

Étude de cas

AMIANTE : PRÉSENCE DE FIBRES D'ANTHOPHYLLITE DANS DES PAPIERS D'ARCHIVES (ANNEXE)

Ce complément à l'étude de cas « Amiante : présence de fibres d'anthophyllite dans des papiers d'archives » présente un ensemble de recherches menées pour déterminer l'origine possible des fibres d'anthophyllite – amiante (A-A) identifiées lors de cette étude.

ANITA ROMERO-HARIOT
INRS,
département
Expertise
et conseil
technique

CÉLINE EYPERT-BLAISON
INRS,
département
Métrologie
des polluants

LAURENT MARTINON
Ville de Paris,
Laboratoire
amiante,
fibres et
particules
(LAFP)

Recherches bibliographiques et historiques menées pour identifier l'origine possible de l'anthophyllite – amiante (A-A) dans les papiers

Gisements d'anthophyllite – amiante (A-A) dans le monde et en Europe

Plusieurs centaines de sites d'anthophyllite dans le monde ont été référencés¹ (Cf. *Tableau 1*).

À l'échelle mondiale, l'exploitation minière et l'utilisation d'anthophyllite ont été limitées. On estime que son utilisation a représenté environ 0,25 % du total de l'utilisation de l'amiante de 1900 à 2003 [1]. L'anthophyllite – amiante (noté A-A; CAS n° 77536-67-5) est une des variétés d'amiante industriel réglementées au niveau européen² et en France. Si cette variété n'a pas ou peu été exploitée en France, elle a pu l'être en Finlande, ce pays ayant extrait ces fibres sur son territoire dans deux mines (Paakkila et Majalsalmi) [2]. D'après Huuskonen *et al.* [3], la Finlande était le principal producteur mondial d'anthophyllite entre 1918 et 1975. La quantité totale extraite durant cette période a été de 350 000 tonnes, dont 230 000 t ont été exportées. D'après M.J. Lehtinen [4], 586 000 t d'A-A ont été extraites de Paakkila entre 1904 et 1975. Toutefois, l'exploitation de ces mines par la société Suomen Mineraali n'est documentée qu'à partir de 1917, période postérieure à l'A-A détectée dans les séries analysées (1899, 1900 et 1901). Des recherches complémentaires seraient nécessaires pour savoir si la France importait de Finlande du papier, de la pâte à papier ou du bois ayant servi à fabriquer du papier, susceptibles de contenir des fibres d'A-A.

Par ailleurs, des charges minérales de kaolin peuvent entrer dans la fabrication de la pâte à papier. Les gisements industriels de kaolin les plus connus pour la céramique et le papier, où la présence d'anthophyllite est documentée par

Bowles [2], se trouvent en France, en Angleterre, Saxe, Bohême, Chine et États-Unis (dont l'État de Géorgie). La contamination des gisements avec de l'A-A apparaît comme une possibilité. De plus, comme cela a été étudié pour la mine de Libby (Montana, États-Unis), la contamination par des fibres d'amiante (amphiboles) peut concerner les arbres utilisés pour la fabrication du papier, à proximité de mines d'extraction d'amiante ou de carrières de talc contaminées par de l'anthophyllite. La présence de fibres d'amiante dans l'écorce des arbres est bien documentée (et entraîne des expositions pour les travailleurs du bois et la population qui se chauffe avec ce bois). Ainsi, d'après Webber *et al.* [5], l'analyse par Meta d'échantillons d'écorces a conclu à des concentrations substantielles de fibres amphiboles allant de 14 à 260 millions de fibres par cm². Les arbres utilisés pour la fabrication de la pâte à papier et ayant poussé à proximité de mines d'A-A peuvent donc servir de réservoirs pour ces fibres, et il existe un potentiel continu d'exposition pour ceux qui récoltent et exploitent du bois contaminé.

D'autre part, de nombreux échanges commerciaux dans le domaine du papier ayant eu lieu entre la France et l'Italie, une recherche particulière sur les sources d'anthophyllite en Italie a été réalisée avec la base de données Mindat¹. Elle a permis d'identifier plusieurs sources potentielles d'anthophyllite, dont la province de Sondrio (Cf. *Figure 1*).

Le *Moniteur de la papeterie française* [6] indiquait en 1886 que l'extraction et le travail de l'amiante en Italie avaient pris « depuis peu les proportions d'une industrie ». Soumises à plusieurs étapes de séparation (battage manuel ou mécanisé avec des marteaux en bois, peignage pour séparer les fibres longues), les fibres les plus longues sont utilisées dans l'industrie du textile et des cordes, et « les déchets les plus menus sont employés pour la fabrication

LOCALISATIONS	
Continent	Pays
Antarctique	–
Europe	Allemagne, Autriche, Bulgarie, Espagne, Finlande, France, Hongrie, Italie, Norvège, Pologne, République Tchèque, Roumanie, Royaume Uni, Russie, Slovaquie, Suède, Suisse, Ukraine
Amérique du Nord	Canada, Groenland, États-Unis
Amérique du Sud	Argentine, Bolivie, Colombie, Brésil
Océanie	Australie, Nouvelle Zélande
Afrique	Afrique du Sud, Burkina Faso, Egypte, Ethiopie, Zambie, Zimbabwe

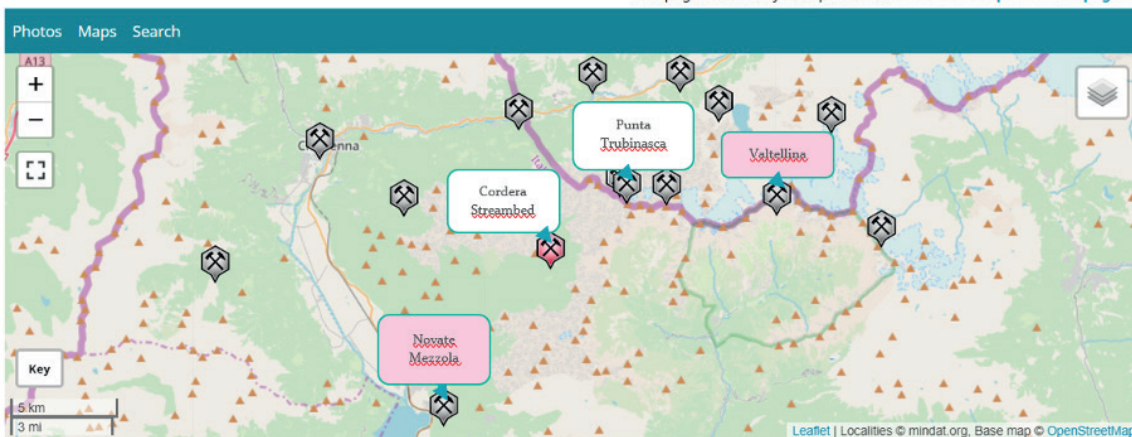
↑ **TABLEAU 1** Localisation des sites d'anthophyllite dans le monde
 (Source : Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective - Les particules minérales allongées - Identification des sources d'émission et proposition de protocoles de caractérisation et de mesures - 2017 - Extrait).

du papier et des cartons, en les traitant comme les chiffons dans les procédés ordinaires (de papeterie) ». Parmi la liste des usages, celui du « papier au moyen duquel, en écrivant avec une encre spéciale, les documents importants [sont rendus] indestructibles par le feu ou l'humidité [...] » est répertorié. Les papiers des Archives de Paris ne relèvent pas de cette catégorie de documents (voir plus loin). Cet article nous renseigne néanmoins sur la géologie du sol des sites italiens d'où sont extraites les fibres, ainsi que sur la qualité de celles utilisées dans la fabrication du papier : les « déchets » a priori constitués majoritairement des fibres les plus courtes. Il décrit la couleur « blanc jaunâtre » de la fibre italienne, qui tend à indiquer que l'amiante utilisé n'est pas du chrysotile, car le « minéral du Canada (mine de chrysotile) a la fibre plus blanche, plus légère et plus fine que le produit italien. » L'Italie a été un pays très actif dans la production de trémolite – amiante dans la région de Turin entre 1865 et 1905 et dans celle de Sondrio [2]. De plus, le site mindat.org rapporte la présence d'anthophyllite dans la province de Sondrio sur plusieurs sites distants de moins de 11 km du gisement de la Valteline (Valtellina), comme les sites naturels de Punta Trubinasca

(7 km) et de Codera (10,8 km). Le site de Novate Mezzola, exploité comme carrière, où la présence d'anthophyllite est bien identifiée, se situe quant à lui à 8,8 km au sud-ouest du site naturel de Codera (Cf. Figure 1). La vallée de Codera relie les sites naturels et carrière de Novate Mezzola contenant de l'anthophyllite, et se situe à proximité des sites d'exploitation de la Valteline plus à l'est, parmi les plus exploités à partir de la fin du XIX^e siècle pour son amiante. L'amiante d'Italie était alors largement exporté vers la France. Par ailleurs, parmi les gisements remarquables d'anthophyllite en Italie, le site Wikipedia rapporte la vallée de Passiria, dans la province de Bolzano (région de Trentino-Alto Adige [7]). Le gisement italien de Hochwart, Vedretta-Alta (dans la même région du Trentin-Haut Adige), est également cité dans un ouvrage spécialisé [8]. Les experts de l'Institut national d'assurance contre les accidents sur le travail en Italie (Inail), interrogés par l'INRS sur l'utilisation de l'A-A, indiquent que cette variété d'amiante n'a pas été exploitée intentionnellement en Italie. In fine, l'ensemble des documents consultés n'a pas permis à ce stade de déterminer de manière

Codera streambed, Codera Valley, Novate Mezzola, Valchiavenna, Sondrio Province, Lombardy, Italy ⓘ

This page is currently not sponsored. [Click here to sponsor this page.](#)



← **FIGURE 1** Identification de sites italiens d'anthophyllite à proximité d'un des sites de la Valteline et de la carrière de Novate Mezzola. Source : mindat.org



FIGURE 2 →
Extrait du
Moniteur de la papeterie française (15 août 1887) – Procédés de fabrication de papier à base d'amianté (Moniteur des produits chimiques) [13, p. 57].
Source :
gallica.bnf.fr/Bnf

On prend 80 parties d'amianté, 5 de silice d'infusoires, 5 de silicate de soude (verre soluble) à 40 degrés Baumé, et 1 1/2 à 2 de pulpe de soie.

Pour coller ce papier, on ajoute à ce mélange 1 pour 100 d'un composé obtenu en malaxant : eau 130 ; kaolin 100, et silicate de soude à 30 degrés Baumé, 9 parties. Cette formule reçoit, d'ailleurs, certaines modifications selon le genre du papier que l'on désire produire. La composition ci-dessus est pour la meilleure sorte de papier à lettre, et on dit que le composé en question peut aussi servir comme substance isolatrice pour les fils télégraphiques.

(*Moniteur des produits chimiques.*)

© BNF

FIGURE 3 →
Extrait du
Moniteur de la papeterie française (15 août 1887, p. 56) – Procédé pour la fabrication de la pâte d'amianté et du papier, résistant à l'eau et au feu (Central-Blatt Rudel) [12, p. 57]. Source :
gallica.bnf.fr/Bnf

**PROCÉDÉ POUR LA FABRICATION
DE LA PÂTE D'AMIANTE ET DU PAPIER, RÉSISTANT
À L'EAU ET AU FEU**

Émile-Gustave Hermann — Ladewig de Rathenow.

L'amianté en usage est imprégné de glycérine, après avoir été séparé et coupé mécaniquement.

Pour 100 kgr. d'amianté on prend environ de 4 à 6 kgr. de glycérine.

Comme cette opération ne peut se faire facilement, attendu que la glycérine ne forme qu'un petit volume, — on mélange à ces 4 à 6 parties de glycérine environ 5 à 10 parties d'eau, auxquelles on ajoute encore 4 à 6 parties de colle de poisson, en vue d'une liaison plus intime avec l'amianté.

Cette composition est soumise à la fabrication ordinaire du papier. — On y ajoute du savon résineux, dissous auparavant dans de l'eau chaude, et en la broyant convenablement dans une pile, en la mélangeant avec du chlorure de zinc, dans la proportion de 12 kgr. de zinc et de 20 à 24 litres d'acide muriatique.

D'après les essais de l'inventeur on constate, quand l'amianté est traité directement par le chlorure de zinc, séché, exposé à la flamme, — que les filaments des côtés et des bouts, se carbonisent, perdent totalement leur souplesse et deviennent cassants. Il en résulte que la valeur du produit se trouve très diminuée.

Quand, par contre, l'amianté imprégné de glycérine est traité par le chlorure de zinc dans les proportions sus indiquées, — aucune carbonisation ne doit se produire et les filaments d'amianté ne deviennent pas friables.

La pâte ainsi obtenue peut être soumise, — sans porter préjudice à sa résistance au feu, — à une lessive composée d'environ 10 kgr. de graphite et de 50 litres d'eau, pour lui donner, ainsi qu'au papier, un aspect gommé. Cette matière traitée par les procédés connus et les machines en usage est transformée en pâte ou en papier.

(*Central-Blatt Rudel.*)

C. N.

© BNF

FIGURE 4 ↓
Extrait du
Moniteur de la papeterie française (15 juillet 1911) – Procédé pour la fabrication de « documents et de manuscrits de grande importance » [14].
Source :
gallica.bnf.fr/Bnf

On obtient le papier d'amianté pour la confection de documents et de manuscrits de grande importance en broyant des fibres d'amianté avec de la pâte à papier et du silicate de potasse soluble et transformant la pulpe ainsi obtenue en papier de la manière habituelle ; on colore ce papier à volonté en ajoutant à la pâte de l'outremer, du blanc de zinc et autres matières colorantes résistant au feu.

© BNF

formelle l'origine géographique de l'anphophyllite entrant potentiellement dans la fabrication des papiers archivés, objets de cette étude.

Gisements d'anphophyllite en France

Selon les travaux du Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) sur les kaolins et argiles kaoliniques [9] et après un échange avec un géologue de cet organisme, la présence d'amianté dans des gisements de kaolin en France semble peu probable, car les lithologies principales donnant lieu aux principaux gisements de kaolin français sont des granitoïdes sans amphibole, et donc *a priori* sans potentiel amiantifère.

L'Anses indique que des « affleurements de roches à anphophyllite sont décrits dans plusieurs massifs géologiques français, en particulier dans les massifs cristallins externes et dans certaines unités métamorphiques du Massif central et du Massif armoricain. Ces occurrences sont très subordonnées par rapport aux occurrences de roches à actinolite et/ou trémolite. Elles sont souvent associées à des auréoles réactionnelles développées entre des roches ultrabasiques et des roches acides ». De plus, « les occurrences de chrysotile et d'antigorite sont également fréquentes dans les massifs de péridotite de Nouvelle-Calédonie, où elles sont étroitement associées à des occurrences à trémolite et à anphophyllite » [10]. Cela ne permet cependant pas d'associer ces sites à une quelconque exploitation dans le but de fabriquer du papier. En revanche, la possibilité d'une contamination dans d'autres domaines d'utilisation (exploitation de granulats dans le BTP, par exemple) n'est pas à exclure.

Enfin, le talc peut entrer dans la composition de la charge minérale du papier. Or, certains gisements de talc sont contaminés par de l'anphophyllite [11]. Dans le cadre de l'étude, le cœur du papier analysé par l'INRS n'a pas révélé la présence de talc. La présence d'A-A ne provient donc pas d'un ajout de talc contaminé dans la charge.

Recherches bibliographiques historiques

Sur les procédés de fabrication du papier, comme l'attestent les extraits issus du Syndicat des fabricants de papier et carton de France, plusieurs formulations pour la fabrication de pâte à papier à base d'amianté étaient déjà publiées dès 1887 (Cf. Figures 2 et 3) [12-13].

Dans le même numéro, un autre article de la revue indique que « dans les fabriques "européennes", il n'est pas rare de trouver sur le marché des papiers, [...], qui sont composés de 80 % de pâte à bois mécanique et de 20 % en plus de substances minérales ». Un article plus tardif [14] donne en 1911 une information sur la fabrication des documents et manuscrits « de grande importance », dont la formulation de la pâte contenait de l'amianté broyé (Cf. Figure 4).



← FIGURE 5
Publicité pour des feutres sècheurs en amiante – *Le Moniteur de la papeterie française et de l'industrie du papier* [17].
Source : gallica.bnf.fr/Bnf

De 10 % à 20 % d'amiante pouvaient être ajoutés dans le lessiveur pour fabriquer des papiers buvards afin de compenser la qualité des matériaux dits « inférieurs », comme les pailles. D'autre part, les mêmes proportions introduites dans les cuiseurs sont indiquées pour le traitement du retrait de la résine du bois qui se fixe sur l'amiante. Cette opération avait, de plus, l'avantage de faire retomber la mousse des pâtes [15].

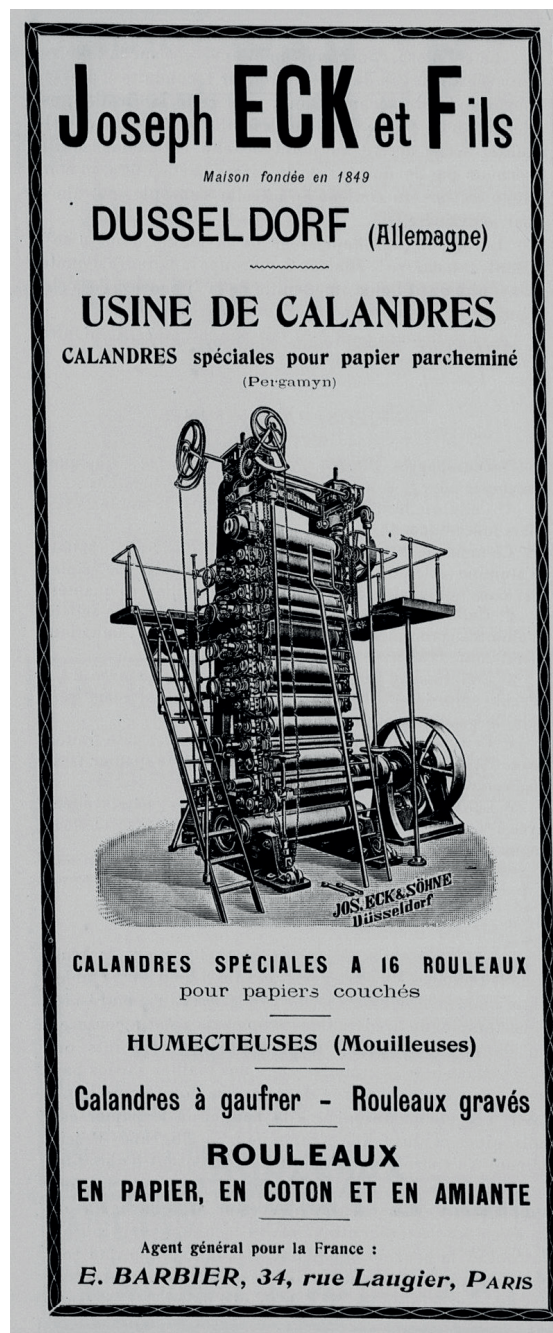
En raison de sa nature, l'anthophyllite présente une résistance élevée aux réactions chimiques, la rendant relativement inerte et stable à la chaleur et en présence d'acide [2]. Ainsi, et malgré son utilisation limitée dans l'ensemble, l'anthophyllite était parfois introduite dans les produits de consommation, y compris les matériaux de laboratoire tels que les filtres à acide. La présence d'anthophyllite dans des papiers pourrait provenir d'une contamination entre deux lots de fabrication de papiers d'écriture et de papiers spéciaux.

Ces recherches permettent de confirmer l'utilisation intentionnelle d'amiante dans la formulation de certaines pâtes à papier dès la fin du XIX^e siècle, notamment pour la fabrication de documents « *de grande importance* », ce qui n'est pas le cas des documents incriminés.

Enfin, l'utilisation de grandes quantités d'eau dans les procédés de fabrication de la pâte à papier pourrait aussi être à l'origine de la contamination par des fibres d'amiante. En effet, certaines eaux sont naturellement très chargées en fibres d'amiante [16].

Sur l'utilisation de l'amiante dans les machines de fabrication du papier :

Les feutres cheminant les papiers lors de leur fabrication vers les fours de séchage devaient avoir une bonne résistance à la chaleur. *Le Moniteur de la papeterie française* faisait également la promotion de divers produits et équipements utilisés dans l'industrie du papier. Comme le montrent des publicités de la fabrique Debouchaud & Cie à Nersac (Cf. Figure 5) et de la société Joseph Eck & fils en Allemagne (Cf. Figure 6), les calandres spéciales pour le papier parcheminé et les feutres sècheurs en papeterie pouvaient être constitués



↑ FIGURE 6 Publicité pour des rouleaux en papier, en coton et en amiante pour papier couché – *Le Moniteur de la papeterie française et de l'industrie du papier* [18]. Source : gallica.bnf.fr/Bnf.



d'amiante. Une contamination du papier par le feutre affecterait plutôt sa surface que son cœur.

Sur l'origine de l'amiante utilisé dans le papier :

Un extrait du *Moniteur de la papeterie française et de l'industrie du papier* de 1885 [19], dont la source est un article de la revue *Engineering*, donne une indication sur la provenance des fibres d'amiante utilisées. « À l'état brut, l'asbeste est surtout importé d'Italie dans des sacs contenant de un à deux quintaux de morceaux de toutes dimensions. [...] » L'article décrit le traitement appliqué aux blocs, puis aux fibres, pour en séparer les brins longs des brins courts : « Les derniers sont transportés dans un département distinct pour être réduits à l'état de pulpe et transformés en pâte, puis en papier, par des procédés ordinaires de la papeterie ». D'autre part, évoquant la situation de la papeterie française à l'étranger, le même numéro de cette revue fait état d'un traité de commerce franco-italien mettant en garde contre « [...] l'envahissement de nos marchés par les produits italiens similaires [...] », étant entendu qu'il s'agit de la papeterie française.

Ainsi, du papier de facture italienne comportant possiblement de l'amiante a probablement été massivement introduit et utilisé en France à la fin du XIX^e siècle.

Sur la composition chimique des fibres d'anthophyllite :

La composition moyenne des fibres d'anthophyllite

analysées dans les papiers par l'INRS et le LAFP est pauvre en oxyde de fer (0,2 %), comparativement aux compositions rapportées [2] pour les fibres originaires de Finlande (5,72 %) et des États-Unis (Montana : 18,32 % ; Géorgie : 11,4 %). Néanmoins, d'après Hawthorne *et al.* [20], selon les origines de l'A-A, la teneur en oxyde de fer issue des compositions moyennes peut varier de 0 % à 28 %. Deer *et al.* [8] mentionnent également l'existence de gisements d'anthophyllite pauvres en fer. D'autre part, les traitements appliqués lors de la fabrication du papier ne permettent pas d'envisager une attaque des fibres d'amiante suffisamment importante pour libérer le fer contenu dans l'anthophyllite. En effet, les amphiboles de type anthophyllite et trémolite, particulièrement résistantes, ont été introduites dans la fabrication de filtres à acides pour une utilisation dans l'industrie chimique et les laboratoires [2]. Ces constats laissent donc supposer que les fibres d'anthophyllite présentes dans les papiers analysés sont naturellement pauvres en fer. ●

1. Voir : base de données de l'Hudson Institute of Mineralogy. Accessible sur : <https://www.mindat.org/>

2. Voir : Directive 2009/148/CE du Parlement européen du Conseil du 30 novembre 2009 concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à une exposition à l'amiante pendant le travail, modifiée par la directive 2023/2668/UE du 22 novembre 2023. Accessible sur : <https://eur-lex.europa.eu/>

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VIRTÄ R.L. – *Mineral commodity profiles: Asbestos*. USGS Circular 1255-KK. Washington, US Department of the Interior, US Geological Survey, 2005.
- [2] BOWLES O. – *The asbestos industry*. Bureau of Mines, 1955, Bulletin 552.
- [3] HUUSKONEN M.S. ET AL. – Asbestos disease in Finland. *Journal of occupational Medicine*, 1980, 22, 11, 751-754.
- [4] LEHTINEN M.J. – *Over nonmetallic industrial minerals*. In : Maier W.D. *et al.* (dir.) – *Mineral deposits of Finland*. Chapter 9.5 – *Industrial minerals and rocks*. Elsevier, 2015, pp. 685-710. Accessible sur : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124104389000261>
- [5] WEBBER J.S. ET AL. – Reconstruction of a century of airborne asbestos concentrations. *Environ Sci Technol*, 2006, 38 (3), pp. 707-714.
- [6] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE – Vol. 21, n° 14, 15 janvier 1886. Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [7] EXEL R. – *Guida mineralogica del Trentino e del Sudtirolo*. Bolzano, Athesia, 1987, 204 p.
- [8] DEER W.A. ET AL. – *An introduction to the rock-forming minerals*, 3rd ed. Londres, Mineralogical Society, 213.
- [9] CHARLES N. ET AL. – *Kaolin et argiles kaoliniques*. Mémento / Rapport final. BRGM/RP-67334-FR, 2018.
- [10] AVIS DE L'ANSES – *Rapport d'expertise collective. Les particules minérales allongées. Identification des sources d'émission et proposition de protocoles de caractérisation et de mesures*, 2017.
- [11] GAFFNEY S.H. ET AL. – Anthophyllite asbestos: state of the science review. *J. Appl. Toxicol.*, 2017, 37(1), pp. 38-49.
- [12] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE – 15 août 1887 – Procédé pour la fabrication de la pâte d'amiante et du papier, résistant à l'eau et au feu (Central-Blatt Rudel). Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [13] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE – 15 août 1887 – Procédés de fabrication de papier à base d'amiante (Moniteur des produits chimiques). Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [14] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE – 15 juillet 1911 – Procédé pour la fabrication de « documents et de manuscrits de grande importance ». Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [15] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE ET DE L'INDUSTRIE DU PAPIER – Vol. 57, n° 8, 15 avril 1926. Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [16] US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA.) – *Summary report of EPA activities – Swift creek asbestos site, Whatcom county, Washington*. 2007.
- [17] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE ET DE L'INDUSTRIE DU PAPIER – Vol. 45, n° 10, 15 mai 1909. Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [18] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE ET DE L'INDUSTRIE DU PAPIER – Vol. 49, n° 11, 1^{er} juin 1913. Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [19] LE MONITEUR DE LA PAPETERIE FRANÇAISE ET DE L'INDUSTRIE DU PAPIER – Vol. 21, n° 9, 1^{er} novembre 1885. Source : gallica.bnf.fr/Bnf.
- [20] HAWTHORNE F.C., ET AL. – IMA Report: Nomenclature of the amphibole supergroup. *American mineralogist*, 2012, 97, pp. 2031-2048.