

Fibres de Wollastonite

Fiche toxicologique n°313

Généralités

La wollastonite, minéral naturel, est un silicate de calcium (CaSiO_3). De couleur blanche à grise, brune, rouge ou vert pâle selon la nature de ses impuretés, elle est transparente ou translucide et présente un éclat vitreux à nacré voire soyeux. La wollastonite possède un clivage parfait dans deux directions et a une fracture irrégulière à écailleuse. Du fait de ses propriétés de clivage particulières, ses cristaux prennent généralement des formes lamellaires ou aciculaires (en forme d'aiguille). Ces fibres appartiennent à la famille des fibres minérales naturelles.

La wollastonite est rarement pure du fait de la présence d'impuretés minérales (principalement du quartz, du grenat ou de la calcite) et de l'occurrence de substitutions dans son réseau cristallin. Elle est ainsi généralement associée à l'aluminium, au manganèse, au fer, au potassium, au sodium et au magnésium qui se substituent au calcium dans la structure minérale (tableau 1) [1].

Types de wollastonite	Wollastonite pure (composition théorique)	Wollastonites (naturelles) commercialisées					
		NYAD G (Etats-Unis)	Partek (Finlande)	Vansil (Etats-Unis)	Kemolit (Inde)	HG Acicular (Chine)	Mengshan NFW-XA (Chine)
CaO	48,3	46,15	45	44	47	>45	>46
SiO ₂	51,7	51,6	52	50	49,5	>50	>49
Al ₂ O ₃	0	0,34	0,4	1,8	0,6	<0,8	<0,8
MgO	0	0,38	0,6	1,5	NC	<1	<0,8
Fe ₂ O ₃	0	0,77	0,2	0,3	0,43	<0,3	<0,25
Na ₂ O ou K ₂ O	0	0,05	0,11	0,2	0,13	NC	NC
TiO ₂	0	0,05	<0,05	NC	trace	NC	NC
MnO	0	0,16	<0,01	<0,1	0,29	NC	NC

Tableau 1 : Compositions chimiques de la wollastonite pure (composition théorique) et de wollastonites (naturelles) commercialisées, exprimées en pourcentage pondéral d'oxydes.

Edition _____ Novembre 2016

Substance(s)

Nom	Détails
Fibres de Wollastonite	Numéro CAS 13983-17-0
	Numéro CE 237-772-5
	Synonymes Aedelforsite ; Gillebäckite ; Rivaite ; Vilnite ; Wollastonite

Etiquette

Wollastonite

Cette substance doit être étiquetée conformément au règlement CLP (CE) n° 1272/2008.

Caractéristiques

Fabrication

La wollastonite est connue depuis 200 ans mais n'est exploitée commercialement que depuis les années 1930. La production commerciale n'a cependant atteint un niveau significatif que dans les années 1950 [2].

Dans les gisements exploités, le minerai renferme généralement entre 18 et 97 % de wollastonite.

La wollastonite peut être extraite de ciel ouvert ou sous terre. Après extraction, le minerai subit plusieurs étapes de traitement fonction du gisement exploité, des minéraux associés à la wollastonite et de la qualité recherchée pour le produit fini (à savoir le degré d'allongement ou rapport longueur/largeur) : concassage, broyage, criblage, étapes d'enrichissement effectuées soit par voie sèche ou soit par voie humide (flottation, filtration, séparations magnétiques et électrostatiques, classification pneumatique) [1, 2, 3].

Certains produits sont traités pour modifier leurs propriétés de surface et optimiser leur performance [1, 3].

La production mondiale de minerai contenant de la wollastonite était estimée pour l'année 2014 entre 610 000 et 640 000 tonnes tandis que les ventes de produits à base de wollastonite avoisinaient probablement les 500 000 à 540 000 tonnes. La Chine était le premier producteur mondial de wollastonite, sa production ayant été estimée entre 270 000 et 320 000 tonnes en 2014. L'Inde se classait au deuxième rang mondial avec une production de wollastonite raffinée estimée à 180 000 tonnes. Suivaient les Etats-Unis (données confidentielles) puis le Mexique avec 54 600 tonnes. De petites quantités (10 000 tonnes ou moins) étaient aussi produites par la Finlande, l'Espagne, l'Afrique du Sud, la Namibie... Le Canada envisage également la construction d'une usine de traitement de la wollastonite d'une capacité de 15 000 tonnes/an [4].

La wollastonite peut également être produite artificiellement notamment par mélange d'oxyde de calcium avec le quartz, le carbonate de calcium et le dihydroxyde de calcium [1]. Des wollastonites à des taux de fer différents sont synthétisées. Ce marché reste néanmoins minoritaire par rapport à l'exploitation du minerai [3].

Utilisations

Les utilisations de la wollastonite peuvent être classées dans deux catégories principales fonction du degré d'allongement des fibres. Les fibres possédant un rapport longueur/largeur élevé (10/1 à 20/1 – qualité « aciculaire ») sont exploitées pour leur caractère fibreux tandis que l'utilisation des fibres de degré d'allongement faible (rapport longueur/largeur de 3/1 à 5/1 – qualité « poudre ») repose sur la composition chimique du minéral [2].

- Les fibres à degré d'allongement élevé sont utilisées :
 - dans les plastiques et caoutchouc comme charge fonctionnelle ou de renfort, plus précisément dans les résines thermodurcissables et thermoplastiques,
 - comme substitut de l'amiante : dans les panneaux d'isolation et de construction, les panneaux muraux résistants au feu, les panneaux d'isolation haute température pour applications non réfractaires, les matériaux isolants préformés, les bardages, les produits en fibrociment, les produits de calfeutrage, les produits de scellement, les enduits, les tuiles, les ardoises, les produits de friction (garnitures de frein, pistons de frein), les joints...,
 - dans les peintures et revêtements : comme charge de renfort dans les peintures à l'huile et aqueuses destinées à des applications extérieures ainsi que dans les peintures de marquage routier et peintures au latex, comme agent matant, comme agent dispersant ou comme charge dans d'autres revêtements.
- Les fibres à degré d'allongement plus faible sont, quant à elles, employées :
 - dans les céramiques : comme charge ou agent de fluxage dans les carrelages de sol et carrelages muraux, dans les glaçures, dans les équipements sanitaires, dans les céramiques poreuses,
 - dans la métallurgie : dans les formulations de poudres pour le soudage, comme fondant, comme conditionneur de laitier plus particulièrement dans les procédés de coulée continue, comme agent de protection de la surface du métal fondu dans la coulée continue de l'acier, comme additif dans les poudres de lingotière en coulée continue, dans les poudres de panier de coulée, dans la fabrication de câbles d'acier pour pneumatiques, d'acier étiré à froid et d'acier d'usinage [1, 2, 3, 4].

Une partie de la wollastonite subit un traitement de surface (avec des stéarates, zircoaluminates, titanates et organosilanes tels que des amino- et époxy-silanes) pour optimiser ses propriétés pour des applications à forte valeur ajoutée [1].

Parmi les usages plus ponctuels ou émergents, on peut citer les utilisations suivantes [2, 3] :

- comme additif dans l'industrie du verre et de la fibre de verre en remplacement du calcaire et de la silice pour réduire la consommation d'énergie,
- dans les abrasifs,
- dans les électrodes de soudage,
- dans le papier et les matériaux routiers comme charge,
- dans le milieu médical, comme ingrédient bioactif dans le ciment osseux, les implants et greffes, dans le remplacement de joints en céramique, dans la reconstruction dentaire et comme prothèse vertébrale,
- dans l'agriculture, comme source de silicium pour éradiquer des maladies du riz, pour augmenter la durabilité biologique de certains bois (sous forme de nanofibres) et comme produit d'amendement des sols,
- dans la gestion des pollutions, comme agent permettant de retirer le phosphore soluble présent dans des eaux usées, pour absorber les métaux lourds dans des eaux polluées, pour aider à la sauvegarde d'une forêt endommagée par une pluie acide,
- dans la chimie pour son potentiel de séquestration minérale du dioxyde de carbone dans un réacteur de carbonatation.

La wollastonite synthétique est, quant à elle, utilisée selon sa teneur en fer dans des applications céramiques ou métallurgiques, comme base de calcium hydrosoluble dans les glaçures [2].

Propriétés physiques

[1 à 6]

Selon la qualité, les fibres de wollastonite peuvent avoir un diamètre variant de 0,1 à 150 µm et une longueur comprise entre 0,3 à 650 µm.

Par exemple, les produits couramment mis sur le marché par deux sociétés américaines présentent les caractéristiques suivantes [1] :

- pour la qualité « poudre », les fibres présentent une longueur variant de 9,6 à 24,5 µm et un diamètre compris entre 2,5 et 6,7 µm.
- pour la qualité « aciculaire », les fibres ont une longueur variant de 10 à 90 µm et un diamètre compris entre 2,5 et 6,2 µm (pour des degrés d'allongement de 6/1 à 19/1).

Les principales propriétés physiques des fibres de wollastonite recherchées sont la blancheur, la brillance (G.E., entre 80 et 95) et un degré d'allongement élevé. Ces fibres présentent également une excellente dureté, une bonne stabilité thermique et sont considérées comme de bons isolants thermiques et acoustiques (Température de transformation en parawollastonite : 1120 +/- 10 °C ; perte au feu (LOI) : 0,5 - 2 %). Elles améliorent, de surcroît, la résistance au rayonnement ultra-violet et à l'hydrolyse. Elles possèdent aussi de bonnes propriétés de renforcement mécanique [1, 2, 3, 4].

Nom Substance	Détails
---------------	---------

Wollastonite	N° CAS	13983-17-0
	Point de fusion	1540 °C
	Densité	2,87 - 3,09
	Indice de réfraction	α : 1,618 β : 1,63 γ : 1,632 (forme triclinique)
	Résistance à la traction	2700 à 4100 MPa
	Constante diélectrique	$1,5 \cdot 10^{-11}$ ohm/m
	Coefficient de dilatation thermique	$6,5 \cdot 10^{-6}$ mm/mm/K
	Conductivité thermique	2,7 +/- 0,07 W/m.K
	Module d'Young	300-500.10³ GPa
	Dureté	4,5 à 5 Mohs

Propriétés chimiques

[2, 7]

Les fibres de wollastonite possèdent une bonne inertie chimique. Elles peuvent, cependant, être décomposées par les acides minéraux et particulièrement par l'acide chlorhydrique.

Elles présentent une faible solubilité dans l'eau de l'ordre de 0,095 g/l à 20 °C. Le pH d'une suspension aqueuse à 10 % de wollastonite est de 9,9.

0.0.1. Récipients de stockage

Les fibres de wollastonite doivent être conditionnées de manière hermétique dans des emballages doubles en matière plastique ou dans des sacs en papier maintenus intacts et fermés afin de réduire les risques de dégagement de poussières.

VLEP et mesurages

Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle

En France, les fibres et poussières de wollastonite sont considérées comme des poussières réputées sans effet spécifique. Le ministère chargé du travail a fixé, pour ce type de poussières, une valeur limite de moyenne d'exposition réglementaire contraignante (estimée sur la durée d'un poste de travail de 8 heures) (VLEP 8h) de 10 mg/m³ pour les poussières inhalables et de 5 mg/m³ pour les poussières alvéolaires.

A travers le monde, certains pays ou régions ont établi des valeurs limites d'exposition professionnelle pour les fibres de wollastonite [8] :

- Danemark : VLEP 8h : 1 fibre/cm³ ; VLEP (court terme) : 2 fibres/cm³
- Suède : VLEP 8h : 1 fibre/cm³
- Québec : VLEP 8h : 10 mg/m³ (poussières totales) ; 5 mg/m³ (poussières alvéolaires)
- Chine : VLEP 8h de 5 mg/m³ (fraction inhalable).

Méthodes d'évaluation de l'exposition professionnelle

Aucune méthode n'est actuellement validée pour la mesure de la wollastonite dans l'air des lieux de travail.

Les concentrations dans l'air des fibres minérales naturelles comme la wollastonite peuvent néanmoins être estimées par les méthodes suivantes :

1 | échantillonnage sur un filtre en cassette ouverte (membrane en ester de cellulose ou filtre en polycarbonate, par exemple) [9, 10],

2 | analyse selon l'une des techniques suivantes :

- gravimétrie [9]

Cette méthode permet de déterminer la teneur pondérale d'un aérosol de fibres de wollastonite. La détermination de la masse d'aérosol prélevée s'effectue par différence entre la masse de la coupelle après prélèvement et sa masse vierge. Les résultats sont exprimés en mg/m³. Cette méthode globale ne permet cependant pas de différencier la nature des fibres prélevées. Elle prend en compte toutes les poussières échantillonnées, sans distinction morphologique ou de leur nature chimique.

- comptage des fibres par Microscopie Optique à Contraste de Phase (MOCP) [10]

La MOCP associée à la technique du filtre à membrane est habituellement utilisée pour le mesurage de la concentration en nombre de fibres dans l'air et au poste de travail. Les fibres de wollastonite en suspension dans l'air sont prélevées sur des membranes filtrantes et des pompes portables sont utilisées pour les prélèvements individuels. La membrane filtrante est ensuite transparisée pour permettre le comptage des fibres en MOCP.

La technique de comptage par MOCP prend en compte les fibres de longueur supérieure à 5 µm, de largeur inférieure à 3 µm et de rapport longueur sur largeur supérieur à 3. Le résultat est exprimé en nombre de fibres par centimètre cube d'air, calculé à partir du nombre de fibres déposées sur le filtre et du volume d'air échantillonné.

Cette technique ne permet pas de différencier les fibres de wollastonite des autres fibres éventuellement présentes dans l'air, ni d'observer celles dont le diamètre est inférieur à quelques dixièmes de micron. En effet, le pouvoir séparateur d'un microscope optique est de 0,2 µm et les fibres de diamètre inférieur à cette valeur ne sont donc pas visibles.

- comptage et classification des fibres par Microscopie Electronique à Balayage Analytique (MEBA) [10, 11],
- comptage et analyse des fibres par Microscopie Electronique en Transmission Analytique (META) [10, 12].

Couplées à des méthodes spectroscopiques de rayons X, les techniques d'analyse META ou MEBA permettent de déterminer la composition chimique élémentaire des fibres. La META permet, en outre, d'observer les fibres quel que soit leur diamètre et d'accéder à une information de nature structurale par la technique de diffraction électronique.

Incendie - Explosion

Les fibres de wollastonite sont ininflammables.

Pathologie - Toxicologie

Les wollastonites commerciales contiennent une fraction alvéolaire et les fibres présentent des caractéristiques de longueur et de diamètre similaires à celles de fibres reconnues pathogènes. Elles se présentent sous forme de fibres qui ont les mêmes caractéristiques physico-chimiques (densité, alcalinité...) mais avec des caractéristiques dimensionnelles différentes. Le ratio longueur/diamètre varie de 3/1 à 5/1 pour les « poudres » (fibres courtes) et jusqu'à 15/1 à 20/1 pour les « aciculaires » (aiguilles longues) avec les intervalles de moyenne suivants : wollastonite poudre (L=9,6 - 24,5 µm ; Ø=2,5 - 6,7 µm), wollastonite aciculaire (L=10 - 90 µm Ø=2,5 - 6,2 µm) [1].

Toxicocinétique - Métabolisme

Chez l'animal

Biopersistance :

La biopersistance des fibres est un des facteurs responsables de la cancérogénicité. Les fibres biopersistantes telle que la crocidolite ou l'amosite (amiantes) provoquent des tumeurs chez l'animal dans les études expérimentales, alors que celles dont la biopersistance est faible ne sont pas cancérogènes chez l'animal (cas de certaines fibres de verre...etc.) [13].

Warheit et al. [14] ont étudié la biopersistance de la wollastonite chez le rat mâle par inhalation d'aérosols de fibres (835 f/ml, 114 mg/m³, diamètre 0,2-3,0 µm), 6 h/jour pendant 5 jours suivie par une période d'observation de 6 mois. Les résultats montrent que les fibres ont été rapidement éliminées avec une demi-vie inférieure à 1 semaine et que l'inflammation est transitoire.

L'équipe de Muhle a réalisé des expérimentations chez le rat femelle par instillation intra-trachéale de 2 mg/animal de différentes wollastonites, ayant ou non reçu un traitement de surface. L'estimation des demi-vies d'élimination pour les fibres non traitées de longueur supérieure à 5 µm était de 15 à 21 jours [15] en accord avec les résultats précédents de cette équipe, soit 10 à 18 jours [16, 17]. Les auteurs [16] ont estimé que « la dissolution relativement rapide des échantillons testés devrait minimiser les effets associés à l'inhalation de ces fibres ». Dans ce même article, ils n'avaient pas observé de différence de demi-vie avec les échantillons de fibres traitées en surface.

Les études de biopersistance *in vivo* montrent que la wollastonite est rapidement épurée des poumons avec des demi-vies de moins d'une semaine après inhalation à 10-21 jours après instillation intra-trachéale. Ces demi-vies sont plus rapides que pour de nombreuses autres fibres minérales dont les fibres minérales artificielles pour lesquelles les études long terme par inhalation chez l'animal sont négatives.

Toxicité expérimentale

La plupart des études mécanistiques (*in vitro* ou *in vivo*) montre que la wollastonite peut être responsable d'effets potentiellement néfastes (cytotoxicité, inflammation, prolifération des cellules mésothéliales) mais ces effets sont transitoires et significativement moins sévères que ceux produits par l'amiante [2]. Les études qui ont été publiées depuis l'expertise de l'IARC [2] n'en remettent pas en cause les conclusions [1]. Ainsi dans leur revue générale de la littérature, Maxim et McConnell [1] estimaient qu' : « Après considération de tous les éléments, la preuve la plus convaincante de la probable absence de caractère cancérogène et fibrogène de la wollastonite provient de l'absence d'étude épidémiologique ou animale adéquate et positive ainsi que sa très faible biopersistance ».

Selon le IARC [2] « les études chez l'animal [de toxicité pulmonaire *in vivo*] ont démontré que les fibres de wollastonite avaient une faible biopersistance et induisaient une réponse inflammatoire transitoire par rapport aux différentes formes d'amiante ». Certaines de ces études ont été réalisées avec de fortes administrations de wollastonite par inhalation ou instillation intra-trachéale capables d'induire une bronchiolite fibrogranulomateuse probablement obstructive. A noter cependant l'étude de Tatnai et al. conduite par instillation intra-trachéale chez le rat mâle d'une wollastonite d'origine chinoise (44 % fibres >20 µm de longueur, 41 % de fibres de diamètre <1 µm). 1 mois après l'instillation (1 mg/animal), les animaux ont développé une inflammation légère ne progressant pas ultérieurement contrairement aux animaux exposés à la crocidolite qui ont développé une inflammation très intense s'aggravant à 3 et 6 mois post-exposition (fibrose modérée à sévère). Les auteurs ont attribué cette très légère inflammation à la faible biopersistance de la wollastonite [18].

Cette conclusion a été récemment appuyée par les travaux de Hurbankova et coll. [19] qui ont exposé des rats F344 par inhalation oro-nasale à 0, 30 ou 60 mg/m³ pendant 1h, tous les 2 jours sur une période de 6 mois. Aucun signe inflammatoire n'a été mis en évidence dans le liquide de lavage broncho-alvéolaire aux trois concentrations testées.

Effets ototoxiques

Effets génotoxiques

In vitro, la wollastonite induit des transformations morphologiques de cellules embryonnaires de hamster syrien alors que des résultats négatifs ont été observés dans un test d'aberration chromosomique sur cellules de hamster chinois ou dans un test d'observation de polyploïdie sur une culture de cellules pulmonaires de hamster chinois [2].

Une autre étude *in vitro*, utilisant un modèle de cellules endothéliales humaines en petits îlots dans une matrice de culture des fibroblastes (Angio-Kit) a permis de caractériser un effet angiogénique susceptible de contribuer au développement de pathologies telles qu'athérosclérose ou cancer [20].

Effets cancérogènes

La majorité des études animales réalisée avec la wollastonite sont négatives en terme de fibrose et de cancer, quelque soit la voie d'administration : intrapleurale, intrapéritonéale, intra-trachéale et inhalatoire.

Dans l'étude de McConnell et al. [21], les rats mâles ont été exposés par inhalation (10 mg/m³ (360 f/mL dont 54 f/mL de longueur \geq 5 μ m, diamètre \leq 3 μ m et rapport longueur/diamètre \geq 3), 6h/jour, 5j/semaine pendant 12 ou 24 mois). Les résultats ne montrent aucune augmentation du nombre de tumeurs chez les rats exposés à la wollastonite comparés au groupe témoin négatif, et contrairement au groupe exposé au chrysotile (1000 f/mL). Les experts de l'IARC [2] ont estimé que cette étude était particulièrement pertinente en regard du mode d'administration par inhalation mais manquait de puissance statistique du fait de la faible concentration en fibres longues de wollastonite (> 5 μ m).

Pott et al. [22, 23] ont administré à des rats femelles, 5 injections par voie intrapéritonéale (une par semaine pendant 5 semaines) de 20 mg de wollastonite. Les rats ont été observés pendant 130 semaines. Aucune tumeur abdominale (0/54), mésothéliome ou sarcome, n'a été trouvée chez les animaux exposés à la wollastonite comparés à ceux exposés au chrysotile (30/36). Muhle et al. ont réalisés 2 injections intrapéritonéales de 30 mg de wollastonite par rat femelle ; Un groupe témoin a été traité avec 3 mg de crocidolite ; Les animaux ont été observés pendant 130 semaines ; La wollastonite n'a provoqué aucune tumeur abdominale (0/50) contrairement à la crocidolite (32/50) [15].

Dans une autre étude, Adachi et al. ont administré par voie intrapéritonéale (pendant 1 semaine) 2 mg ou 20 mg de wollastonite par rat femelle. Les fibres présentaient une longueur et un diamètre géométrique moyen, respectivement de 10,5 μ m et 1,0 μ m. Les animaux ont été sacrifiés à différentes dates durant les deux ans de l'étude. Aucune augmentation de l'incidence de mésothéliome chez le groupe wollastonite comparé aux autres groupes de rats exposés notamment au chrysotile ou à des fibres céramiques réfractaires (9 types de fibres testés au total sur 330 rats, étudiés pendant 2 ans) n'est retrouvée [24].

Une exception, parmi ces résultats négatifs, est l'étude chez le rat de Stanton et al. [25], citée dans la revue de l'IARC [2]. Des groupes de 30 à 50 rats femelles, suivis pendant deux ans, ont reçu une administration intrapleurale d'échantillons de fibres de différentes compositions et caractéristiques granulométriques de wollastonite, de crocidolite ou de trémolite dispersées dans de la gélatine (40 mg/animal) ; 4 échantillons de wollastonite (longueur > 4 μ m ; diamètre < 2,5 μ m) ont été testés. Cette étude montre une incidence de sarcomes pleuraux de 5/20 (25 %) ; 2/25 (8 %) ; 3/21 (14 %) et 0/24 en fonction des échantillons de wollastonite (l'incidence des groupes crocidolite était de 14/29 et des groupes contrôle « matériaux non fibreux » de 17/615 (2,8 %)). Cette étude présente deux limitations importantes qui ne permettent pas de conclure à la cancérogénicité de la wollastonite : 1) les auteurs soulignent le manque d'information sur la composition et la pureté des fibres de wollastonite, l'absence de fibre de wollastonite d'un diamètre inférieur ou égal à 0,25 μ m et d'une longueur supérieure à 8 μ m (fibres les plus susceptibles d'induire des sarcomes) ; 2) la possibilité que les échantillons de wollastonite aient été contaminés avec des amphiboles de l'amiante et que la technique d'administration avec inclusion dans la gélatine ait augmenté la biopersistance de la wollastonite.

En résumé, hors l'étude de Stanton qui montre des limitations importantes, aucune preuve de cancérogénicité chez le rat *in vivo* n'a été démontrée que ce soit par inhalation ou par voie intrapéritonéale. Depuis l'expertise de l'IARC [2], aucune étude n'a démontré un effet cancérogène de la wollastonite chez l'animal.

Effets sur la reproduction

Aucune donnée n'est disponible chez l'animal à la date de publication de cette fiche toxicologique.

Toxicité sur l'Homme

Les données sur la toxicité des fibres de wollastonite chez l'homme sont peu nombreuses. Il n'existe pas de donnée sur de possibles effets irritants cutané ou oculaire lors d'expositions professionnelles. L'exposition chronique à la wollastonite peut entraîner des anomalies de la fonction respiratoire. Il n'existe pas d'information suffisante pour conclure, notamment sur de possibles effets cancérogènes.

Toxicité aiguë

Aucune donnée sur la toxicité aiguë ou le caractère irritant cutané ou oculaire et/ou sensibilisant de la wollastonite n'est disponible à la date de publication de cette fiche toxicologique.

Toxicité chronique

[1 à 3, 26 à 31, 34, 35]

Des études ont été menées en 1976, 1982, et en 1990, dans des mines et usines de traitement de wollastonite aux Etats-Unis à Willsboro.

En 1976, une étude (citée dans [2] et [26]) a été menée auprès de 104 hommes ayant été exposés à la wollastonite pendant au moins un an, à partir de 1952. Les particules fibreuses de wollastonite présentaient un diamètre médian de 0,22 μ m et une longueur moyenne de 2,5 μ m. Le nombre de fibres, comptées par microscopie optique à contraste de phase (MOCP), était en moyenne de 0,3 fibre/cm³ dans la mine, et 23,3 fibres/cm³ dans l'usine. La prévalence des symptômes de bronchite chronique était plus élevée dans le groupe des travailleurs exposés (23 %) que chez les travailleurs non exposés aux poussières, sans association avec la durée d'exposition. Des cas de pneumoconiose ont été observés chez 4 travailleurs exposés à la wollastonite. Aucune pathologie restrictive n'a été mise en évidence sur les radiographies ou les épreuves fonctionnelles respiratoires (EFR) réalisées.

En 1982, une étude a été réalisée sur 108 hommes (102 travailleurs actuels et 6 anciens salariés), incluant une partie de la population de la précédente étude [28]. L'exposition cumulée aux poussières a été estimée (mg-ans/m³). Trois cas de pneumoconiose ont été retrouvés chez les travailleurs exposés à la wollastonite mais aucune progression significative des anomalies radiologiques n'a été mise en évidence depuis les radiographies de 1976 et aucune atteinte pleurale n'a été notée. Chez les travailleurs les plus fortement exposés à la poussière, une diminution significative du débit de pointe, du VEMS et du rapport VEMS/CVF comparativement aux travailleurs moins exposés a été montrée. Cette atteinte était indépendante de l'âge, de la taille et du statut tabagique. Les auteurs concluent que l'exposition à long terme à la wollastonite peut altérer la capacité ventilatoire. L'analyse des données pour les travailleurs exposés déjà suivis en 1976 a montré que les paramètres fonctionnels respiratoires avaient significativement diminué entre 1976 et 1982, sans qu'il soit possible d'établir une dose-réponse. Par ailleurs, une possible co-exposition à des poussières de quartz est notée [2, 3, 26, 28, 31].

En 1990, une étude a été menée chez 112 travailleurs (tous ont bénéficié de radiographies thoraciques et 110 EFR). Des anomalies sur la radiographie thoracique et des atteintes modérées de la fonction pulmonaire ont été rapportées chez quelques travailleurs (sans autre précision). Aucun effet sans relation significative avec l'intensité ou de la durée de l'exposition [26].

En 1983, une étude clinique a été menée auprès de 46 hommes exposés à la wollastonite dans une carrière finlandaise de calcaire et de wollastonite et une usine de flottation utilisée pour la purification finale de la wollastonite. Il existait une co-exposition potentielle à la calcite et à l'amiante. La durée moyenne de l'exposition à la wollastonite était de 22,8 ans [29]. Les concentrations moyennes de poussières totales variaient de 0,3 à 67 mg/m³ et celles des fibres de wollastonite allaient de 5,1 à 33 fibres/cm³ (MOCP) ou de 2,6 à 52 fibres/cm³ (microscopie électronique). Les radiographies thoraciques ont révélé une fibrose pulmonaire chez 14 travailleurs et un épaississement pleural bilatéral chez 13 travailleurs. La durée moyenne d'exposition était de 22 ans (10-35 ans) pour les salariés présentant une fibrose pulmonaire et de 18,8 ans (14-30 ans) pour les travailleurs sans fibrose pulmonaire. Aucune relation entre les anomalies radiologiques et l'intensité de l'exposition n'a été mise en évidence [2, 26, 29].

Une étude de suivi [27] de l'étude précédente s'est intéressée à 49 travailleurs (40 hommes et 9 femmes). Quarante des 46 salariés de l'étude de Huuskonen [29] ont été inclus. La durée moyenne d'exposition des travailleurs était de 25 ans. Les mesures ultérieures ont indiqué des concentrations de fibres allant de 0,04 à 3,4 fibres/cm³ pour la wollastonite et de 0,09 à 1,2 fibres/cm³ pour la calcite. Des fibres de trémolite (asbestiformes) ont également été observées dans certains échantillons de poussières en suspension dans l'exploitation minière de calcite (0,1 fibres/cm³ dans le concassage secondaire). Neuf travailleurs, dont cinq avaient été exposés à l'amiante (« possible » ou « probable » exposition), présentaient des plaques pleurales. Aucune association entre la survenue de plaques pleurales ou d'une fibrose pulmonaire n'a été mise en évidence avec l'exposition à la wollastonite. Deux travailleurs avaient de petites opacités pulmonaires irrégulières, à la radiographie thoracique, sans fibrose parenchymateuse. Aucune fibre ou corps de wollastonite n'a été retrouvé dans les lavages broncho-alvéolaires (LBA) réalisés chez 4 salariés. Au moment des LBA, l'exposition de 2 salariés avait cessé depuis plus de 5 ans et trois d'entre eux présentaient des plaques pleurales bilatérales. Des fibres de crocidolite, anthophyllite ou chrysotile et des corps asbestosiques ont été identifiés dans le LBA de 3 des 4 travailleurs. L'analyse des tissus pulmonaires de 2 salariés ayant travaillé plus de 25 ans dans la mine n'a pas retrouvé de wollastonite ; en revanche, des fibres de trémolite, d'anthophyllite et de crocidolite ont été retrouvées [1, 2, 26, 27].

Effets cancérogènes

Une étude de mortalité a été réalisée auprès de 192 hommes et 46 femmes, employés pendant une durée minimale de 1 an, dans une carrière finlandaise de wollastonite entre 1923 et 1980. L'étude n'a pas révélé d'excès de décès toutes causes confondues. L'étude n'a pas mis en évidence d'excès de mortalité par cancer (comparé au taux de mortalité par cancer de la population générale finlandaise), ni d'excès de décès par tumeurs malignes, par cancers bronchiques ou par maladies cardio-vasculaires. Les travailleurs étaient co-exposés à d'autres matériaux (notamment de la calcite et de la silice), et les habitudes tabagiques de la cohorte n'ont pas été évaluées. Le IARC a estimé que cette étude présentait une faible puissance statistique. De plus, selon les auteurs, l'estimation des expositions à la wollastonite en milieu de travail, fondées sur les niveaux d'exposition au moment de l'étude, sous-estimaient probablement le niveau d'exposition des années antérieures [1 à 3, 26, 34].

En 1997, le IARC a classé la wollastonite naturelle dans le Groupe 3 (l'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme) sur la base d'indications de cancérogénicité insuffisantes chez l'homme et chez l'animal de laboratoire. Depuis ce travail d'expertise, les études parues ne remettent pas en cause ces conclusions [2].

Effets sur la reproduction

Aucune donnée n'est disponible chez l'homme à la date de publication de cette fiche toxicologique.

Cohérence des réponses biologiques chez l'homme et l'animal

Exposition professionnelle

En 1976, le NIOSH a conduit une étude d'hygiène industrielle dans une mine de wollastonite (exploitation souterraine et à ciel ouvert) et dans l'usine de traitement adjacente (séparation de la wollastonite de la gangue minérale et opérations de broyage) [32].

Dans le cadre de cette étude américaine, 60 échantillons atmosphériques ont été collectés. Quarante-cinq d'entre eux ont été prélevés dans la zone respiratoire des salariés et 15 sur les sites près des opérations de process. Les échantillons renfermaient moins de 2 % de silice libre. Tous les échantillons ont révélé des concentrations en poussières alvéolaires inférieures à 5 mg/m³. Certains d'entre eux contenaient des concentrations en poussières totales supérieures à 10 mg/m³.

Quelle que soit la méthode d'analyse utilisée (microscopie optique à contraste de phase (MOCP) et microscopie électronique en transmission), les concentrations en fibres de wollastonite sont plus faibles dans la mine que dans l'usine de traitement. L'analyse par MOCP (permettant de compter les fibres de diamètre > 0,2 µm) a révélé des concentrations de 0,27 fibres/cm³ dans la mine et de 0,78 à 47,7 fibres/cm³ dans l'usine de traitement (fibres de longueur supérieure à 5 µm). L'analyse par microscopie électronique en transmission a conduit aux résultats suivants : 0,33 fibres/cm³ (> 5 µm) et 5,4 fibres/cm³ (fibres totales) dans la mine ; 0,91 à 17,5 fibres/cm³ (> 5 µm) et 4,6 à 85,4 fibres/cm³ (fibres totales) dans l'usine de traitement.

Concernant la distribution de tailles des fibres (analyse par MOCP), 92 à 97 % des fibres présentaient un diamètre inférieur ou égal à 3,5 µm. Les fibres prélevées dans la mine possédaient toutes une longueur inférieure ou égale à 50 µm. C'était le cas pour 98 % de celles issues de l'usine de traitement.

L'analyse par microscopie électronique en transmission a montré que le diamètre médian des fibres était de 0,22 µm et la longueur médiane de 2,5 µm.

Une seconde évaluation épidémiologique et médicale a été menée en 1982 par le NIOSH sur les mêmes sites. Dans ce cadre, les mêmes types d'analyses de fibres et poussières ont été réalisés [33, 28].

Les conclusions en matière de concentrations en poussières totales et alvéolaires ont été identiques à celles de la première étude. Ces données ont été enrichies par les mesures de concentrations de poussières réalisées par la compagnie minière et la MSHA (« Mine Safety and Health Administration ») entre 1977 et 1981.

Les concentrations moyennes de poussières déterminées via ces trois sources se sont révélées similaires et ont été compilées selon cinq catégories professionnelles. Ces moyennes variaient de 0,9 +/- 2 mg/m³ (opérations liées à la mine hors concassage) à 10 +/- 2 mg/m³ (maintenance dans l'usine de traitement et empaqueteurs).

Une étude sur le lien entre exposition professionnelle à la wollastonite et fibrose pulmonaire a également été réalisée sur la cohorte d'une carrière finlandaise de calcaire et de wollastonite (exploitation souterraine et à ciel ouvert) ainsi que sur celle de l'usine de flottation utilisée pour la purification finale de wollastonite. [34].

Les prélèvements ont été effectués dans les zones respiratoires des travailleurs ainsi que dans les zones de travail. Les fibres ont été comptées par MOCP ou par microscopie électronique à balayage. Ont été prises en compte toutes les fibres de plus de 5 µm de longueur et de diamètre inférieur à 3 µm et possédant un rapport longueur/largeur de plus de 3.

La fraction alvéolaire de 12 échantillons de poussières prélevés au niveau des postes de forage, de concassage et de tri était composée, en complément de la calcite, de 15 % de wollastonite et 3 % de quartz tandis que la poussière atmosphérique dans l'usine de flottation était essentiellement composée de wollastonite.

Les concentrations en poussières totales, tous postes confondus, s'étendaient de 0,2 à 99 mg/m³ respectivement à des postes de transport et de concassage. La concentration en fibres variait de 1 à 45 fibres/cm³ (MOCP) mesurée à des postes de concassage, et de 1 à 63 fibres/cm³ (microscopie électronique à balayage) mesurée respectivement à des postes de forage automatique et des postes de concassage.

Une autre publication faisant référence aux mêmes sites finlandais a indiqué la présence de fibres de 0,2-0,3 µm de diamètre et de quelques µm de longueur. L'étude de l'exposition des travailleurs a révélé des concentrations en poussières totales variant de 3 à 40 mg/m³ sur les zones de forage, concassage, broyage et emballage. Les concentrations en fibres variant, quant à elles, de 5 à 20 fibres/cm³ (MOCP) et de 10 à 40 fibres/cm³ (microscopie électronique à balayage) [35].

Des concentrations atmosphériques en fibres alvéolaires de 0,02 et 0,2 fibres/ml (analyse par microscopie électronique à balayage) ont été mesurées dans la fabrication de plaques de fibro-ciment lors des phases d'empilage et de mélange [2].

Réglementation

Rappel : La réglementation citée est celle en vigueur à la date d'édition de cette fiche : Novembre 2016

Les textes cités se rapportent essentiellement à la prévention du risque en milieu professionnel et sont issus du Code du travail et du Code de la sécurité sociale. Les rubriques "Protection de la population", "Protection de l'environnement" et "Transport" ne sont que très partiellement renseignées.

Sécurité et santé au travail

Mesures de prévention des risques chimiques (agents chimiques dangereux)

- Articles R. 4412-1 à R. 4412-57 du Code du travail.
- Circulaire DRT du ministère du travail n° 12 du 24 mai 2006 (non parue au JO).

Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 4222-1 à R. 4222-26 du Code du travail.
- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au JO).
- Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (JO du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993 (JO du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (Françaises)

- Article R. 4222-10 du Code du travail : Poussières réputées sans effet spécifique.

Maladies à caractère professionnel

- Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

Travaux interdits

- Jeunes travailleurs de moins de 18 ans : article D. 4153-17 du Code du travail. Des dérogations sont possibles sous conditions : articles R. 4153-38 à R. 4153-49 du Code du travail.

Classification et étiquetage

a) **substance** wollastonite :

- Le règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 modifié du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 (JOUE L 353 du 31 décembre 2008)) introduit dans l'Union européenne le système général harmonisé de classification et d'étiquetage ou SGH. Les fibres de wollastonite ne sont pas inscrites à l'annexe VI du règlement CLP et ne possèdent pas d'étiquetage officiel harmonisé au niveau de l'Union européenne.

b) **mélanges** (préparations) contenant de la wollastonite :

- Règlement (CE) n° 1272/2008 modifié.

Protection de la population

Se reporter aux règlements modifiés (CE) 1907/2006 (REACH) et (CE) 1272/2008 (CLP). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé de la santé.

Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement : les installations ayant des activités, ou utilisant des substances, présentant un risque pour l'environnement peuvent être soumises au régime ICPE.

Pour consulter des informations thématiques sur les installations classées, veuillez consulter le site (<https://aida.ineris.fr>) ou le ministère chargé de l'environnement et ses services (DREAL (Directions Régionales de l'Environnement, de l'Aménagement et du logement) ou les CCI (Chambres de Commerce et d'Industrie)).

Transport

Se reporter entre autre à l'Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (dit " Accord ADR ") en vigueur (<https://unece.org/fr/about-adr>). Pour plus d'information, consulter les services du ministère chargé du transport.

Recommandations

L'évaluation des risques est notamment basée sur la nature des fibres présentes, la forme sous laquelle elles vont être transformées ou utilisées, sur le procédé industriel mis en œuvre, sur les niveaux d'exposition attendus ainsi que sur les méthodes envisagées pour les réduire.

La prévention collective doit toujours prévaloir sur les mesures de protection individuelle et de manière générale, il est préconisé de rechercher le niveau d'exposition le plus bas possible.

L'information et la formation des salariés doivent porter sur les éventuels dangers des fibres et de leurs dérivés, sur les pratiques de travail recommandées et sur l'utilisation des équipements de protection collective et individuelle, notamment au moyen de fiches de poste et de fiches de données de sécurité.

Au point de vue technique

Stockage

- Stocker les fibres de wollastonite à l'abri de toute humidité, dans des locaux bien ventilés et à l'écart des acides.
- Fermer soigneusement les récipients et les étiqueter correctement. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

Manipulation

Protection collective

- Intégrer, dans les procédés industriels, des systèmes clos (enceintes, mélangeurs...) en utilisant des techniques automatisées.
- Lorsque ce confinement est techniquement impossible, travailler à l'humide si le contexte le permet en prenant garde au risque électrique.
- Capturer les poussières à la source en mettant en place une ventilation par aspiration localisée chaque fois que cela est réalisable en tenant compte de la nature, des caractéristiques et du débit des polluants de l'air ainsi que des mouvements d'air. Le captage des poussières à la source peut s'effectuer préférentiellement avec des systèmes aspirants : anneaux aspirants, buses, tables à dossier aspirant... [36] Les installations de captage doivent être réalisées de telle sorte que les concentrations dans l'atmosphère ne soient dangereuses en aucun point pour la santé et la sécurité des travailleurs. La ventilation générale n'est envisagée que si le recours à une ventilation locale est techniquement impossible ou en complément de cette dernière. La ventilation générale n'est, en effet, généralement pas satisfaisante de par son principe même, en raison du fait qu'elle admet un niveau de pollution résiduelle sur le lieu de travail ainsi que des gradients de concentration importants entre la source et l'ambiance de l'atelier.
- Délimiter, signaler et restreindre l'accès à la zone de mise en œuvre.
- Entreposer dans les ateliers des quantités de produit ne dépassant pas celles nécessaires au travail d'une journée.
- Ouvrir les contenants sous aspiration et utiliser des outils appropriés. Déballer les fibres et leurs dérivés au dernier moment et au plus près de leur zone d'utilisation.
- Éviter l'usinage (découpe, perçage, ponçage...) de fibres ou de matériaux en contenant. Si des découpes ou des perçages sont nécessaires, effectuer ces opérations sur une table à dossier aspirant. Utiliser des outils manuels (couteaux, cutters, massicots) ou électriques à vitesse lente qui produisent moins de poussières. Si des outils électriques à vitesse élevée sont néanmoins utilisés, ils doivent impérativement être munis de systèmes intégrés de captage de poussières équipés de filtres à très haute efficacité dits « absolus ».
- Maintenir les locaux et postes de travail en bon état de propreté à l'aide d'un aspirateur équipé de filtre à très haute efficacité ou par un nettoyage à l'humide avec de l'eau additionnée de détergent. Le personnel réalisant le nettoyage sera muni d'un équipement de protection individuelle.
- Proscrire le balayage et l'utilisation de la soufflette à air comprimé.
- Afin d'éviter l'accumulation de déchets ou débris sur le sol, disposer des poubelles ou des conteneurs d'élimination étanches au plus près des zones de travail.
- Vérifier périodiquement les installations et appareils de protection collective et les maintenir en parfait état de fonctionnement.
- Indiquer, par ailleurs, dans une consigne d'utilisation les dispositions prises pour la ventilation et fixer les mesures à prendre en cas de panne des installations.
- Faire procéder, par une personne ou un organisme agréé, à des mesures régulières de la concentration en fibres aux postes de travail.
- Respecter une hygiène stricte : dépoussiérer les vêtements de travail et chaussures (brosse aspirante, aspirateur à air comprimé...) [36] ; ranger et laver soigneusement les vêtements de travail séparément des autres vêtements ; se doucher et se savonner en fin de poste pour limiter l'incrustation des fibres dans la peau.

Protection individuelle

- Utiliser des équipements de protection individuelle :
 - Revêtir un vêtement de travail, si possible à usage unique, ensemble veste et pantalon ample, ajustable au niveau du cou, des poignets et des chevilles et dépourvu de plis ou revers avec des poches à rabats.
 - Porter une casquette, des lunettes équipées de protections latérales et des gants étanches.
 - Si le captage des poussières est insuffisant, porter également un demi-masque filtrant jetable anti-aérosols de type FFP2 ou un demi-masque équipé de filtre(s) P2 lorsque les durées d'utilisation n'excèdent pas une heure. Pour des durées de port supérieures à une heure, porter un appareil de protection respiratoire à ventilation assistée de type cagoule TH2 P, demi-masque ou masque complet TM2 P.

Au point de vue médical

- A l'examen d'embauche et lors des examens périodiques, rechercher plus particulièrement des signes d'atteinte respiratoire. Il convient de ne pas affecter à un poste comportant un risque d'exposition à la wollastonite des salariés présentant une pathologie respiratoire chronique. L'examen clinique peut être complété par la réalisation d'une radiographie du thorax standard et d'explorations fonctionnelles respiratoires (EFR) qui serviront d'examens de référence.
- La fréquence des examens médicaux périodiques et la nécessité ou non d'effectuer des examens complémentaires (EFR, ...) seront déterminées par le médecin du travail en fonction des données de l'examen clinique et de l'appréciation de l'importance de l'exposition.
- Il est indispensable de rechercher les éventuelles co-expositions actuelles ou passées susceptibles de générer des pathologies respiratoires (amiante et fibres céramiques réfractaires notamment). Le suivi médical sera alors adapté en fonction de l'existence ou non de ces polluants.
- Lors d'accidents aigus, demander dans tous les cas l'avis d'un médecin ou du centre antipoison régional.
- En cas de projection cutanée ou oculaire, laver immédiatement et abondamment à l'eau pendant 15 minutes au moins. Retirer s'il y a lieu les vêtements souillés. S'il apparaît des lésions cutanées, consulter un médecin. S'il apparaît des signes d'irritation oculaire, consulter un ophtalmologiste.
- En cas d'inhalation massive de fibres et/ou poussières, retirer le sujet de la zone polluée après avoir pris les précautions nécessaires pour les sauveteurs. Placer la victime en position latérale de sécurité si elle est inconsciente et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. En cas de gêne respiratoire, faire transférer en milieu hospitalier pour bilan des lésions, surveillance et traitement symptomatique si nécessaire.

Bibliographie

- 1 | Maxim L.D and McConnell EE. A review of the toxicology and epidemiology of wollastonite. *Inhal. Toxicol.* 2005 ; 17 : 451-466.
- 2 | Wollastonite. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon : Centre international de recherche sur le cancer ; 1997 ; vol. 68 : 283-305. (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol68/mono68.pdf>)

- 3 | Maxim L.D and coll. Wollastonite toxicity : an update. *Inhal.Toxicol.* 2014 ; 26 :2, 95-112.
- 4 | Virta R and M. Flanagan D – Wollastonite [Advanced release]. 2014 Minerals Yearbook. U.S. Geological Survey. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological survey minerals yearbook, 2015 ; 3 p. (minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/wollastonite/myb1-2014-wolla.pdf)
- 5 | USGS. U.S. Geological Survey. U.S. Department of the Interior. – Wollastonite. A versatile industrial mineral. USGS Fact Sheet FS-002-01, février 2001 ; 2p (pubs.usgs.gov/fs/fs-0002-01/fs-0002-01.pdf)
- 6 | NYCO minerals. Physical properties of wollastonite (imerys-additivesformetallurgy.com/wp-content/uploads/Physical-Properties-Overview.pdf).
- 7 | Wollastonite. In : Répertoire toxicologique du CNESST (csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=879221).
- 8 | Wollastonite. In : Gestis International Limit Values. IFA, Octobre 2015 (limitvalue.ifa.dguv.de/)
- 9 | IRSST. "Poussière totale". Méthode 48-1. Méthodes analytiques. Montréal : IRSST, 1998.
- 10 | Qualité de l'air. Air des lieux de travail. Prélèvement sur filtre membrane pour la détermination en nombre de fibres par les techniques de microscopie : MOCP, MEBA, META - Comptage par MOCP. Norme XP X 43-269. La Plaine Saint Denis : AFNOR ; Avril 2012.
- 11 | ISO 14966 : 2002, Air Ambiant — Détermination de la concentration en nombre des particules inorganiques fibreuses — Méthode par microscopie électronique à balayage.
- 12 | Qualité de l'air. Détermination de la concentration en fibres d'amiante par microscopie électronique à transmission. Méthode indirecte. Norme NF X 43-050. La Plaine Saint Denis : AFNOR ; Janvier 1996.
- 13 | Bernstein DM. Synthetic vitreous fibers : a review toxicology, epidemiology and regulations. *Crit. Rev. Toxicol.* 2007 ; 37(10) :839-886.
- 14 | Warheit DB, Hartsky MA, HcHugh TA, Kellar KA. Biopersistence of inhaled organic and inorganic fibers in the lungs of rats. *Environ. Health Perspect.* 1994 ; 102(suppl. 5) :151-157.
- 15 | Muhle H, Bellmann B, Pott F. Durability of various mineral fibers in rat lungs. In : Mechanisms in fiber carcinogenesis. Eds. R.C. Brown, J.A. Hoskins and N.F. Johnson. Plenum Press, 1991, New York, pp 181-187.
- 16 | Muhle H, Bellmann B, Pott F. Comparative investigations of the biodurability of mineral fibers in the rat lung. *Environ. Health Perspect.* 1994 ; 102(suppl. 5) :163-168.
- 17 | Bellmann B, Muhle H. Investigation of the biodurability of wollastonite and xonotlite. *Environ. Health Perspect.* 1994 ; 102(suppl. 5) :191-195.
- 18 | Tatrai E, Kovackikova Z, Brozik M, Six E. Pulmonary toxicity of wollastonite in vivo and in vitro. *J. Appl. Toxicol.* 2004 ; 24 :147-154.
- 19 | Hurbánková M, Hraškov D, Beňo M et al. Combined effect of selected mineral fibres and tobacco smoke on respiratory tract in rats. *Cent Eur J Public Health.* 2014 Sep ;22(3) :159-163.
- 20 | Carbonari D, Campopiano A, Ramirez D et al. Angiogenic effect induced by mineral fibres. *Toxicology.* 2011 Oct 9 ;288(1-3) :34-42. doi : 10.1016/j.tox.2011.06.016. Epub 2011 Jul 5.
- 21 | McConnell EE, Hall L, Adkins B Jr. Studies on the chronic toxicity (inhalation) of wollastonite in Fischer 344 rats. *Inhal. Toxicol.* 1991 ; 3 :323-337.
- 22 | Pott F and coll. Carcinogenicity studies on fibres, metal compounds, and some other dusts in rats. *Exp Pathol.* 1987 ;32(3) :129-152.
- 23 | Pott F and coll. Carcinogenicity studies on natural and man-made fibres with the intraperitoneal test in rats. In : Non occupational exposure to mineral fibres. Eds. J. Bignon, J. Peto and R. Saracci. IARC Scientific Publication 1989, n° 90. Lyon, France, pp. 173-179.
- 24 | Adachi S, Kawamura K, Takemoto K. A trial on the quantitative risk assessment of man-made mineral fibers by the rat intraperitoneal administration assay using the JFM standard fibrous samples. *Ind. Health* 2001 ; 39:168-174.
- 25 | Stanton MF and coll. Relation of particle dimension to carcinogenicity in amphibole asbestos and other fibrous minerals. *J. Natl. Cancer Inst.* 1981 ; 67:965-975.
- 26 | Danish ministry of the environment. Environmental protection agency. Evaluation of health hazards by exposure to wollastonite and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Environmental Project No. 1499, 2013 : 32p.
- 27 | Koskinen and coll. Fibrosis of the lung and pleura and long-term exposure to wollastonite. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1997 ; 23:41-47.
- 28 | Hanke W, Sepulveda MJ, Watson A, Jankovic J. Respiratory morbidity in wollastonite workers. *Br. J. Ind. Med.* 1984 ; 4 :474-479.
- 29 | Huuskonen M, Jarvisalo J, Koskinen H, Nickels J, Rasanen J, Asp S. Preliminary results from a cohort of workers exposed to wollastonite in a Finnish limestone quarry. *Scand. J. Work Environ. Health* 1983 ; 9 :169-175.
- 30 | Hurbánková M, Hraškov D, Beňo M et al. Combined effect of selected mineral fibres and tobacco smoke on respiratory tract in rats. *Cent Eur J Public Health.* 2014 Sep ;22(3) :159-163. Huuskonen M, Jarvisalo J, Koskinen H, Nickels J, Rasanen J, Asp S. Preliminary results from a cohort of workers exposed to wollastonite in a Finnish limestone quarry. *Scand. J. Work Environ. Health* 1983 ; 9 :169-175.
- 31 | Wollastonite [MAK Value Documentation, 2001]. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 2012 : 298-315.
- 32 | Zumwalde R. Industrial hygiene study of the Interpace Corporation, Willsboro, New York. Cincinnati, OH : U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health, IWS 052.12.10, 1977 Jul ; :1-82
- 33 | Hanke WE. Health hazard evaluation determination report, MHEA 81-112, NYCO, Willsboro, New York. NIOSH 1983 Jan ; 1-25
- 34 | Huuskonen Ms, Tossavainen A, Koskinen H, Zitting A, Korhonen O, Nickels J et al. Wollastonite exposure and lung fibrosis. *Environ. Res.* 1983, vol. 30, n° 2, 291-304.
- 35 | Tuomi T, Salmi, T & Tossavainen A. Evaluation of occupational exposure to wollastonite with scanning electron microscopy. In : SCANDEM-82 Proceedings, Iyväskylä, Finland, Scandinavian Society for Electron Microscopy. (1982).
- 36 | Emploi des matériaux pulvérulents. Guide pratique de ventilation 17. INRS ; 2004.