'influence majeure de ce paramètre sur la capacité de solubilisation des éléments. Les éléments les plus solubilisés en présence d'une solution à pH basique, sont ceux qui présentaient les plus fortes concentrations dans la solution surnageante des expériences de lixiviation, sans contrôle de pH (Mg, Na...). A l'inverse, les éléments plus solubles en présence d'une solution à pH acide, sont ceux faiblement concentrés dans les lixiviats des solutions sans contrôle du pH. La comparaison entre ces résultats expérimentaux et ceux obtenus par l'analyse des concentrations des minéraux asbestiformes présents à l'affleurement donne à penser que l'eau circulant lors des processus d'altération possède probablement un pH basique.
- ✓ Dans les expériences de lixiviation en batch, les lixiviats des expériences impliquant les minéraux de degré d'altération #4, présentent les concentrations en éléments solubilisés les plus importantes. La faible cohésion des minéraux asbestiformes d'altération #4 permet au liquide de s'immiscer et circuler plus facilement dans le minéral. Il y a donc une augmentation de la surface de contact entre le solide et le liquide, ce qui amplifie les réactions de solubilisation.

TACHE 3 : TOXICOLOGIE DES MINÉRAUX AMIANTIFÈRES DE LA NOUVELLE-CALÉDONIE

Le programme Amiante et Bonnes Pratiques apporte les premières données toxicologiques sur les fibres d'amiante néo-calédoniennes. Un intérêt particulier est porté sur l'antigorite, minéral fibreux très présent sur le territoire calédonien, notamment en secteur minier, mais non répertorié comme amiante dans la législation hors territoire.

Parmi les principales caractéristiques physico-chimiques qui rendent compte de la toxicité des fibres d'amiante i) les dimensions (Stanton et al., 1981), ii) la composition chimique, en particulier la présence de métaux de transition redox actifs qui peuvent être relâchés dans le milieu cellulaire (Hardy et Aust, 1995) et iii) la réactivité de la surface dans la production d'espèces radicalaires (Kamp et al., 1999, Mossman et al., 1983) jouent un rôle important (Fubini et al., 1999).

Les objectifs de la tache 3 étaient donc :

- ✓ Caractériser les propriétés physico-chimiques associées à la toxicité de l'antigorite de la Nouvelle-Calédonie et établir un comparatif avec les caractéristiques de l'antigorite italienne et du Chrysotile UICC
- ✓ Qualifier et quantifier les effets cellulaires de l'antigorite calédonienne
- ✓ Vérifier dans quelle mesure l'antigorite se maintient sous forme fibreuse suite à des sollicitations mécaniques
- ✓ Acquérir les premières données sur la toxicité de l'antigorite calédonienne

L'étude toxicologique a consisté en la caractérisation physico-chimique (dimensions, morphologie, réactivité de surface) d'échantillons d'antigorite néo-calédonienne, l'évaluation de la cytotoxicité, de la capacité d'induire un stress oxydatif, et de l'activité pro-inflammatoire ainsi que de la capacité d'endommager l'ADN dans des cellules du poumon (cellules épithéliales et macrophages). Trois échantillons d'antigorite ont été étudiés : 6A2, 13A1 et 35A4, représentant l'ensemble des degrés d'altération. Le standard international chrysotile UICC dont la toxicité est reconnue a servi de base de comparaison, et de référence « toxique » dans les différentes expériences.

Principaux résultats obtenus dans la tâche 3 :

- ✓ Les trois échantillons d'antigorite analysés se présentent sous forme d'amas fibro-lamellaires qui suite à des sollicitations mécaniques se fracturent facilement, en libérant des fragments de clivage fibriformes, dont la plupart a les caractéristiques dimensionnelles des fibres respirables selon les critères de l'OMS (*Figure 9*). L'étude conduite sur l'échantillon 6A2 a montré qu'après 20 min en vibro-broyeur, l'échantillon intègre encore 27% environ de structures fibreuses respirables. Ces échantillons d'altération #2 et #4 montrent une réactivité comparable tant au niveau physique et chimique, qu'au niveau cellulaire, particulièrement dans les cellules épithéliales alvéolaires. Les deux échantillons produisent radicaux •OH en milieu acellulaire en mesure comparable au chrysotile UICC, mais au contraire du chrysotile

ne catalysent pas la génération de radicaux CO_2^- , libèrent une plus petite quantité de fer lorsqu'ils sont incubés en solution aqueuse et ont une plus faible réactivité envers de molécules antioxydantes. Les échantillons de degré d'altération #2 et #4 induisent des effets cytotoxiques dose dépendants dans les cellules épithéliales alvéolaires (A549), les cellules bronchiques (BEAS-2B) et les macrophages alvéolaires (MH-S). A forte dose (4 fois supérieure à la dose de chrysotile capable de déclencher les mêmes effets cellulaires), ils induisent un stress oxydant (production d'espèces réactives de l'oxygène, diminution du glutathion intracellulaire, dommage aux lipides des membranes), stimulent la production d'oxyde nitrique (NO), un messager intracellulaire cytotoxique et pro-inflammatoire, et endommagent l'ADN dans les cellules alvéolaires. Ils activent les macrophages, dans ce cas aussi, seulement à la dose plus élevée. On peut affirmer que l'antigorite fibreuse est capable d'induire la plupart des effets cellulaires déclenchés par le chrysotile, reconnu pour sa toxicité. Il faut cependant remarquer que ces effets sont induits seulement par une forte dose d'antigorite et donc la toxicité envers ces cellules cibles du poumon est beaucoup plus faible que celle du chrysotile. Pour obtenir les mêmes réponses on doit administrer aux cellules une dose d'antigorite 4 fois supérieure à celle de chrysotile.

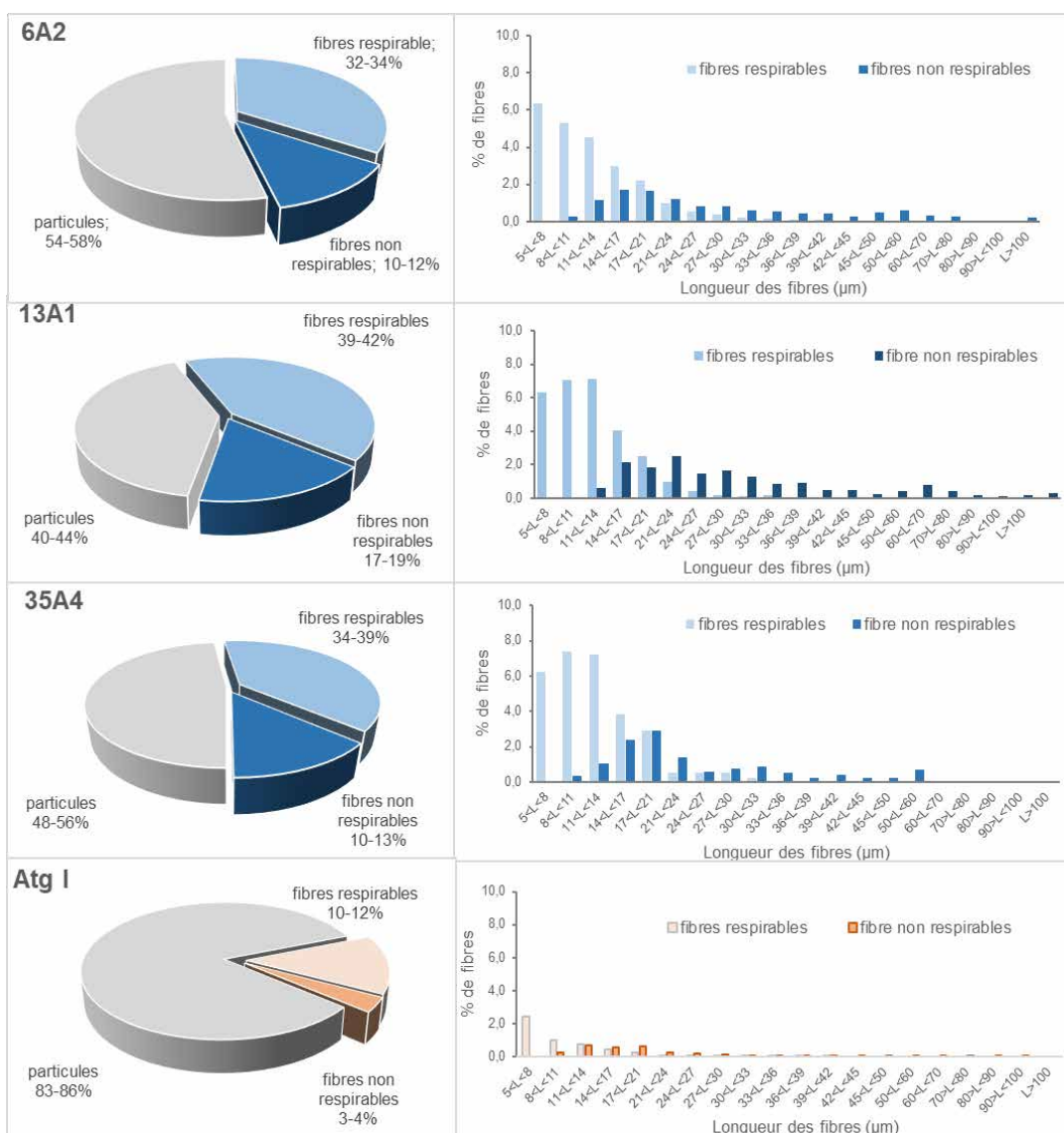


Figure 9 : Dimensions des échantillons d'antigorite. Colonne à gauche: % de particules avec $L/D > 3$ (forma fibreuse) et de particules avec $L/D < 3$ (forme non fibreuse). Colonne à droite: distribution des fibres (% de fibres respirables, $D < 3 \mu\text{m}$, et non respirables, $D > 3 \mu\text{m}$) en fonction de la longueur. L'analyse a été conduite par un système automatique d'analyses d'images (FPIA 3000; Malvern)

- ✓ L'échantillon d'antigorite de degré d'altération #1 ne déclenche aucun effet cellulaire. Il contient une quantité de fragments fibreux respirables comparable à celle de 6A2 et 35A4, mais un pourcentage un peu plus élevé de fragments fibreux non respirables et possède une très faible réactivité de surface (quasi-absence de fer bio-disponible, très faible réactivité dans la génération de radicaux libres et dans l'interaction avec les molécules antioxydantes), ce qui pourrait expliquer l'absence de réponses cellulaires.
- ✓ Les échantillons néo-calédoniens ont été comparés à un échantillon d'antigorite italienne. La réactivité dans la génération d'espèces radicalaires est comparable, mais les échantillons de la Nouvelle-Calédonie sont beaucoup plus actifs dans l'induction des réponses cellulaires. La principale différence entre l'échantillon italien et ceux néo-calédoniens est le pourcentage de particules fibreuses (rapport d'allongement > 3). Les échantillons calédoniens en contiennent 40-55% environ, par rapport au 12-15% de l'échantillon italien, qui contient surtout des particules prismatiques. La forme non fibreuse de l'antigorite au contraire des formes fibreuses, ne produit aucun effet ni sur les cellules épithéliales, ni sur les macrophages.

Conclusions

Le programme Amiante et Bonnes Pratiques apporte de nombreuses nouvelles données qui permettront de progresser vers une meilleure évaluation du risque sanitaire lié à la présence d'amiante environnemental sur sites miniers néo-calédoniens.

L'utilisation de la nomenclature descriptive pour l'identification de la minéralogie et du degré d'altération, donc du potentiel d'émission des fibres dans l'environnement, n'est pas suffisamment performante. Une approche analytique est indispensable.

Parmi les techniques analytiques de détermination de la minéralogie des asbestes testées dans le programme ABP, la spectrométrie Raman portable est performante pour individualiser chaque espèce, quel que soit le degré d'altération. Son utilisation sur mine, directement à l'affleurement est simple, rapide et ne requiert pas une grande qualification de l'utilisateur.

La microscopie optique en lumière polarisée sous contraste de phase, apparaît comme complémentaire de la spectrométrie Raman portable, et apporte à la fois une identification minéralogique ainsi que des informations morphologiques sur les fibres. Cette technique n'est pas une technique de terrain, mais l'installation d'un poste de microscopie optique en lumière polarisée sous contraste de phase sur mine (et non à l'affleurement) est relativement simple (espace dans un container).

La diffraction des rayons X est une technique qui est disponible sur le territoire calédonien. Les premiers tests réalisés dans le programme Amiante et Bonnes Pratiques sur les asbestes néo-calédoniens semblent indiquer qu'elle pourrait apporter une information quantitative sur les mélanges de phases de minéraux asbestiformes. Les premiers essais par diffusion statique de lumière ouvrent des perspectives pour l'obtention des paramètres de distribution en taille.

L'altération chimique, liée à la circulation d'eau, dans les conditions de surface, influence la quantité de fibres émises par les minéraux asbestiformes, même en l'absence de toute contrainte mécanique. Les réactions mises en jeu sont rapides, à l'échelle de quelques heures et durables dans le temps. Ces résultats permettent de conclure que l'état d'altération d'un affleurement de minéraux asbestiformes évolue dans le temps, indépendamment de toute manipulation, et à une échelle temporelle rapide.

La première étude toxicologique menée sur les échantillons calédoniens, montre que l'antigorite fibreuse à partir d'un degré d'altération #2, présente des caractères de toxicité similaires à ceux obtenus à partir du standard de chrysotile UICC. Il faut cependant 4 fois plus de fibres d'antigorite que de chrysotile pour obtenir les mêmes effets toxiques. L'antigorite non fibreuse ne présente pas de caractère toxique. L'antigorite fibreuse de degré d'altération #1 ne provoque pas de réaction cellulaire.

Les analyses en diffraction de rayon X et les images en microscopie électronique à balayage de minerais de Nickel (standards calédoniens) identifient une contamination par des serpentines fibreuses (chrysotile/antigorite).

