

IMAGERIE 3D RAMAN ET FIB DANS LE MEB: UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR LA CARACTÉRISATION MINÉRALE ET MORPHOLOGIQUE DE L'AMIANTE ENVIRONNEMENTAL

Guillaume WILLE^{1*}, Didier LAHONDERE¹, Jeromine DURON¹, Ute SCHMIDT², Jeremie SILVENT³

¹ BRGM, 3 avenue Claude Guillemin – BP36009, 45060 ORLEANS Cedex 2

² WITec GmbH, Ulm, Allemagne

³ TESCAN France, Fuveau, France

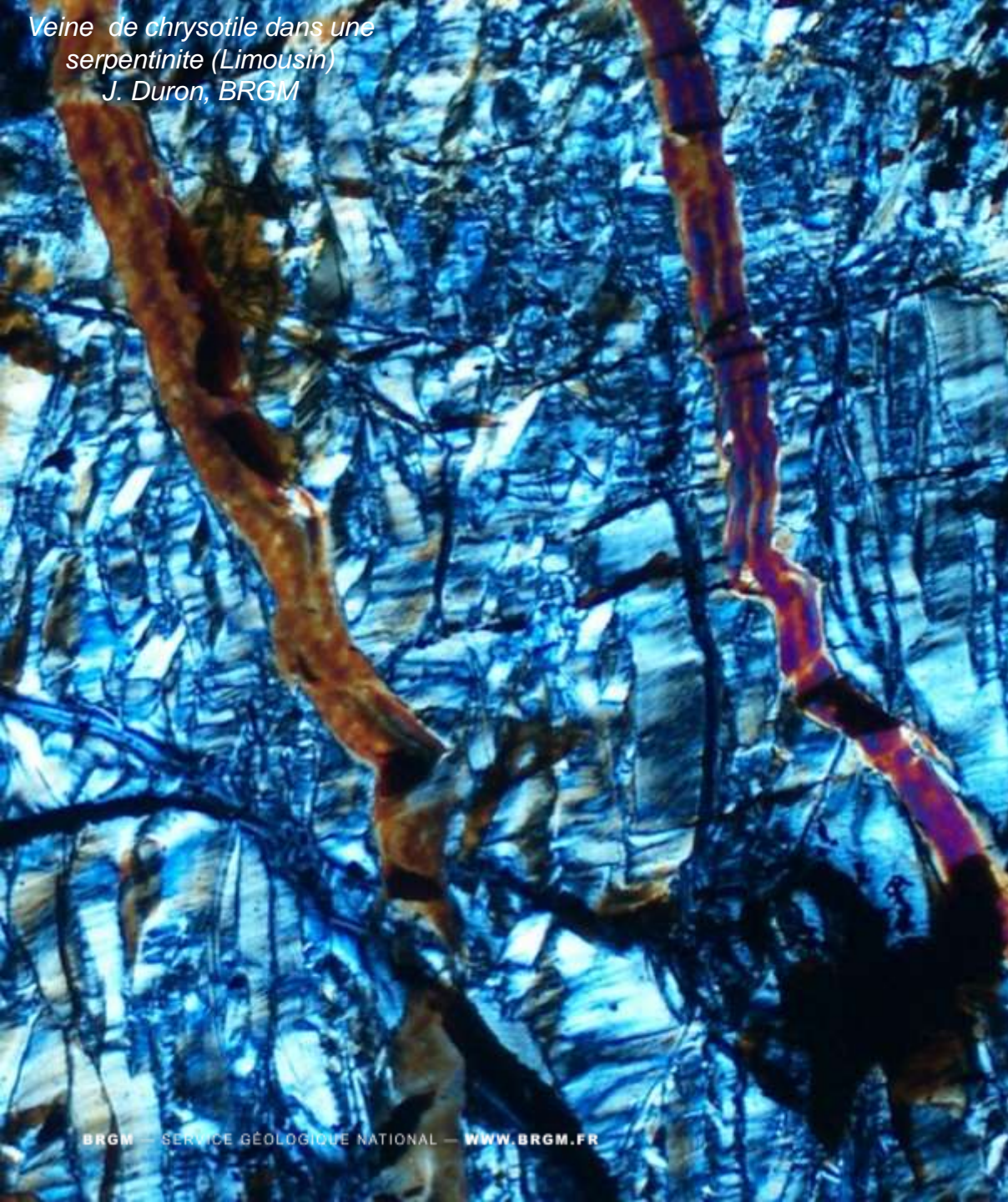
* g.wille@brgm.fr

*Veine à actinolite-amiante
recoupant des metabasaltes
ophiolitiques (Haute-Corse)
D. Lahondere, BRGM*



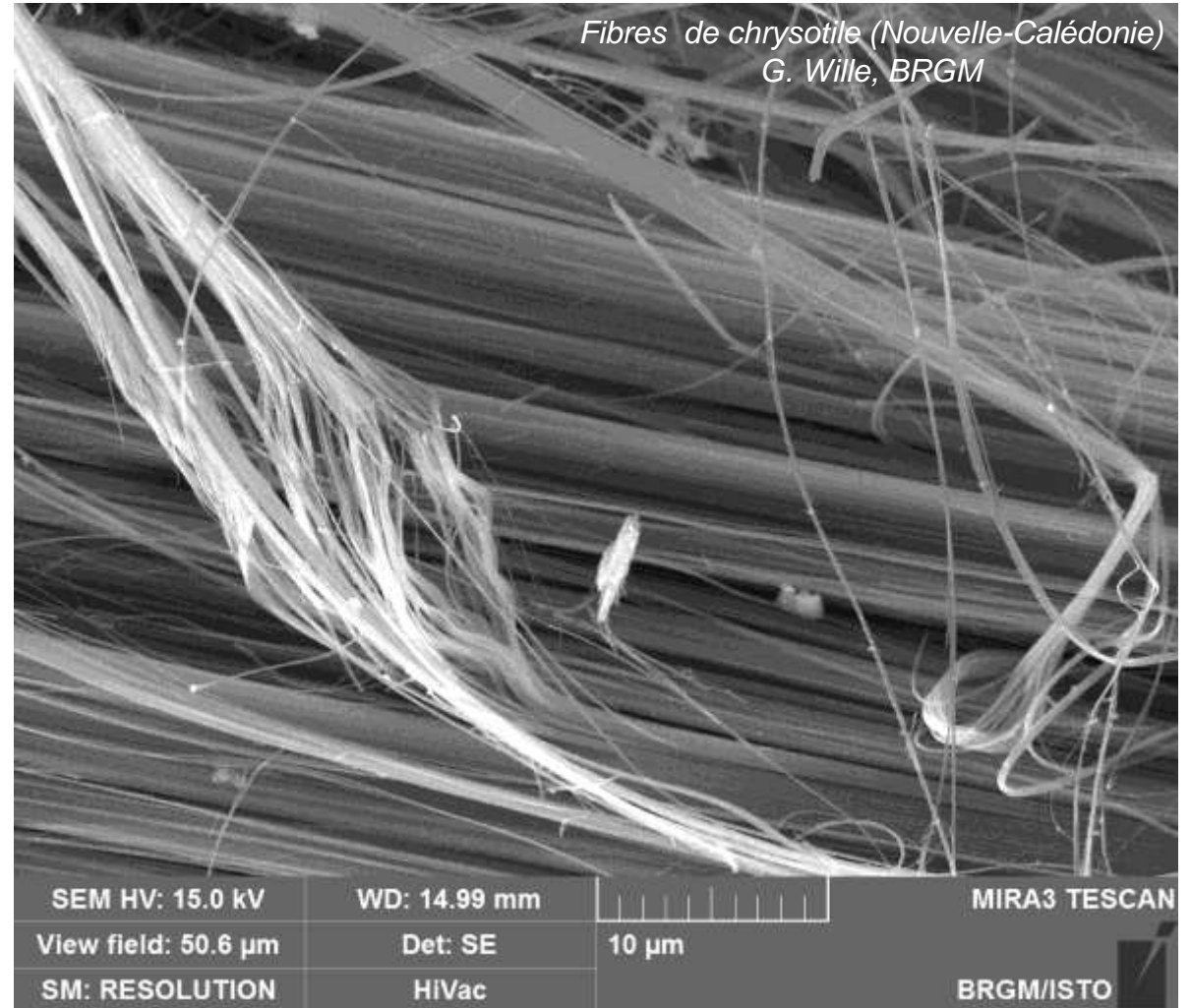
- Introduction: L'amiante dans l'environnement naturel
- Imagerie Raman confocale dans le MEB: pourquoi, comment
- Couplage MEB-Raman appliqué à l'analyse de l'amiante environnemental
- Complémentarité MEB-Raman / MEB-FIB pour la problématique amiante environnemental
- Conclusion

Veine de chrysotile dans une
serpentinite (Limousin)
J. Duron, BRGM



Introduction

L'amiante dans l'environnement naturel



L'amiante

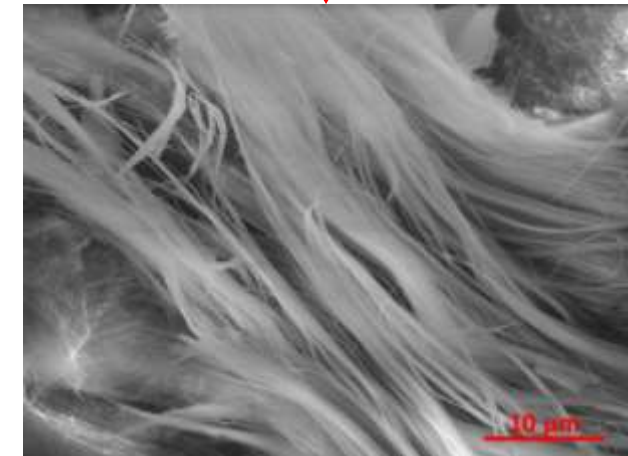
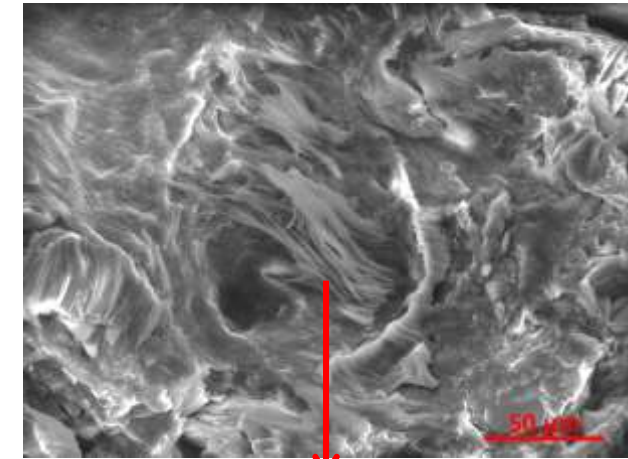
Généralités

- Du latin Amiantus (incorruptible) / Du grec Asbestos (incombustible)
- Désignation correspondant à 6 variétés de silicates fibreux naturels (ainsi qu'à tous les mélanges entre ces différents silicates).
 - Problème: autres silicates fibreux à morphologie asbestiforme : Erionite, Fluoroedenite, Winchite, Carlosturanite, Balangéroite...
- Connus depuis l'antiquité, longtemps exploités pour leurs propriétés physico-chimiques.
- Liste de 6 minéraux correspond au terme « amiante » tel que défini dans la directive 2009/148/CE du Parlement Européen et du Conseil concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à une exposition à l'amiante pendant le travail →

définition réglementaire



Serpentines	
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Amphiboles	
Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Actinolite	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Anthophyllite	$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Amosite	$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Crocidolite	$NaFe_5Si_8O_{22}(OH)_2$

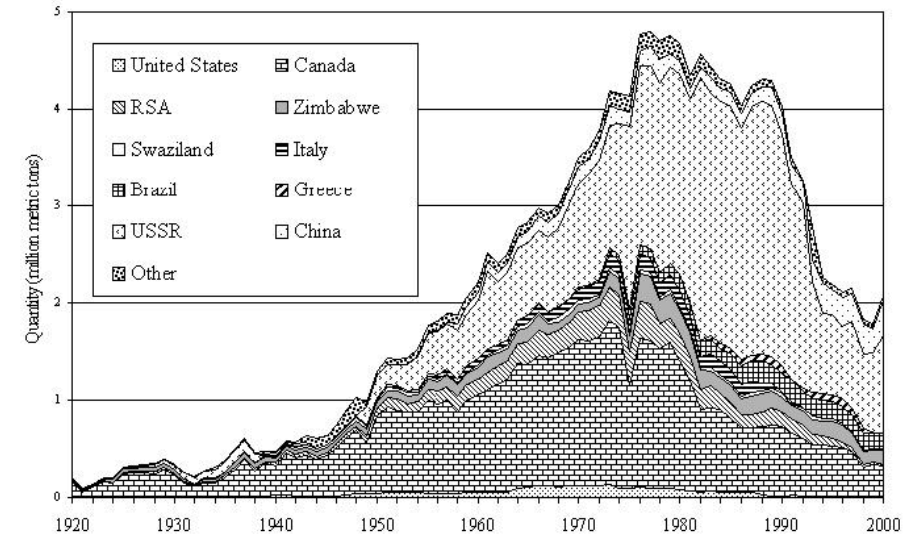


Fibres de chrysotile dans un revêtement de sol (MEB – SE – Pression contrôlée)

L'amiante

Un produit « Miracle »

- Flexibilité
 - Résistance à la traction
 - Isolant thermique, acoustique et électrique
 - Incombustible
 - Résistance aux agressions chimiques
 - Imputrescible
 - Coût très faible
-
- Production: Chrysotile (>90%), Crocidolite, amosite (autres: négligeables)



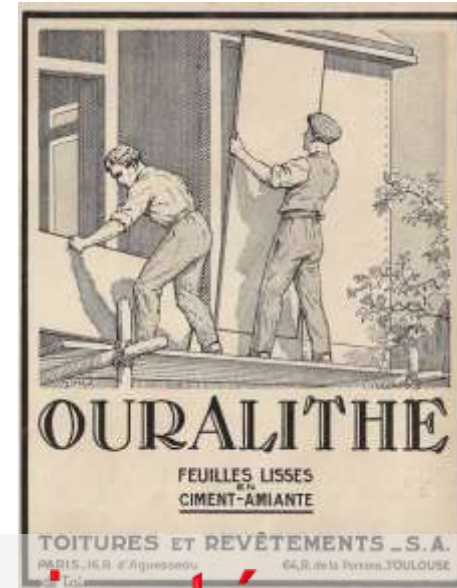
Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
Published by John Wiley & Sons, Inc.

Production de fibres d'amiante

Carrière et usine de Canari (02B)
Exploitée de 1929 à 1965

L'amiante

Un produit « Miracle »



Plus de 3000 produits amiantés commercialisés

Alaska Toaster
No. 25R5102 Crown Asbestos Toasters consists of an asbestos disc covered with steel wire cloth, the lower surface being covered with sheet steel. Has a corrugated steel rim and always cool Alaska handle. For toasting bread, rusks or crackers on gas, gasoline or coal stove it is fine. Can also be used under cooking utensils to keep food from scorching or for any purpose for which the asbestos stove-mats are used. Diameter, 8 3/4 inches. Weight, 10 ounces. Price, each 90



L'amiante

Généralités

- Du latin Amiantus (incorruptible) / Du grec Asbestos (incombustible)
- Désignation correspondant à **6 variétés de silicates fibreux naturels** (ainsi qu'à tous les mélanges entre ces différents silicates).
 - Problème: autres silicates fibreux à morphologie asbestiforme : Erionite, Fluoroedenite, Winchite, Carlosturanite, Balangéroite...
- Connus depuis l'antiquité, longtemps exploités pour leurs propriétés physico-chimiques.
- Liste de 6 minéraux correspond au terme « amiante » tel que défini dans la directive 2009/148/CE du Parlement Européen et du Conseil concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à une exposition à l'amiante pendant le travail → définition réglementaire



Serpentines	
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Amphiboles	
Tremolite	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Actinolite	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Anthophyllite	$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Amosite	$(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Crocidolite	$NaFe_5Si_8O_{22}(OH)_2$



Tremolite amiante
Antigorite fibreuse
(D. Lahondere, BRGM)

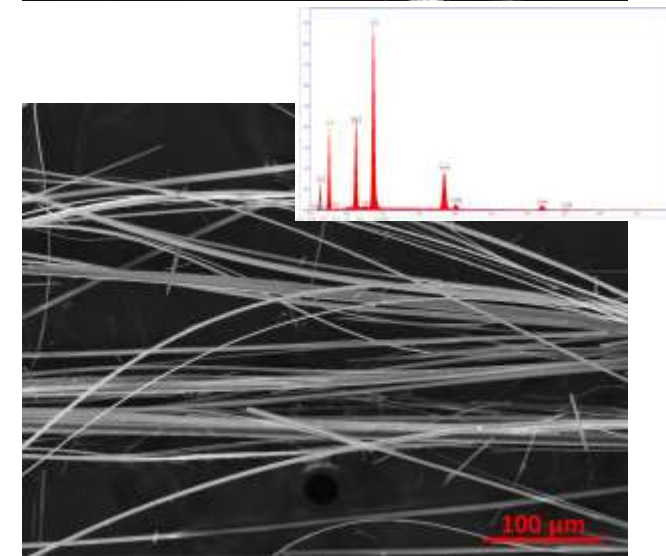
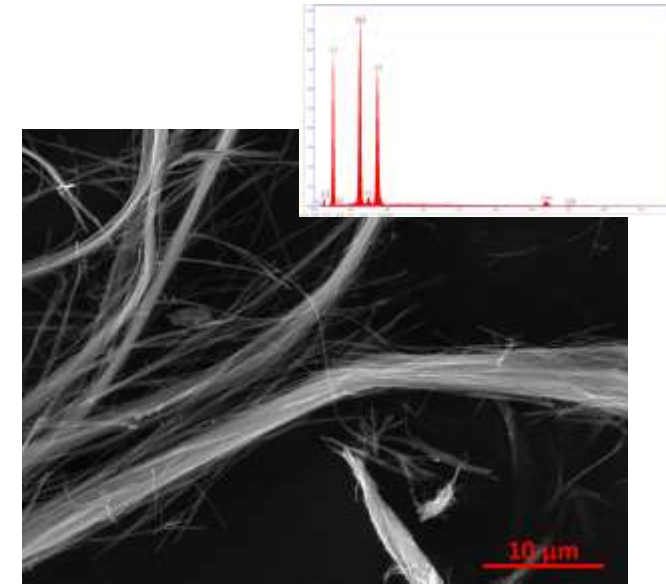
L'amiante environnemental en France

L'amiante vu par le géologue

De nombreuses roches possèdent une composition chimique favorable à la cristallisation de serpentines et/ou d'amphiboles (toutes ces roches sont susceptibles de contenir des formes dérivées fibreuses, parfois asbestiformes, de ces minéraux):

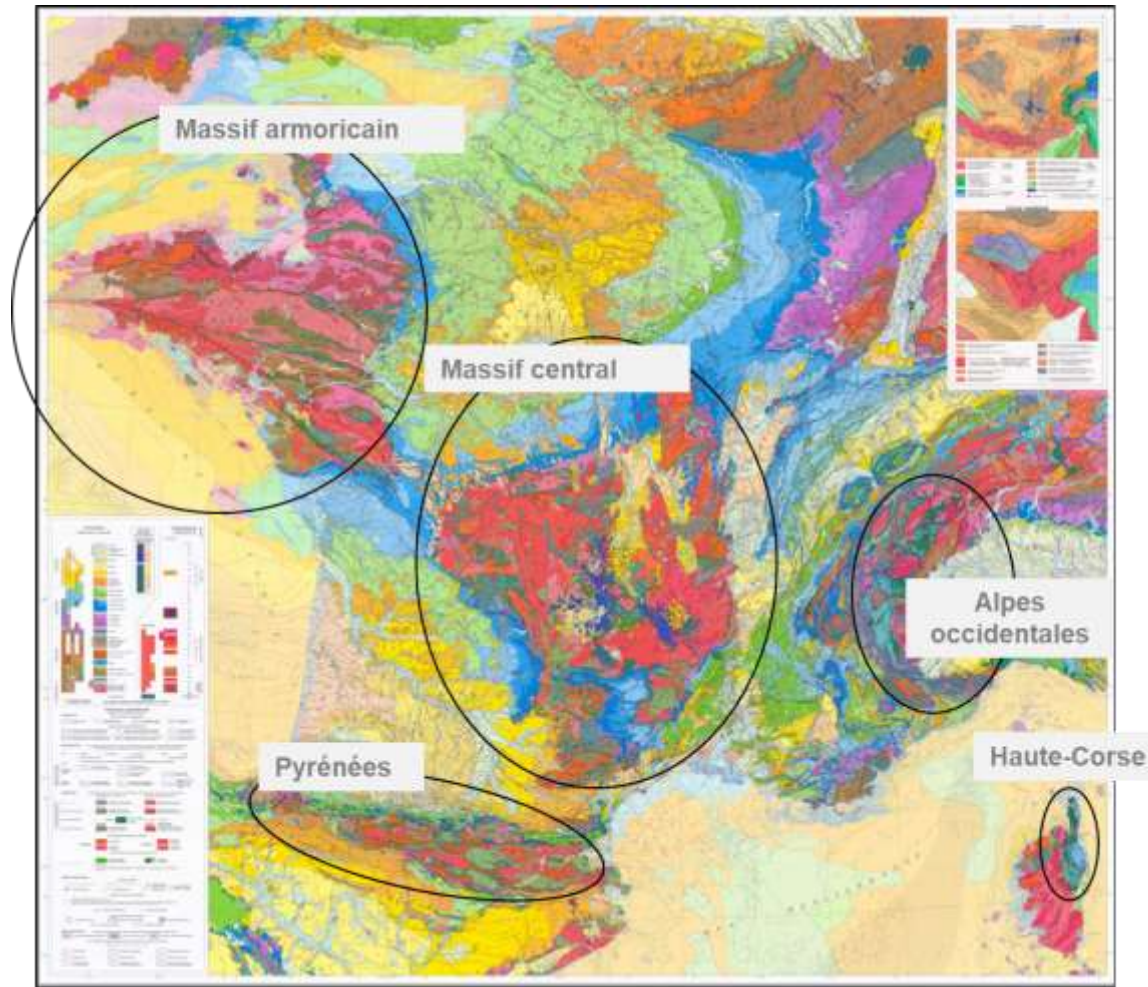
:

- Roches ultrabasiques : péridotites, péridotites ± serpentinisées, serpentinites, (méta)-pyroxénites
- Roches basiques métamorphisées : amphibolites, metabasaltes, métagabbros, métadolérites, prasinites, spilites, etc...
- Certaines roches carbonatées métamorphiques
- Les minéraux asbestiformes présents dans certaines roches peuvent également être rencontrés dans les sols et dans les sédiments dérivés de l'altération et de l'érosion de ces mêmes roches

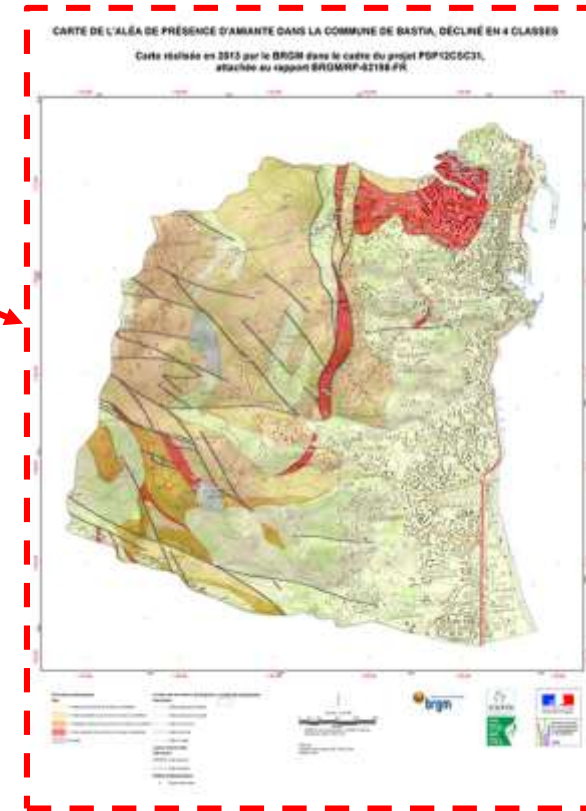
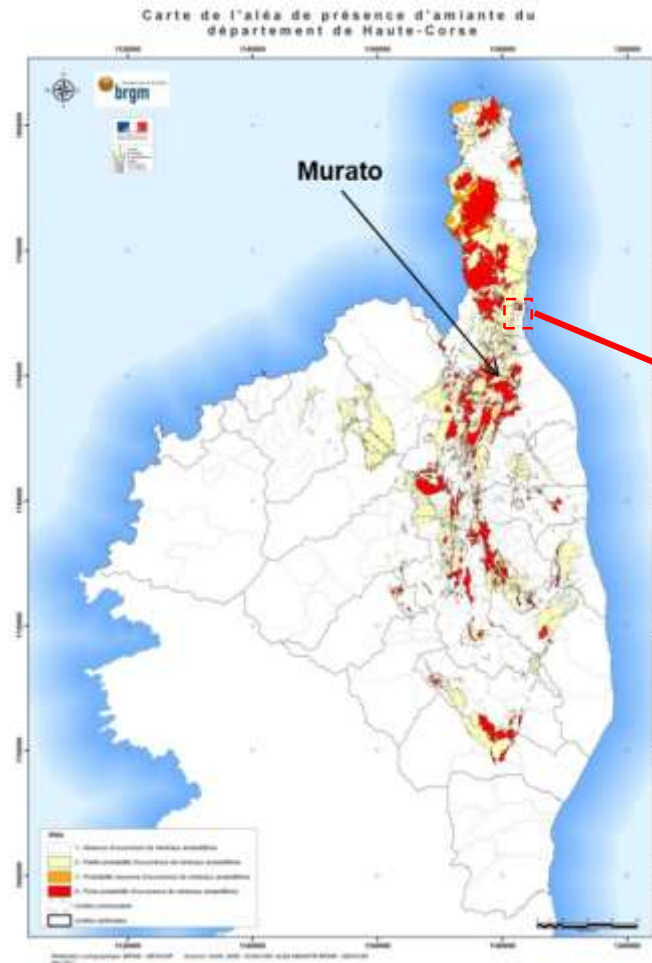


Haut: chrysotile
Bas: Tremolite amiante

L'amiante environnemental en France



Principaux secteurs concernés
(D. Lahondere, BRGM)



L'amiante environnemental en France

Différents risques

- Erosion naturelle dégageant des fibres
- Utilisation des roches locales pour la construction, le remblai...
- Travaux sur la roche (percement de route ou de tunnel, fondations de bâtiment...)
- Matériaux de carrière (granulats, ballasts de chemins de fer, etc...)

Différents problèmes analytiques

- Matériau complexe exclusivement minéral
- Présence possible de phases non amiante de composition similaire à des amiantes
- Différentiation fibre / fragment de clivage

Les normes actuelles sont souvent inadaptées à la caractérisation de ces matériaux



Eglise de Murato
(D. Lahondere, BRGM)

Table 2. - Location and extent of pleural calcifications observed in Murato, according to the 1980 ILO International Classification

Extent	Location					
	Diaphragm		Chest wall		Pericardium/mediastinum	
	Right	Left	Right	Left	Right	Left
1	3	8	12	6	1	3
2	12	13	13	15	6	4
3	0	0	7	7	3	0
Total	15	21	32	28	10	7
%	47	66	100	88	31	22

ILO: International Labour Office.

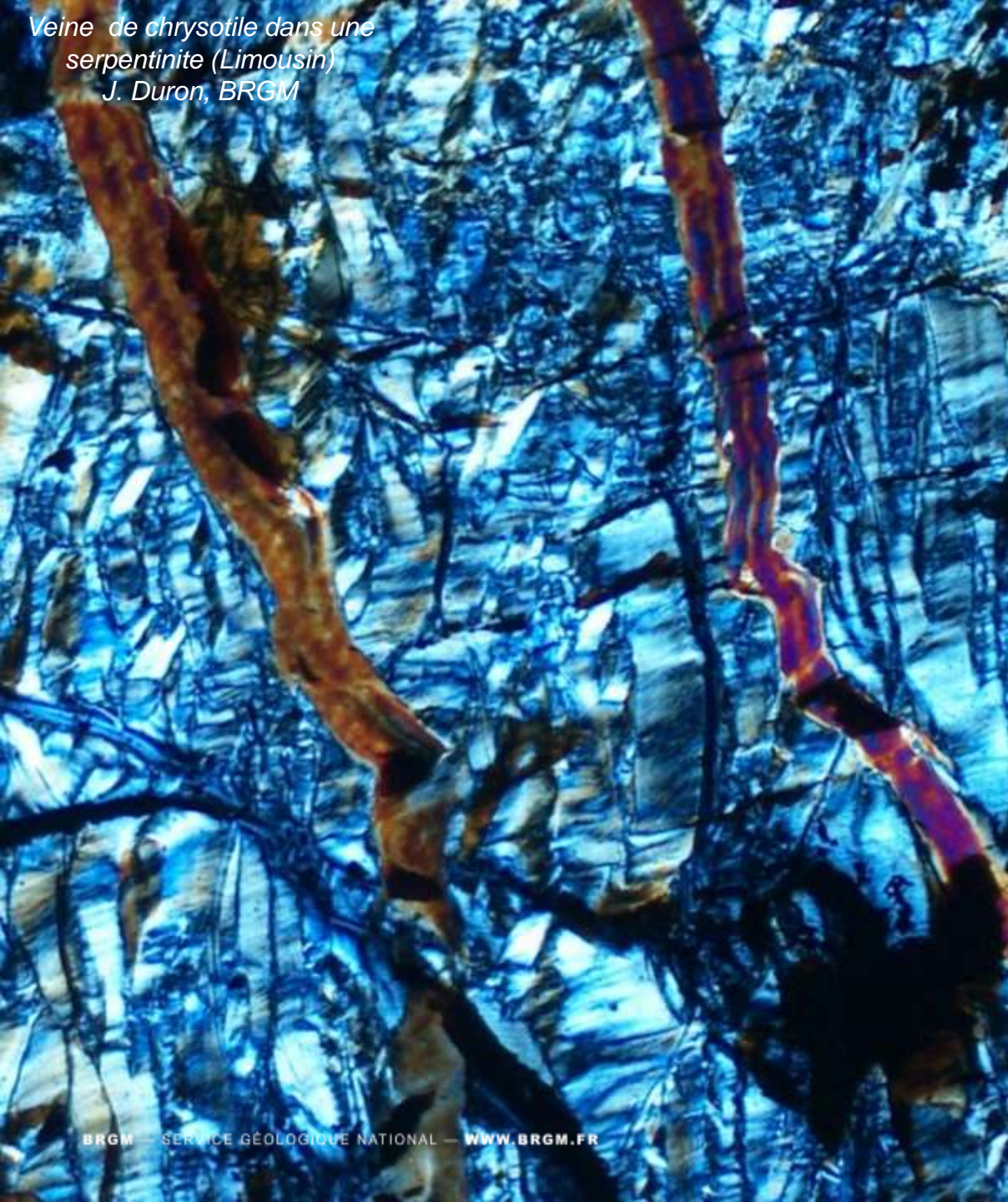
Table 3. - Airborne asbestos pollution as assessed using transmission electron microscopy ($\times 10^3$ g m⁻³)

	Murato				Vezzani				
	I	H	M	L	I	H	M	L	
Chrysotile	0.6	1	0.4	0.3	0.3	-	0.2	0.1	ns
Tremolite	44	34	6	72	1	-	-	0.4	p<0.05*

I: indoors; H, M, L: outdoors at different levels in the village (high, median, low); ns: not significant. *: Murato values versus Vezzani.

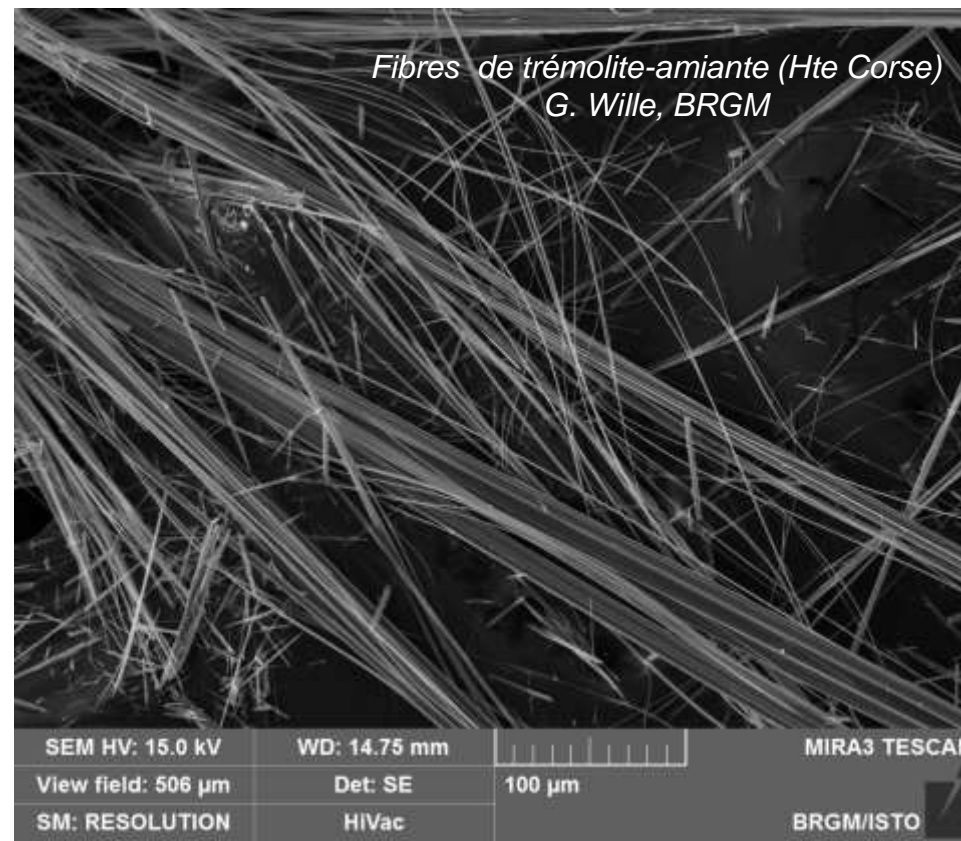
Risque amiante environnementale -
l'exemple de la Haute Corse
F. Rey et al, *Eur. Respir. J.*, (1993), 6, 978-982

Veine de chrysotile dans une serpentinite (Limousin)
J. Duron, BRGM



Coupler le MEB avec le Raman, pourquoi, comment ?

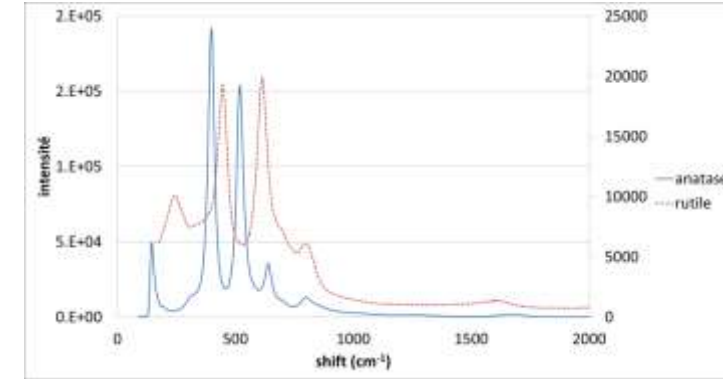
Le MEB peut être équipé d'un accessoire permettant de réaliser des acquisitions Raman dans la chambre, pour obtenir des informations complémentaires.



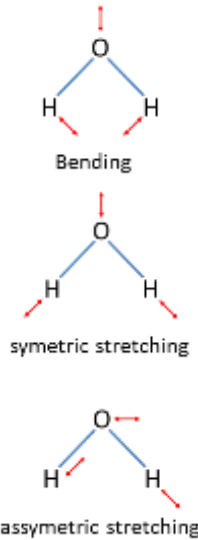
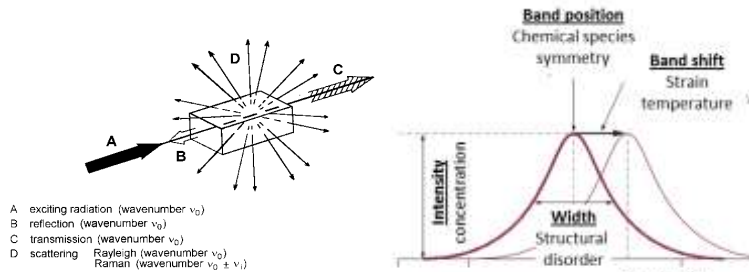
Micro-spectroscopie Raman

Principe

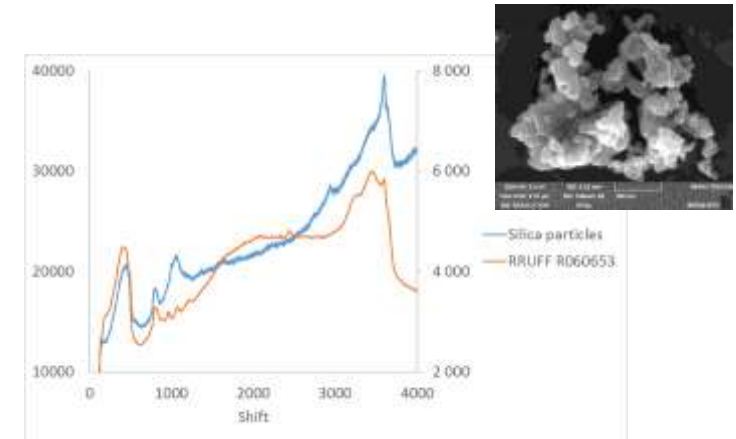
- Analyse spectrale basée sur la diffusion inélastique d'un faisceau laser monochromatique
- Différentes informations structurales
- Type de structure cristalline
- Présence de groupements chimiques (-OH, -CO³, etc ...)
- Degré d'ordre (cristallinité) d'un matériau
- Etc...



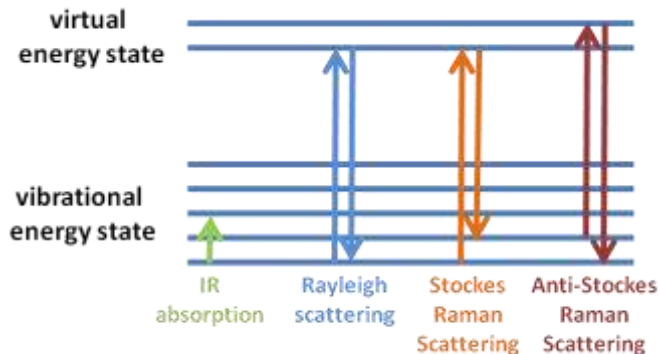
Spectre Raman de TiO₂ rutile (quadratique P) et anatase (quadratique C)



Modes de vibration pour la molécule H₂O



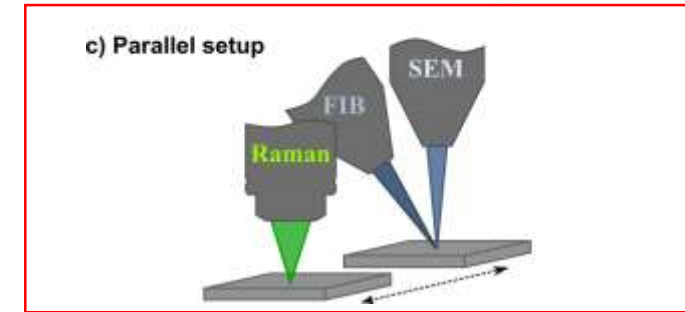
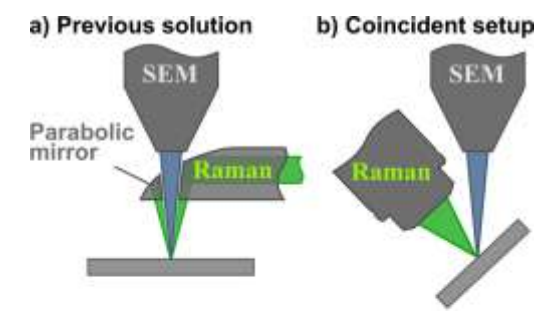
Spectre Raman de nanoparticules de SiO₂ comparé au spectre Raman de l'opale (RUFF database - <http://rruff.info/>)



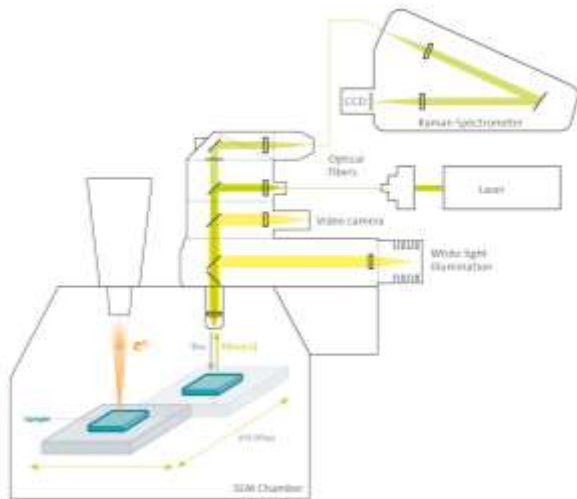
Imagerie Raman confocale dans le MEB

Couplage MEB-Raman

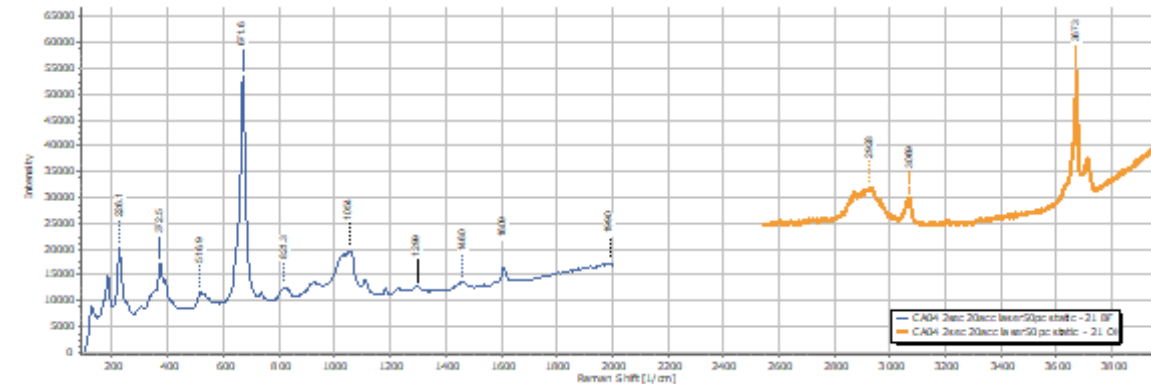
- Montage parallèle
 - Résolution: 360 nm @ $\lambda = 532$ nm
 - Analyse spectrale: similaire à un μ -Raman conventionnel
 - Imagerie: similaire à un μ -Raman conventionnel (250 x 250 μ m)
 - Possibilité d'acquisition 3D



Différents types de couplage MEB-Raman
a) coaxial b) coïncidence c) parallèle



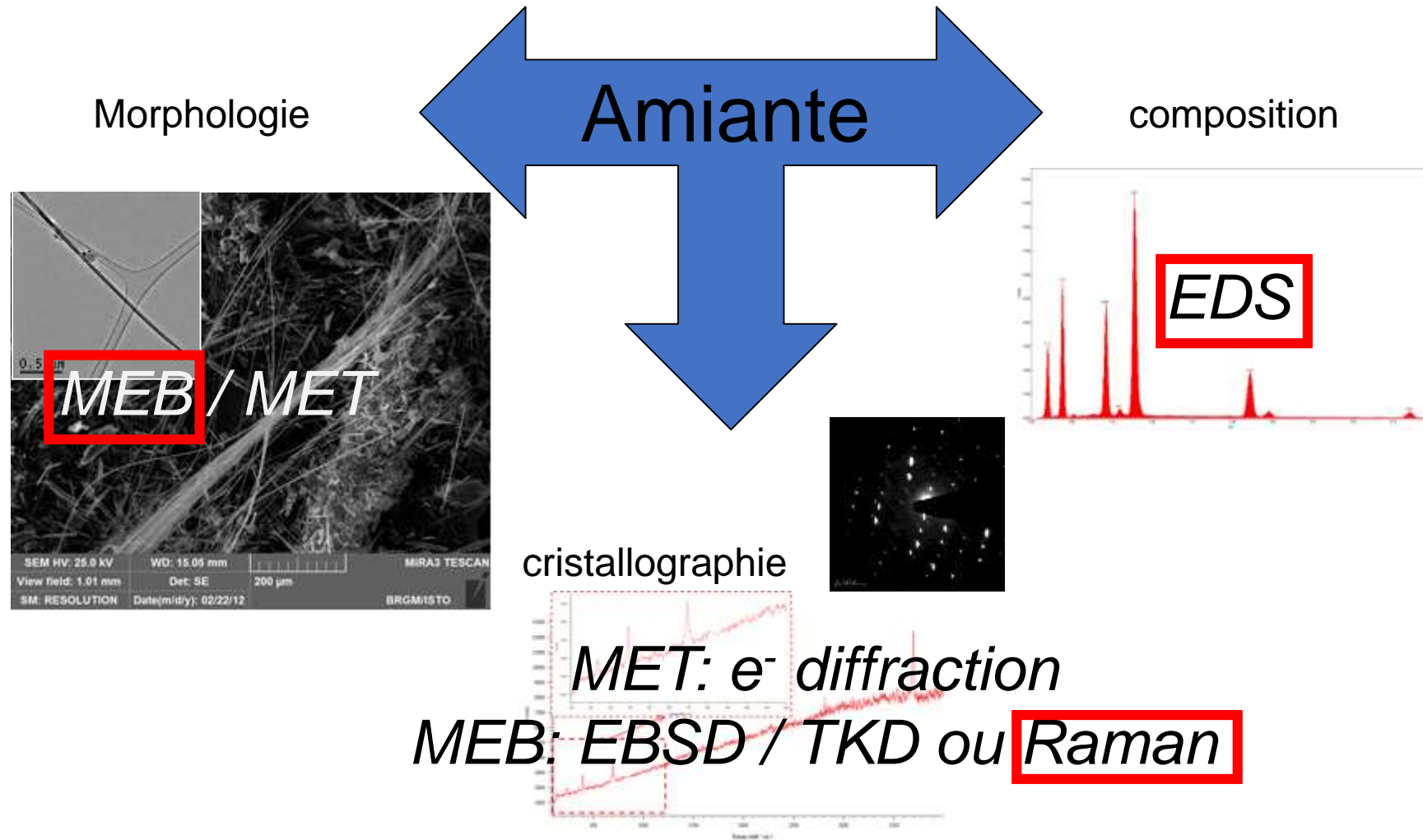
Montage WITec RISE sur
Tescan MIRA



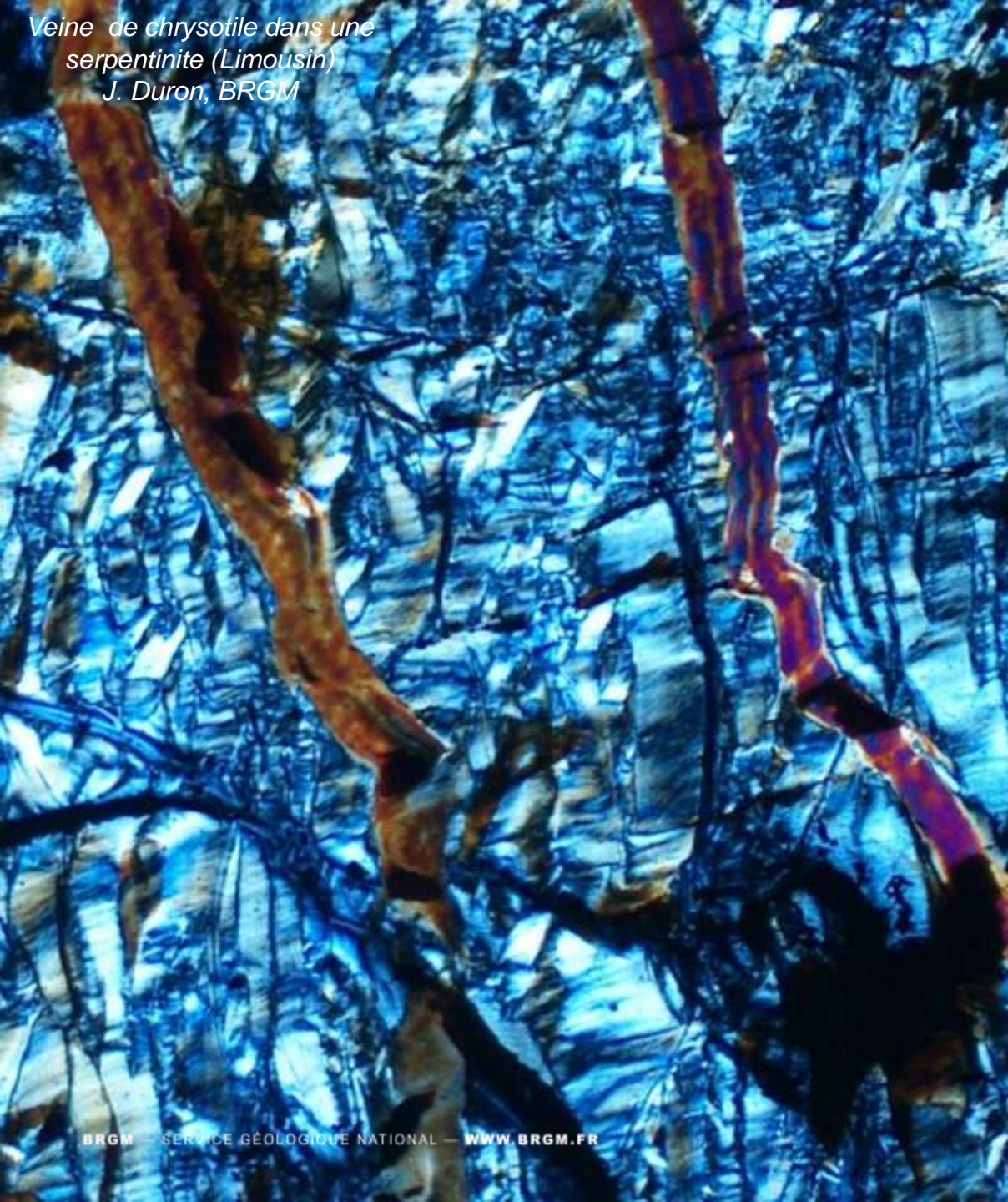
Spectre Raman d'une amphibole
(actinolite)

Principe du microscope Raman confocal
WITec RISE

Amiante et couplage MEB-Raman

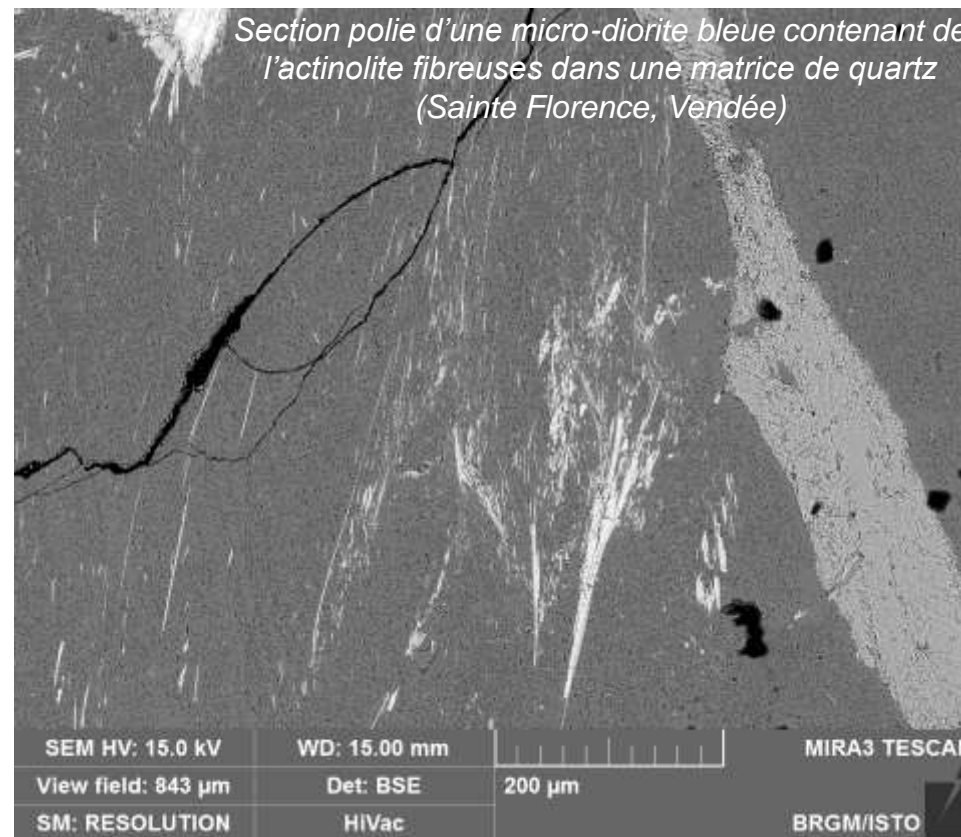


L'amiante est un bon exemple de complémentarité
MEB - Raman



MEB et imagerie Raman pour l'amiante environnemental¹

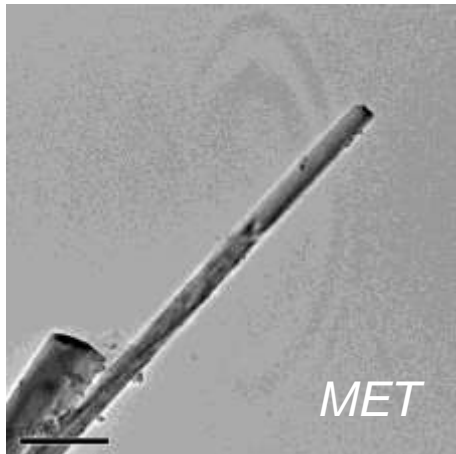
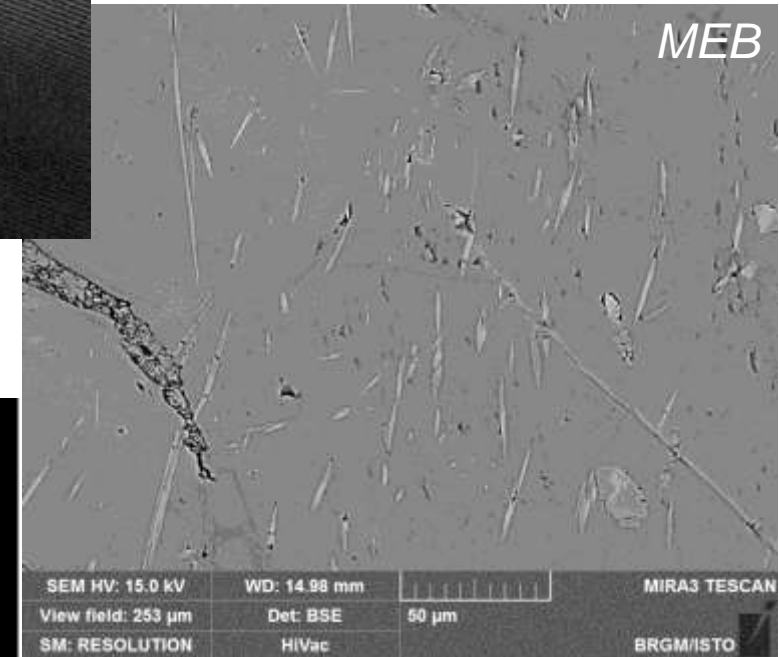
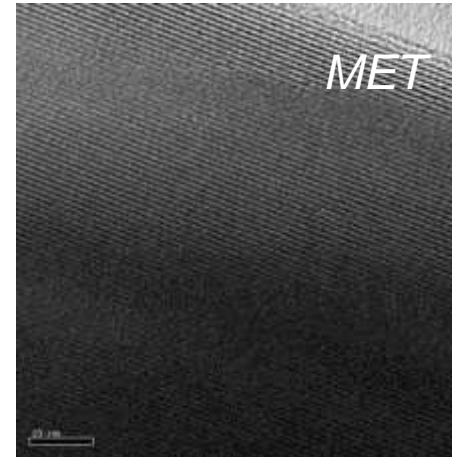
Dans l'environnement naturel, les amphiboles amiante peuvent se présenter sous forme d'occurrences fibreuses mais également sous forme de cristaux plus ou moins massifs inclus dans une matrice minérale.



L'amiante environnemental

Fibres d'amphiboles dans une matrice minérale

- Analyse in-situ sans préparation d'échantillon
 - Eliminer le risque de formation de fragments de clivages
 - Identifier le minéral
 - Déterminer son caractère asbestiforme
- Distribution des fibres dans la roche
 - Analyse 3D

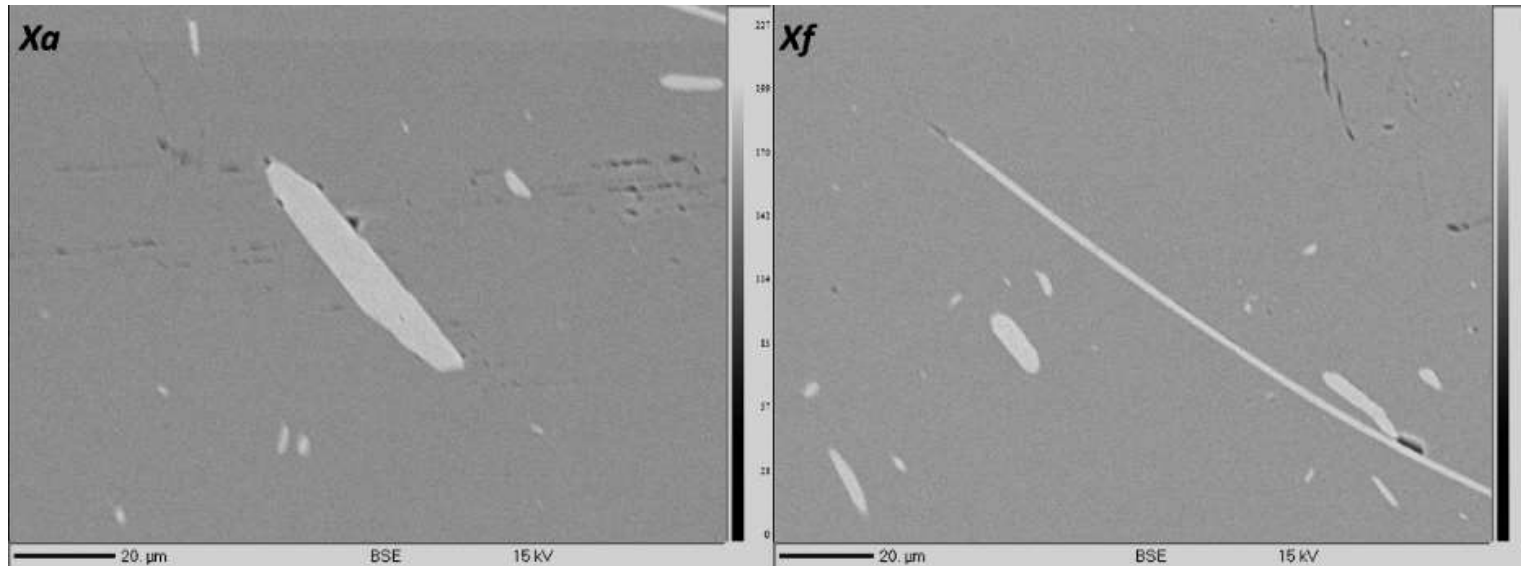


Identification du minéral

MEB / Microsonde électronique

- Identification pour les fibres larges ($> 3 \mu\text{m}$)
- Difficile voire impossible pour les fibres fines ($< 3 \mu\text{m}$)

⇒ Pour les fibres fines, une autre technique est nécessaire pour identifier le minéral



Analyse EPMA de fibres d'actinolite dans une matrice d'albite

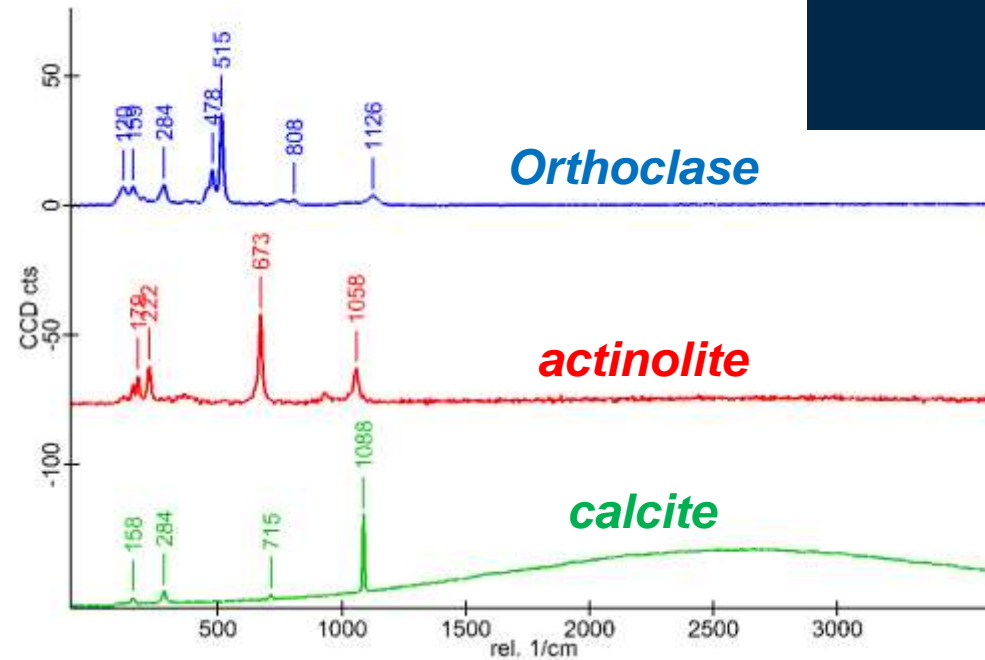
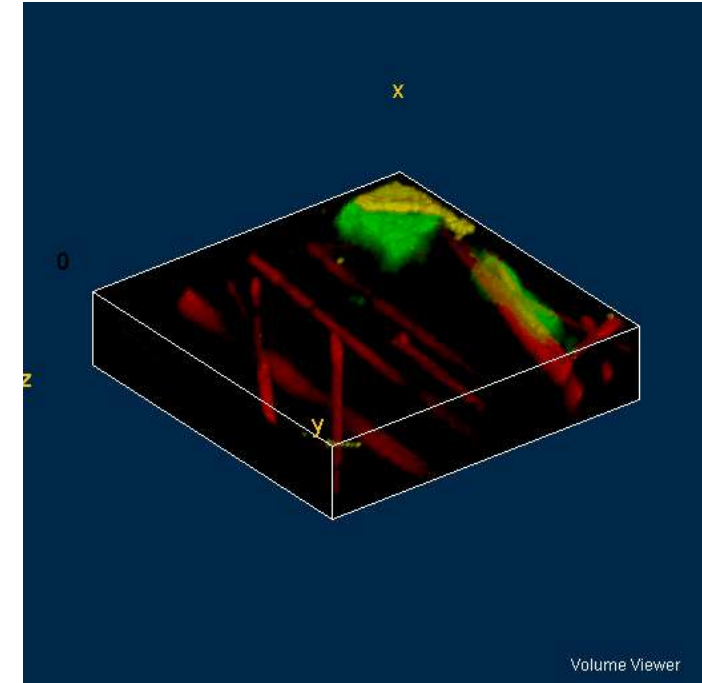
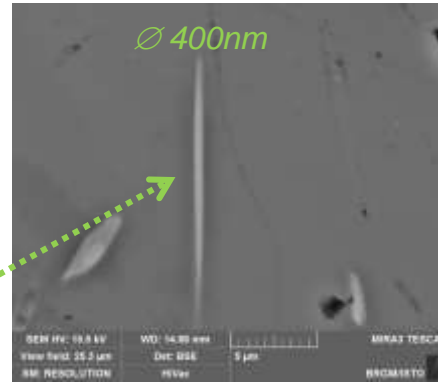
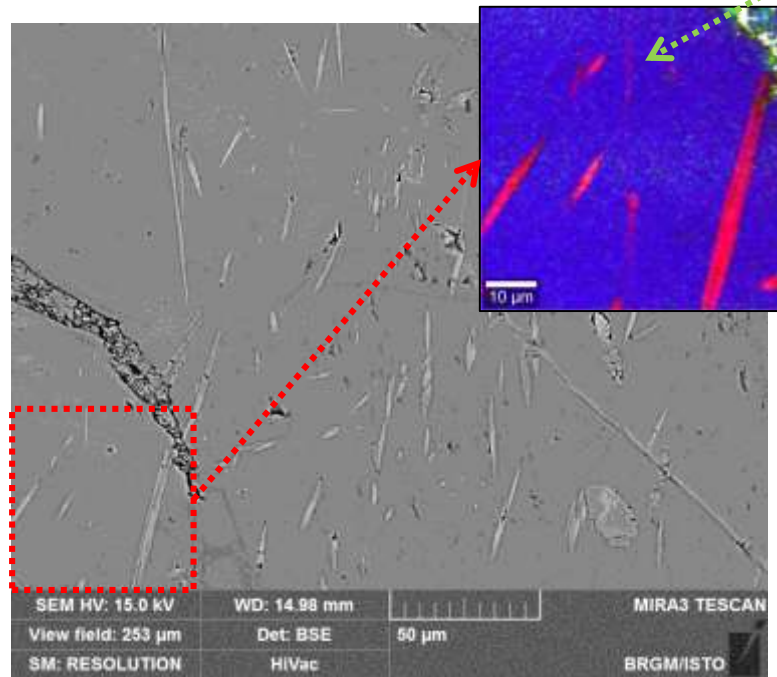
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Xa	52.343	0.048	2.691	0.000	17.652	0.738	12.642	11.334	0.291	0.007	97.747
Xf	54.258	0.000	6.863	0.000	15.198	0.481	10.966	10.814	1.661	0.066	100.308
matrix	60.115	0.000	25.032	0.009	0.164	0.000	0.000	6.246	8.195	0.087	99.849

→ « contribution » de la matrice

L'amiante environnemental – caractérisation *in situ*

Analyse MEB-Raman 2D / 3D

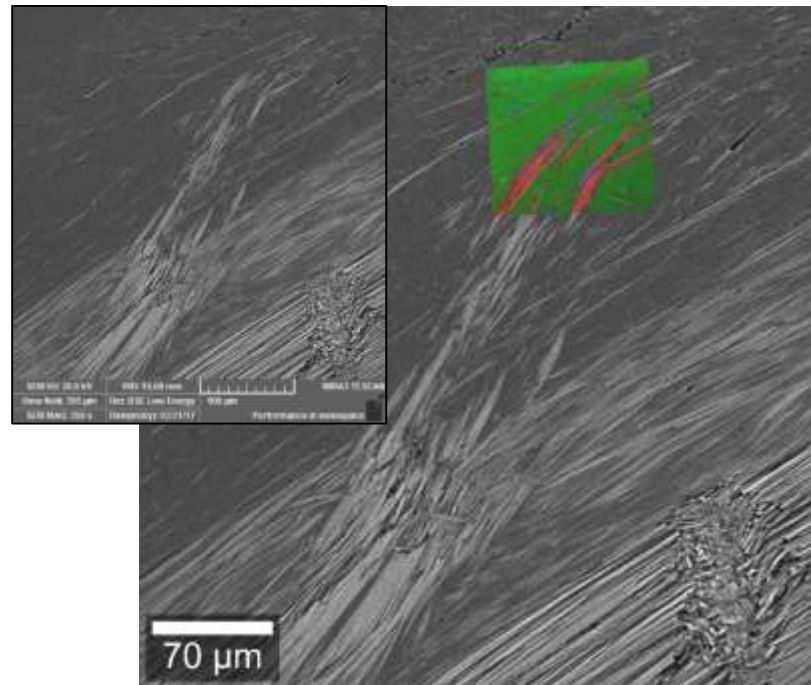
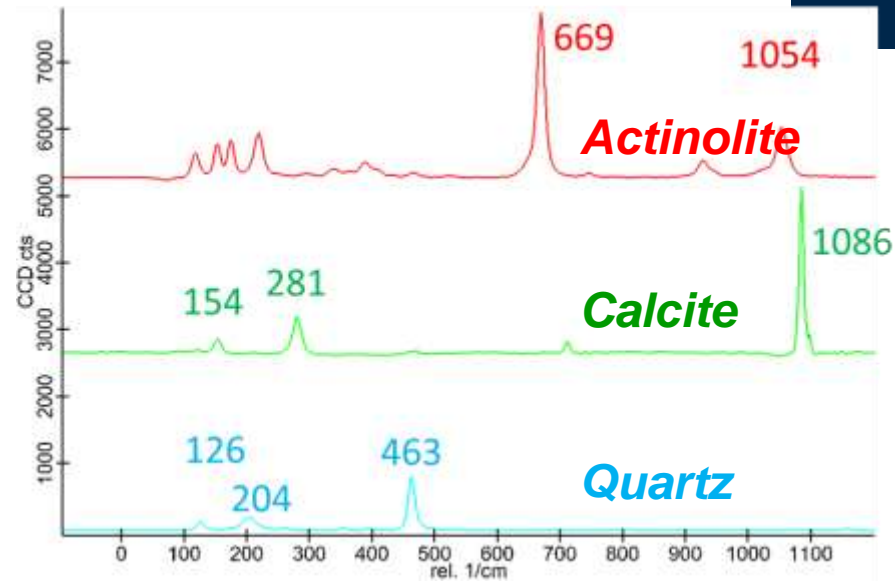
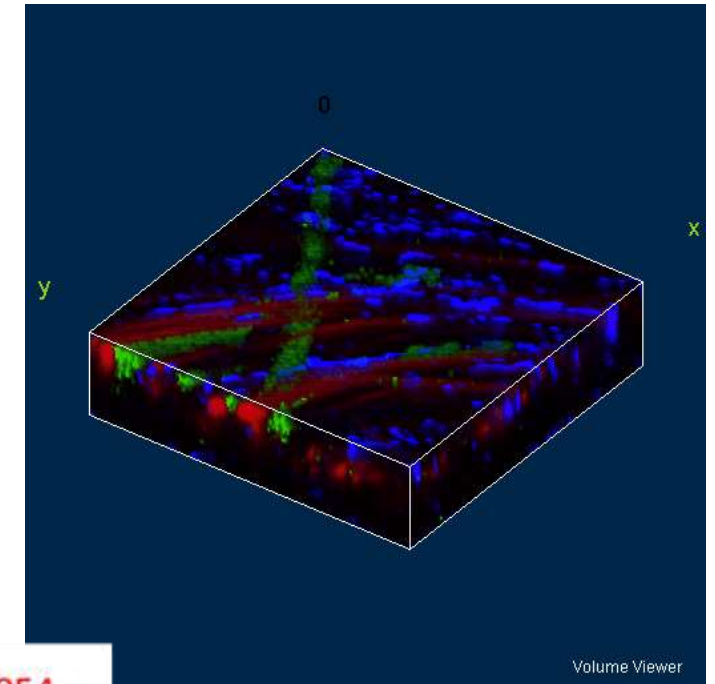
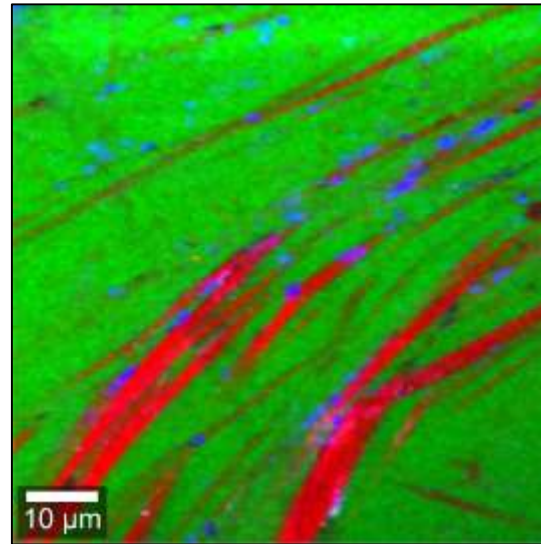
- 2D: identification de fibres d'actinolite jusqu'à un diamètre inférieur à 400 nm dans une matrice d'orthose
- 3D: morphologie fibreuse et distribution en volume des fibres d'actinolite



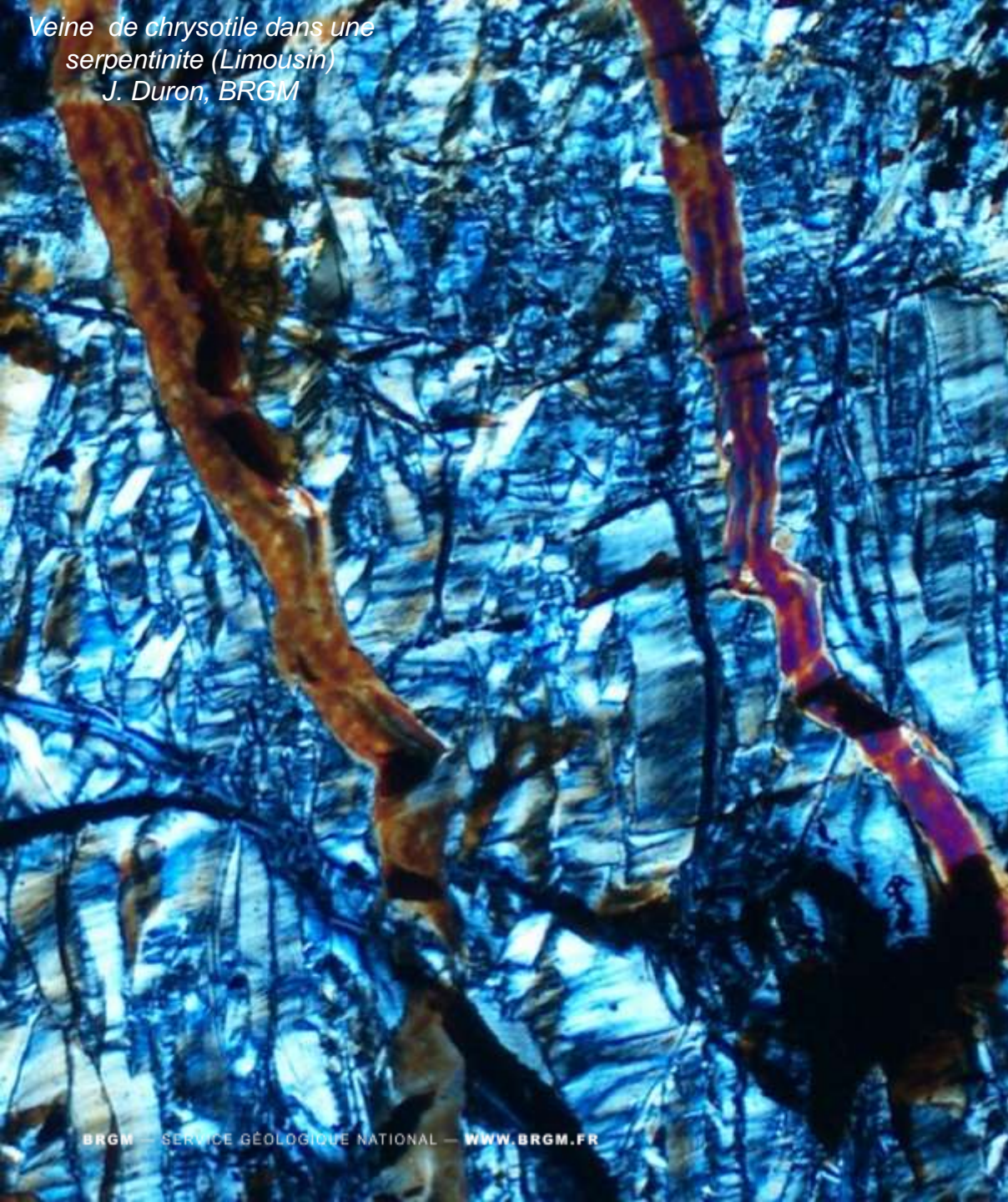
L'amiante environnemental – caractérisation *in situ*

Analyse MEB-Raman 2D / 3D

- 2D: identification de fibres d'actinolite jusqu'à un diamètre inférieur à 400 nm dans une matrice de quartz et calcite
- 3D: morphologie fibreuse et distribution en volume des fibres d'actinolite

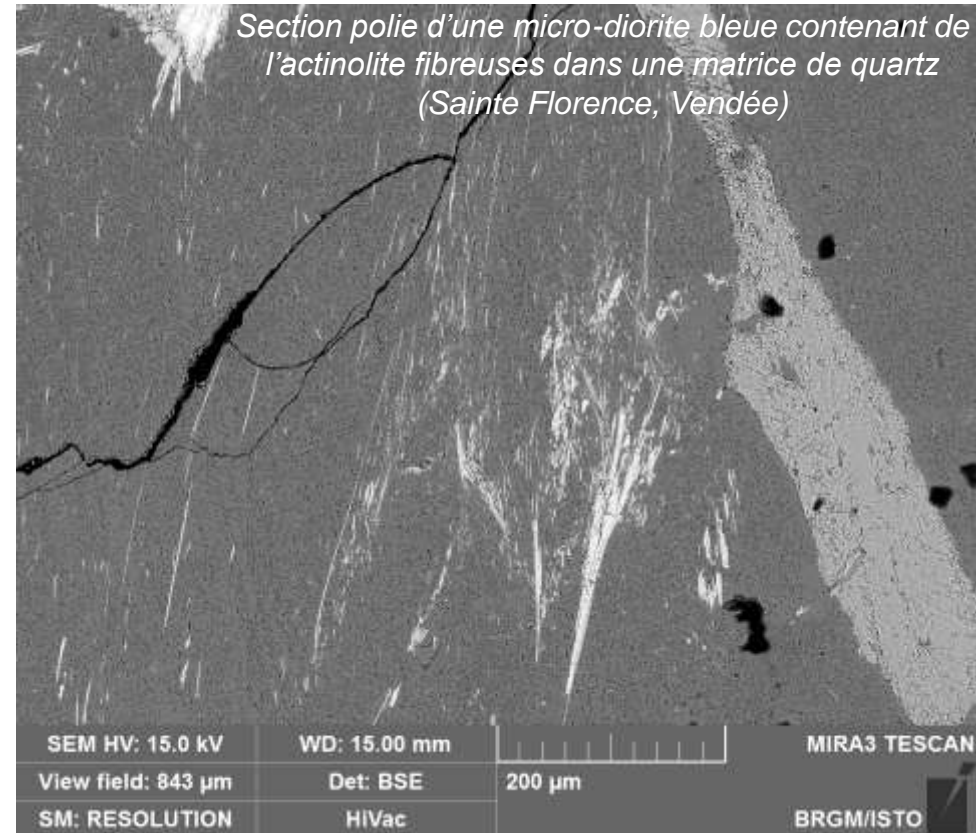


Veine de chrysotile dans une
serpentinite (Limousin)
J. Duron, BRGM

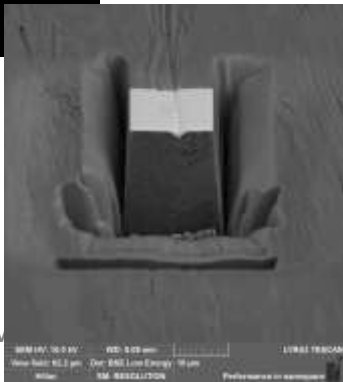
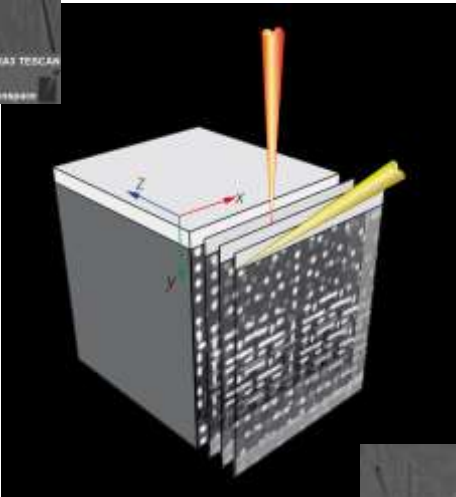
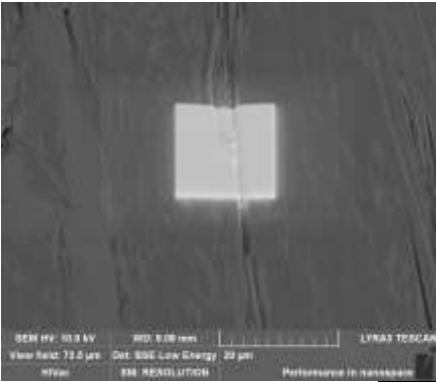


Complémentarité MEB-Raman et MEB-FIB pour l'amiante environnemental

Lorsque les fibres sont très fines (< 400 nm), le 3D Raman ne suffit pas, le MEB-FIB peut être un prolongement « 3D haute résolution »



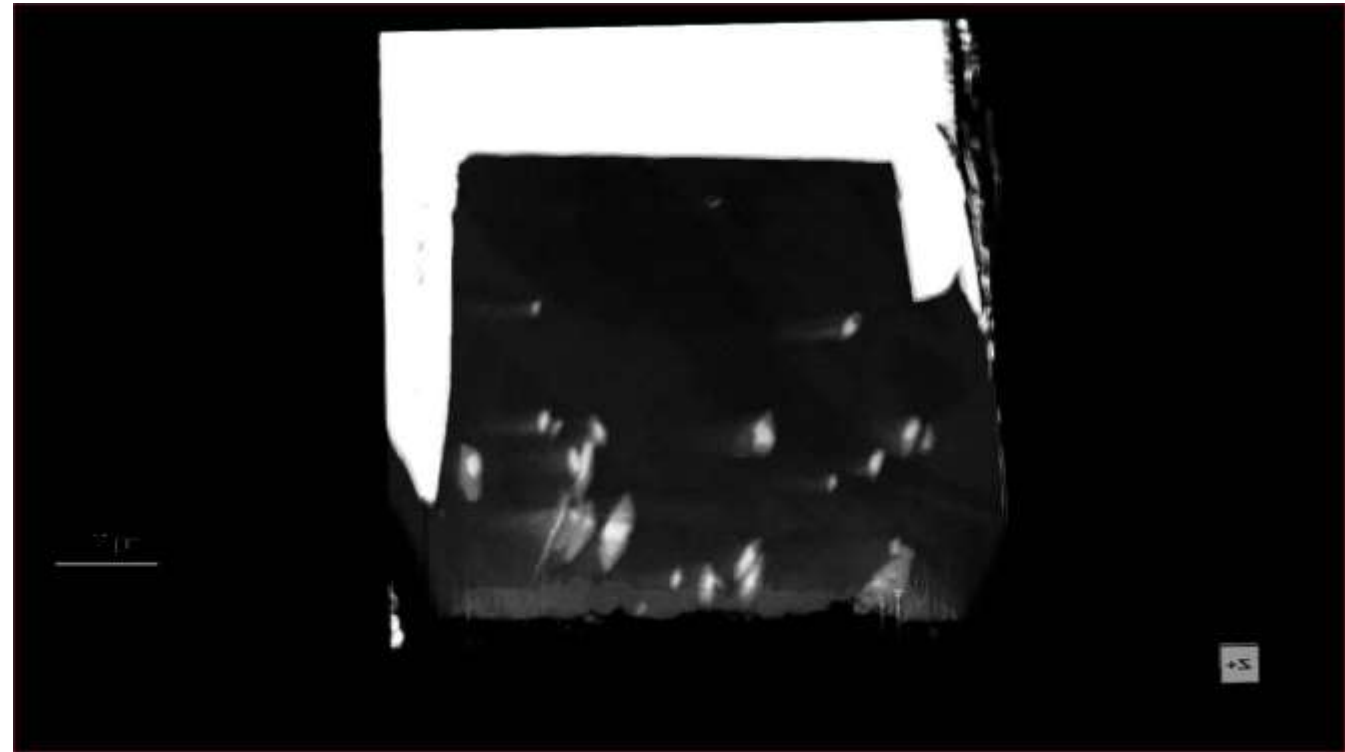
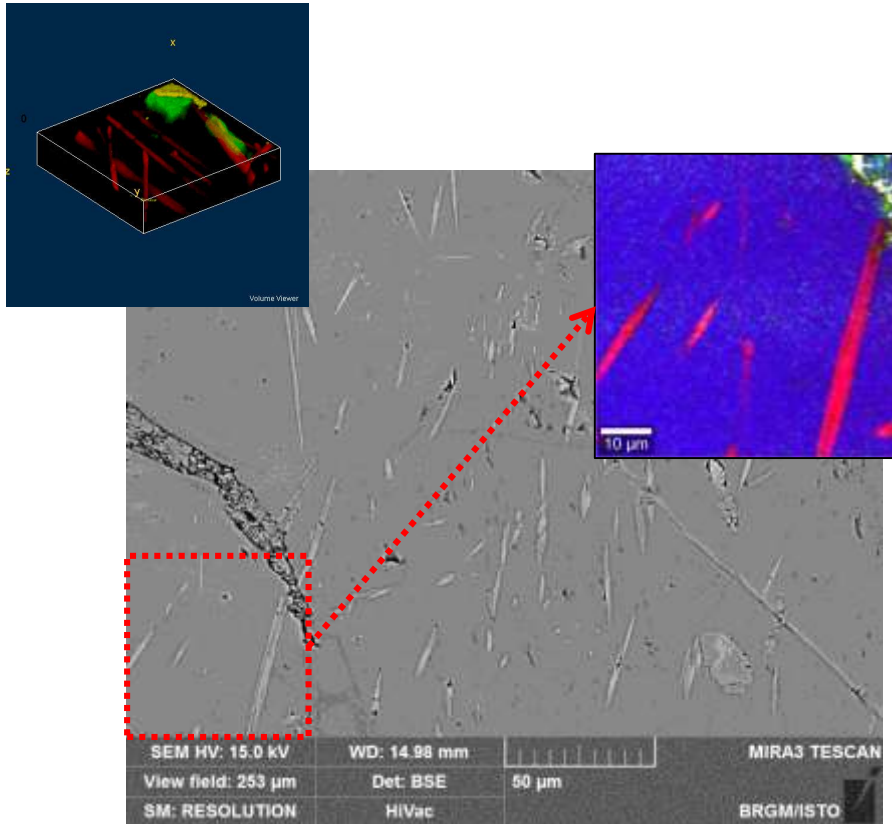
3D FIB dans le MEB



L'amiante environnemental – caractérisation *in situ*

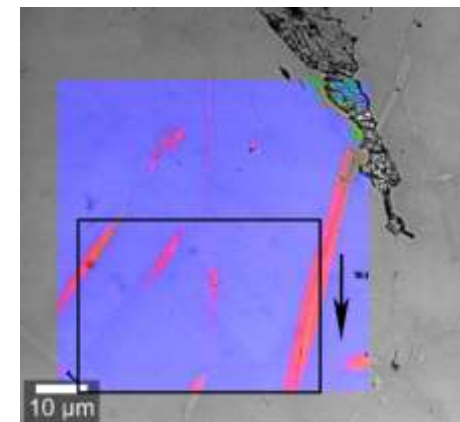
Fibres < 400 nm → Analyse MEB-FIB 3D

- 3D: morphologie fibreuse et distribution en volume des fibres d'actinolite jusqu'à 100 nm (voire mieux)



Conditions FIB
 Dépôt de platine 20 nm
 Gravure 20 nA
 Polishing et slicing 2 nA

FIB 3D
 563 slices / Voxel 60 µm
 Width: 785 px (47.10 µm)
 Height: 799 px (47.94 µm)
 Depth: 563 px (33.78 µm)



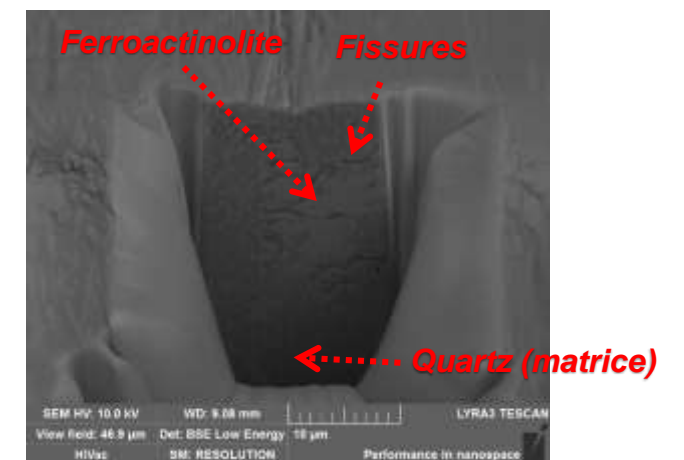
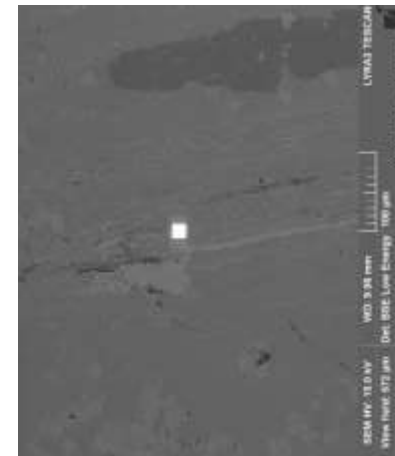
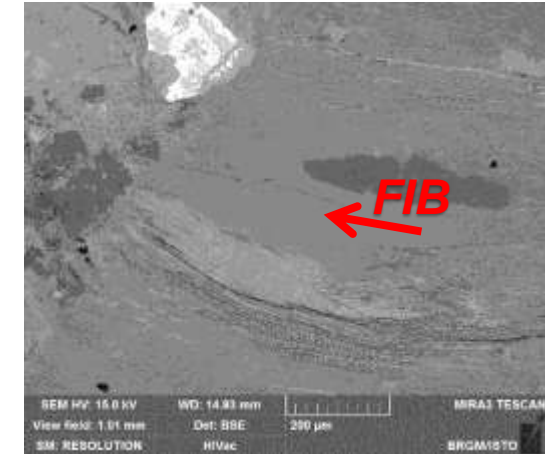
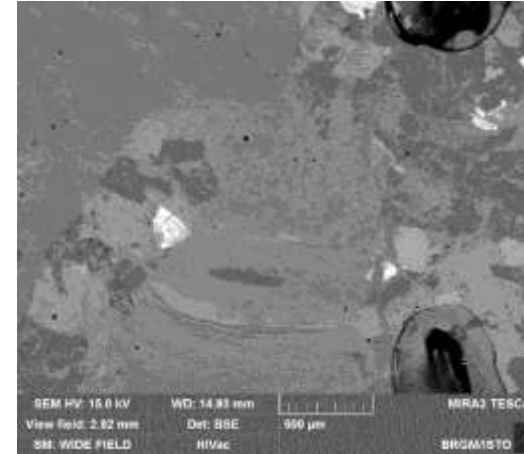
Volume
 76274 µm³

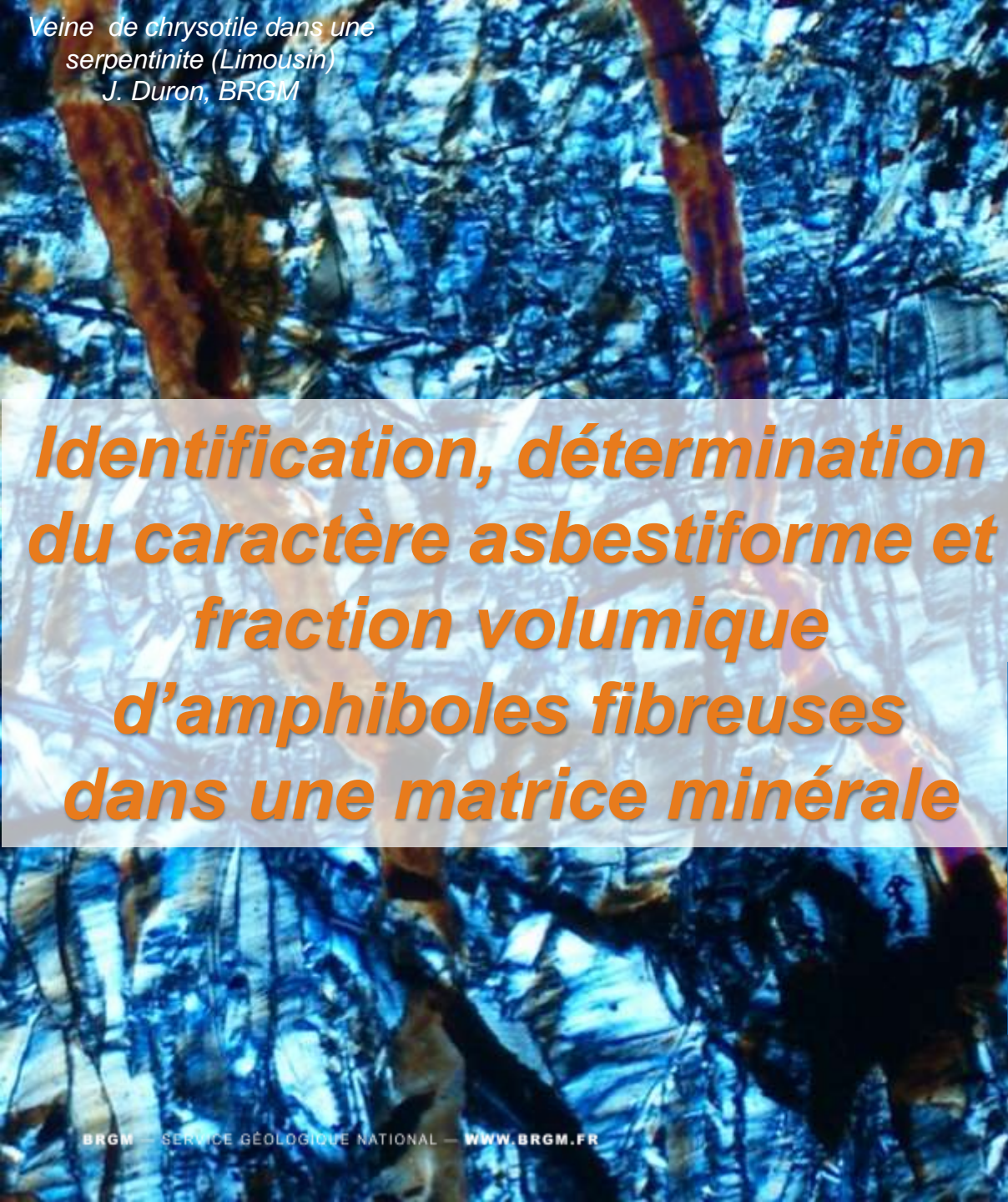
Fibres
 1464,40 µm³ soit 1.94 % du volume

L'amiante environnemental – caractérisation *in situ*

Faisceau de fibres de ferro-actinolite - MEB-FIB 3D

- Morphologie fibreuse
- Organisation en fibres parallèles = faisceau de fibres





**Identification, détermination
du caractère asbestiforme et
fraction volumique
d'amphiboles fibreuses
dans une matrice minérale**

Conclusion

L'amiante dans l'environnement naturel – diagnostic in-situ

MEB couplé à l'imagerie Raman confocale

- 2D: Identification des fibres minérales (> 400 nm)
- 3D: Morphologie des fibres / faisceaux (ratio d'aspect) et
- 3D: Distribution des fibres dans le volume

MEB couplé au FIB

- Localisation / dimensions des fibres amphibole amiante (> 100 nm)
- 3D: Morphologie des fibres / faisceaux (ratio d'aspect)
- 3D: Distribution des fibres dans le volume

MEB + imagerie Raman confocale + FIB

- Description mineralogique et morphologique des fibres minérales (> 100nm) dispersées dans une matrice minérale → **caractère asbestiforme**
- + RISE 3D: utile pour la localisation de zones d'intérêt préalablement au MEB-FIB pour la preparation de lames TEM

Merci pour votre attention

Questions ?

