



HAL
open science

Évaluation de l'exposition et des risques sanitaires en métallurgie extractive et primaire du nickel

Alexis Ameline

► **To cite this version:**

Alexis Ameline. Évaluation de l'exposition et des risques sanitaires en métallurgie extractive et primaire du nickel. Médecine humaine et pathologie. 2020. dumas-02969280

HAL Id: dumas-02969280

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02969280>

Submitted on 27 Oct 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance.

La propriété intellectuelle du document reste entièrement celle du ou des auteurs. Les utilisateurs doivent respecter le droit d'auteur selon la législation en vigueur, et sont soumis aux règles habituelles du bon usage, comme pour les publications sur papier : respect des travaux originaux, citation, interdiction du pillage intellectuel, etc.

Il est mis à disposition de toute personne intéressée par l'intermédiaire de [l'archive ouverte DUMAS](#) (Dépôt Universitaire de Mémoires Après Soutenance).

Si vous désirez contacter son ou ses auteurs, nous vous invitons à consulter la page de DUMAS présentant le document. Si l'auteur l'a autorisé, son adresse mail apparaîtra lorsque vous cliquerez sur le bouton « Détails » (à droite du nom).

Dans le cas contraire, vous pouvez consulter en ligne les annuaires de l'ordre des médecins, des pharmaciens et des sages-femmes.

Contact à la Bibliothèque universitaire de Médecine
Pharmacie de Grenoble :
bump-theses@univ-grenoble-alpes.fr

Année : 2020

**EVALUATION DE L'EXPOSITION ET DES RISQUES SANITAIRES EN
METALLURGIE EXTRACTIVE ET PRIMAIRE DU NICKEL**

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

DIPLÔME D'ÉTAT

Alexis AMELINE

[Données à caractère personnel]

THÈSE SOUTENUE PUBLIQUEMENT À LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE
GRENOBLE

Le : 05/10/2020

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE

Président du jury :

Professeur Vincent BONNETERRE

Membres :

Professeur Anne MAITRE, « directrice de thèse »

Professeur Luc FONTANA

Docteur Renaud PERSOONS

Année : 2020

**EVALUATION DE L'EXPOSITION ET DES RISQUES SANITAIRES EN
METALLURGIE EXTRACTIVE ET PRIMAIRE DU NICKEL**

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR EN MÉDECINE

DIPLÔME D'ÉTAT

Alexis AMELINE

[Données à caractère personnel]

THÈSE SOUTENUE PUBLIQUEMENT À LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE
GRENOBLE

Le : 05/10/2020

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE

Président du jury :

Professeur Vincent BONNETERRE

Membres :

Professeur Anne MAITRE, « directrice de thèse »

Professeur Luc FONTANA

Docteur Renaud PERSOONS

L'UFR de Médecine de Grenoble n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses ; ces opinions sont considérées comme propres à leurs auteurs.

TABLE DES MATIERES

Liste des enseignants de l'UFR de médecine	5
Remerciements	9
Résumé.....	12
Partie 1 – Le Nickel : extraction, production et usage	13
Chapitre 1 - Généralités sur le nickel.....	13
1 – Histoire du nickel.....	13
1.1 – Antiquité	13
1.2 – Découverte de l'élément nickel.....	13
1.3 – Essor industriel	13
2 – Usage du nickel	14
2.1 – Monnaies	14
2.2 – Acier inoxydable	14
2.3 – Autre alliages de nickel.....	15
2.4 – Traitement de surface	15
2.5 – Catalyseur chimiques.....	16
2.6 – Batteries rechargeables.....	16
3 – Le nickel et ses composés	16
3.1 – Nickel élémentaire.....	16
3.2 – Principaux composés du nickel et leurs usages.....	17
Chapitre 2 – Du minerai au produit fini : les différentes étapes de la métallurgie	20
1 – Exploration	20
2 – Exploitation minière	21
2 – La minéralurgie.....	22
3 – La métallurgie.....	22
3.1 – Métallurgie extractive	22
3.2 – Métallurgie d'élaboration (ou d'affinage).....	24
3.3 – Métallurgie de transformation.....	24
4 – Le recyclage	25

Chapitre 3 - Extraction et fabrication du nickel	26
1 – Gisement de nickel	26
1.1 – Minerais sulfurés	26
1.2 – Minerais oxydés.....	27
1.3 – Nodules polymétalliques sous-marins.....	28
2 – Spécificité de la métallurgie du nickel (4,7)	28
2.1 – Gisements oxydés.....	30
2.2 – Gisements Sulfurés.....	32
3 – Exemples d’entreprise de production du nickel : du minerai au produit	34
3.1 – Groupe Eramet, Usine SLN de Nouvelle Calédonie (gisements oxydés, minerai saprolite)	34
3.2 – Grouper Eramet, Usine de de Sandouville, France.....	37
3.3 – Groupe Boliden, Usine Harjavalta, Finlande (gisements sulfurés) (4,8–10).....	43
Partie 2 : risques sanitaires De l’exposition au nickel	50
Chapitre 1 - Toxicocinétique du nickel	50
1 – Absorption.....	50
2 – Distribution.....	51
3 – Métabolisme	51
4 – Elimination	51
Chapitre 2 – Effets toxiques sur l’homme	53
1 – Toxicité aigüe	53
1.1 – Nickel métallique et composés du nickel	53
1.2 – Nickel carbonyle (22).....	53
2 – Allergie cutanée (23)	54
3 – Allergie respiratoire.....	55
4 – Toxicité chronique.....	56
5 – Cancérogénicité.....	56
6 – Reprotoxicité	58
7 – Dispositions légales : Maladie professionnelle	59

Partie 3 - Evaluation du risque lié à l'exposition au nickel et ses composés dans le domaine de l'extraction et la raffinerie du nickel	60
Chapitre 1 – Généralités sur l'évaluation du risque et le suivi des expositions professionnels.....	60
1 – Evaluation du risque professionnel.....	60
1.1 – Principe d'évaluation du risque professionnel.....	60
1.2 – L'évaluation du risque lié à l'exposition au nickel appliqué à l'industrie de l'extraction et la raffinerie du nickel.....	60
2 – Suivi de l'exposition professionnelle.....	61
2.1 – Principe et intérêt du suivi d'exposition professionnelle.....	61
2.2 – Suivi atmosphérique.....	61
2.3 – Suivi biologique	63
Chapitre 2 – Evaluation du risque lié au nickel dans l'industrie métallurgique	67
1 – Introduction.....	67
2 – Méthode.....	68
3 – Résultats.....	70
3.1 – Spéciation des composés du nickel	70
3.2 – Niveaux atmosphériques de Ni total ou inhalable	73
3.3 – Evolution des niveaux atmosphériques de Ni entre 1953 et 2014	76
3.4 – Niveaux urinaires de Ni.....	79
4 – Discussion.....	83
4.1 – Résultats	83
4.2 – Limites	83
4.3 – Proposition de surveillance des expositions en entreprise.....	84
Bibliographie	87

LISTE DES ENSEIGNANTS DE L'UFR DE MEDECINE



Doyen de la Faculté : Pr. Patrice MORAND

Année 2019-2020

ENSEIGNANTS DE L'UFR DE MEDECINE

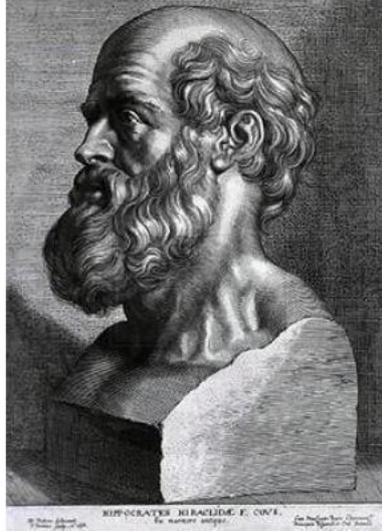
CORPS	NOM-PRENO	Discipline universitaire
PU-PH	ALBALADEJO Pierre	Anesthésiologie-réanimation et médecine péri-opératoire
PU-PH	APTEL Florent	Ophthalmologie
PU-PH	ARVIEUX-BARTHELEMY Catherine	Chirurgie viscérale et digestive
PU-PH	BAILLET Athan	Rhumatologie
PU-PH	BARONE-ROCHETTE Gilles	Cardiologie
PU-PH	BAYAT Sam	Physiologie
MCF Ass.MG	BENDAMENE Farouk	Médecine Générale
PU-PH	BENHAMOU Pierre Yves	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	BERGER François	Biologie cellulaire
MCU-PH	BIDART-COUTTON Marie	Biologie cellulaire
PU-PH	BLAISE Sophie	Chirurgie vasculaire ; médecine vasculaire
MCU-PH	BOISSET Sandrine	Bactériologie-virologie
PU-PH	BOLLA Michel	Cancérologie-Radiothérapie
PU-PH	BONAZ Bruno	Gastroentérologie, hépatologie, addictologie
PU-PH	BONNETERRE Vincent	Médecine et santé au travail
PU-PH	BOREL Anne-Laure	Nutrition
PU-PH	BOSSON Jean-Luc	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	BOTTARI Serge	Biologie cellulaire
PR Ass.MG	BOUCHAUD Jacques	Médecine Générale
PU-PH	BOUGEROL Thierry	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	BOUILLET Laurence	Médecine interne
MCU-PH	BOUSSAT Bastien	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	BOUZAT Pierre	Anesthésiologie-réanimation et médecine péri-opératoire
PU-PH	BRAMBILLA Christian	Pneumologie
PU-PH	BRAMBILLA Elisabeth	Anatomie et cytologie pathologiques
MCU-PH	BRENIER-PINCHART Marie Pierre	Parasitologie et mycologie
PU-PH	BRICAULT Ivan	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	BRICHON Pierre-Yves	Chirurgie thoracique et cardiovasculaire
MCU-PH	BRIOT Raphaël	Thérapeutique-médecine de la douleur
MCU-PH	BROUILLET Sophie	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
PU-PH	CAHN Jean-Yves	Hématologie
PU-PH	CARPENTIER Patrick	Chirurgie vasculaire, médecine vasculaire
PR Ass.MG	CARRILLO Yannick	Médecine Générale
PU-PH	CESBRON Jean-Yves	Immunologie
PU-PH	CHABARDES Stephan	Neurochirurgie
PU-PH	CHABRE Olivier	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	CHAFFANJON Philippe	Anatomie

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	CHARLES Julie	Dermato-vénérologie
MCF Ass.MG	CHAUVET Marion	Médecine Générale
PU-PH	CHAVANON Olivier	Chirurgie thoracique et cardio- vasculaire
PU-PH	CHIQUET Christophe	Ophthalmologie
PU-PH	CHIRICA Mircea	Chirurgie viscérale et digestive
PU-PH	CINQUIN Philippe	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	CLAVARINO Giovanna	Immunologie
PU-PH	COHEN Olivier	Histologie, embryologie et cytogénétique
PU-PH	COURVOISIER Aurélien	Chirurgie infantile
PU-PH	COUTTON Charles	Génétique
PU-PH	COUTURIER Pascal	Gériatrie et biologie du vieillissement
PU-PH	CRACOWSKI Jean-Luc	Pharmacologie fondamentale, pharmacologie clinique
PU-PH	CURE Hervé	Cancérologie
PU-PH	DEBATY Guillaume	Médecine d'Urgence
PU-PH	DEBILLON Thierry	Pédiatrie
PU-PH	DECAENS Thomas	Gastro-entérologie, Hépatologie
PU-PH	DEMATTEIS Maurice	Addictologie
PU-PH	DEMONGEOT Jacques	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	DERANSART Colin	Physiologie
PU-PH	DESCOTES Jean-Luc	Urologie
PU-PH	DETANTE Olivier	Neurologie
MCU-PH	DIETERICH Klaus	Génétique
MCU-PH	DOUTRELEAU Stéphane	Physiologie
MCU-PH	DUMESTRE-PERARD Chantal	Immunologie
PU-PH	EPAULARD Olivier	Maladies infectieuses ; Maladies tropicales
PU-PH	ESTEVE François	Biophysique et médecine nucléaire
MCU-PH	EYSSERIC Hélène	Médecine légale et droit de la santé
PU-PH	FAUCHERON Jean-Luc	Chirurgie viscérale et digestive
MCU-PH	FAURE Julien	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	FERRETTI Gilbert	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	FEUERSTEIN Claude	Physiologie
PU-PH	FONTAINE Éric	Nutrition
PU-PH	FRANCOIS Patrice	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
MCU-MG	GABOREAU Yoann	Médecine Générale
PU-PH	GARBAN Frédéric	Hématologie ; Transfusion
PU-PH	GAUDIN Philippe	Rhumatologie
PU-PH	GAVAZZI Gaëtan	Gériatrie et biologie du vieillissement
PU-PH	GAY Emmanuel	Neurochirurgie
MCU-PH	GILLOIS Pierre	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	GIOT Jean-Philippe	Chirurgie plastique, reconstructrice et esthétique
MCU-PH	GRAND Sylvie	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	GRIFFET Jacques	Chirurgie infantile
MCU-PH	GUZUN Rita	Nutrition
PU-PH	HAINAUT Pierre	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	HALIMI Serge	Nutrition
PU-PH	HENNEBICQ Sylviane	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
PU-PH	HOFFMANN Pascale	Gynécologie-obstétrique

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	HOMMEL Marc	Neurologie
PU-MG	IMBERT Patrick	Médecine Générale
PU-PH	JOUK Pierre-Simon	Génétique
PU-PH	KAHANE Philippe	Physiologie
MCU-PH	KASTLER Adrian	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	KRAINIK Alexandre	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	LABARERE José	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
MCU-PH	LABLANCHE Sandrine	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
MCU-PH	LANDELLE Caroline	Bactériologie – virologie ; Hygiène hospitalière
PU-PH	LANTUEJOL Sylvie	Anatomie et cytologie pathologiques
MCU-PH	LARDY Bernard	Biochimie et biologie moléculaire
MCU - PH	LE GOUELLEC Audrey	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	LECCIA Marie-Thérèse	Dermato-vénérologie
MCF Ass.MG	LEDOUX Jean-Nicolas	Médecine Générale
PU-PH	LEROY Vincent	Gastroentérologie ; hépatologie ; addictologie
PU-PH	LETOUBLON Christian	Chirurgie viscérale et digestive
PU-PH	LEVY Patrick	Physiologie
PU-PH	LONG Jean-Alexandre	Urologie
MCU-PH	LUPO Julien	Bactériologie-virologie
PU-PH	MAGNE Jean-Luc	Chirurgie vasculaire ; Médecine vasculaire
MCU-PH	MAIGNAN Maxime	Médecine d'urgence
PU-PH	MAITRE Anne	Médecine et santé au travail
MCU-PH	MALLARET Marie-Reine	Hygiène hospitalière
PU-PH	MALLION Jean-Michel	Cardiologie
MCU-PH	MARLU Raphaël	Hématologie ; Transfusion
MCU-PH	MAUBON Danièle	Parasitologie et mycologie
PU-PH	MAURIN Max	Bactériologie-virologie
MCU-PH	MC LEER Anne	Histologie, embryologie et cytogénétique
MCU-PH	MONDET Julie	Histologie, embryologie et cytogénétique
PU-PH	MORAND Patrice	Bactériologie-virologie
PU-PH	MOREAU-GAUDRY Alexandre	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	MORO Elena	Neurologie
PU-PH	MORO-SIBILOT Denis	Pneumologie
MCU-PH	MORTAMET Guillaume	Pédiatrie
PU-PH	MOUSSEAU Mireille	Cancérologie
PU-PH	MOUTET François	Chirurgie plastique, reconstructrice et esthétique ; brûlologie
MCF Ass.MG	ODDOU Christel	Médecine Générale
MCU-PH	PACLET Marie-Hélène	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	PAILHE Régis	Chirurgie orthopédique et traumatologie
PU-PH	PALOMBI Olivier	Anatomie
PU-PH	PARK Sophie	Hématologie ; Transfusion
PU-PH	PASSAGLIA Jean-Guy	Anatomie
PR Ass.MG	PAUMIER-DESBRIERES Françoise	Médecine Générale
PU-PH	PAYEN DE LA GARANDERIE Jean-François	Anesthésiologie-réanimation et médecine péri-opératoire
MCU-PH	PAYSANT François	Médecine légale et droit de la santé
MCU-PH	PELLETIER Laurent	Biologie cellulaire
PU-PH	PELLOUX Hervé	Parasitologie et mycologie

CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	PEPIN Jean-Louis	Physiologie
PU-PH	PERENNOU Dominique	Médecine physique et de réadaptation
PU-PH	PERNOD Gilles	Médecine vasculaire
PU-PH	PIOLAT Christian	Chirurgie infantile
PU-PH	PISON Christophe	Pneumologie
PU-PH	PLANTAZ Dominique	Pédiatrie
PU-PH	POIGNARD Pascal	Bactériologie-virologie
PU-PH	POLACK Benoît	Hématologie
PU-PH	POLOSAN Mircea	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	RAMBEAUD Jean-Jacques	Urologie
PU-PH	RAY Pierre	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
MCU-PH	RENDU John	Biochimie et biologie moléculaire
MCU-PH	RIALLE Vincent	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	RIETHMULLER Didier	Gynécologie-obstétrique ; gynécologie médicale
PU-PH	RIGHINI Christian	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	ROMANET Jean Paul	Ophthalmologie
PU-PH	ROSTAING Lionel	Néphrologie
MCU-PH	ROUSTIT Matthieu	Pharmacologie fondamentale ; pharmacologie clinique ; addictologie
MCU-PH	ROUX-BUISSON Nathalie	Biochimie et biologie moléculaire
MCF Ass.MG	ROYER DE VERICOURT Guillaume	Médecine Générale
MCU-PH	RUBIO Amandine	Pédiatrie
PU-PH	SARAGAGLIA Dominique	Chirurgie orthopédique et traumatologie
MCU-PH	SATRE Véronique	Génétique
PU-PH	SAUDOU Frédéric	Biologie cellulaire
PU-PH	SCHMERBER Sébastien	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	SCHWEBEL Carole	Médecine intensive-réanimation
PU-PH	SCOLAN Virginie	Médecine légale et droit de la santé
MCU-PH	SEIGNEURIN Arnaud	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	STAHL Jean-Paul	Maladies infectieuses ; Maladies tropicales
PU-PH	STANKE Françoise	Pharmacologie fondamentale
MCU-PH	STASIA Marie-José	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	STURM Nathalie	Anatomie et cytologie pathologiques
PU-PH	TAMISIER Renaud	Physiologie
PU-PH	TERZI Nicolas	Médecine intensive-réanimation
MCU-PH	TOFFART Anne-Claire	Pneumologie
PU-PH	TONETTI Jérôme	Chirurgie orthopédique et traumatologie
PU-PH	TOUSSAINT Bertrand	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	VANZETTO Gérald	Cardiologie
PU-PH	VUILLEZ Jean-Philippe	Biophysique et médecine nucléaire
PU-PH	WEIL Georges	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	ZAOUI Philippe	Néphrologie
PU-PH	ZARSKI Jean-Pierre	Gastroentérologie ; hépatologie ; addictologie

PU-PH : Professeur des Universités - Praticiens Hospitaliers
MCU-PH : Maître de Conférences des Universités - Praticiens Hospitaliers
PU-MG : Professeur des Universités de Médecine Générale
MCU-MG : Maître de Conférences des Universités de Médecine Générale
PR Ass.MG : Professeur des Universités Associé de Médecine Générale
MCF Ass.MG : Maître de Conférences Associé de Médecine Générale



SERMENT D'HIPPOCRATE

En présence des Maîtres de cette Faculté, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'HIPPOCRATE,

Je promets et je jure d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine.

Je donnerai mes soins gratuitement à l'indigent et n'exigerai jamais un salaire au dessus de mon travail. Je ne participerai à aucun partage clandestin d'honoraires.

Admis dans l'intimité des maisons, mes yeux n'y verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs, ni à favoriser le crime.

Je ne permettrai pas que des considérations de religion, de nation, de race, de parti ou de classe sociale viennent s'interposer entre mon devoir et mon patient.

Je garderai le respect absolu de la vie humaine.

Même sous la menace, je n'admettrai pas de faire usage de mes connaissances médicales contre les lois de l'humanité.

Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord mes remerciements aux membres du jury :

- Merci au **Professeur Anne Maitre** d'avoir accepté de diriger mon travail et d'avoir su m'encourager et me motiver sans jamais perdre patience. Merci pour ta positivité à toute épreuve.
- Merci au **Professeur Vincent Bonneterre** d'avoir accepté de présider ce jury. Ton expérience et tes connaissances en santé au travail sont un exemple pour moi.
- Merci au **Docteur Renaud Persoons** d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Merci de m'avoir initié à la toxicologie professionnelle.
- Merci au **Professeur Luc Fontana** d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements aux services de médecine du travail qui m'ont aidé dans mes premiers pas et en particulier à mes tuteurs : **Anne Sylvie** pour ta passion dans ton travail et **Véronique** pour tous tes conseils avisés.

Mes remerciements également aux services de médecine qui m'ont accueilli durant mon internat :

- L'équipe de rhumatologie de l'Hôpital Sud pour mes premiers pas en tant qu'interne, en particulier **Claire** et **Marine** pour leur patience et leur pédagogie.
- L'équipe de rééducation cardiaque de l'Hôpital Sud, merci à **Elisabeth** et **Laurence**.
- L'équipe du centre de la douleur de la Clinique Mutualiste, merci à **Jean-Michel, Erik, Rym** et **Emilie**.

Mes remerciements à mes co-internes qui ont su égayer mes journées de travail : Carolina, Thomas, Guillaume, Chloé.

A tous les internes de médecine du travail : Sabine, Léa, Sylvio, Valentin et les petits nouveaux.

A toute l'équipe de Limoges sans qui l'externat aurait été bien différent : **Benjamin, Grégoire, Hugo, Victor, Yvan.**

A tous les amis de Rennes, de Grenoble et d'ailleurs : Quentin, Anouk, Tanguy, Marie, Jérôme, Leila, Héloïse, Vincent, Florentin, Elise, Gaëlle, Anaëlle, Carolina, ... La liste est longue et j'ai peur d'oublier quelqu'un, alors à tous, merci pour les moments passés ensemble.

A mes parents, pour avoir fait moi de ce que je suis

Et évidemment à Romane, pour tout ce que tu m'as apporté et pour tout ce qui nous attend...

RESUME

THÈSE SOUTENUE PAR : Alexis AMELINE

TITRE :

Evaluation de l'exposition et des risques sanitaires en métallurgie extractive et primaire du nickel

CONCLUSION :

L'industrie du nickel est vaste et complexe, avec des procédés d'extraction différents selon l'origine du minerai. L'objectif de cette thèse est d'évaluer, à travers la littérature scientifique disponible, les niveaux d'exposition professionnelle au nickel et les risques sanitaires dans la métallurgie extractive et primaire. La première partie décrit les différents procédés d'extraction et de transformation utilisés selon l'origine du minerai, ainsi que les principales utilisations du nickel. La seconde partie résume les principaux risques toxiques du nickel ainsi que sa toxicocinétique chez l'homme. La troisième partie recense les niveaux d'exposition au nickel publiés pour l'industrie métallurgie extractive et primaire. Une recherche documentaire a été conduite sur pubmed avec les mots clés "nickel" "occupational exposure" et "nickel workers" pour les articles parus depuis 1980. 12 articles ont été retenus, publiés entre 1991 et 2017. Tous comportaient des niveaux atmosphériques mais seulement 4 comportait des niveaux biologiques. Les niveaux atmosphériques sont relativement proches des valeurs de référence française en vigueur (0,1 mg/m³ pour les composés solubles et 1 mg/m³ pour les composés insolubles du nickel). Ces valeurs sont néanmoins nettement supérieures à celle adoptée par l'ECHA en 2018 (0,03mg/m³ pour la fraction inhalable). On observe également une tendance à la diminution des niveaux d'émissions depuis 30 ans. Les niveaux urinaires sont tous au-dessus de la valeur cible de 3 µg/L proposée par la FIOH (seule valeur disponible) dans le cadre d'une exposition professionnelle au nickel, tout type confondu (nickel soluble ou insoluble). A l'issue de ce travail, un protocole d'évaluation de l'exposition professionnelle a été proposé : après une analyse de la spéciation des différentes espèces chimiques du nickel dans les unités et/ou procédés métallurgiques propres à chaque entreprise, des campagnes de suivi régulier des concentrations atmosphériques de nickel total seront mis en place. Concernant le suivi biologique, un suivi urinaire régulier dans les unités où le nickel soluble est prédominant nous semble tout à fait justifié pour mesurer l'exposition réelle des salariés. Il nous semble également nécessaire de réaliser des études complémentaires pour les secteurs avec une exposition aux espèces de nickel peu ou pas solubles afin de déterminer des valeurs limites biologiques pertinentes.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Grenoble, le : 24/09/20

LE DOYEN

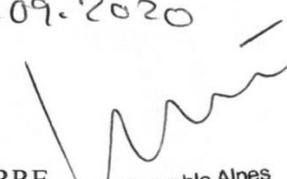


Pr. Patrice MORAND
Pour le Président
et par délégation
—
Le Doyen de Médecine
Pr. Patrice MORAND

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE

le 17.09.2020

Pr. Vincent BONNETERRE



CHU Grenoble Alpes
Médecine et Santé au Travail
Pr V. BONNETERRE
Chef de Service - RPPS 1000 313 1199
CS 10217 - 38043 GRENOBLE cedex 9

PARTIE 1 – LE NICKEL : EXTRACTION, PRODUCTION ET USAGE

CHAPITRE 1 - GENERALITES SUR LE NICKEL

1 – HISTOIRE DU NICKEL

1.1 – Antiquité

Les premières traces d'utilisation du nickel remontent à l'antiquité, aux alentours de 3 500 avant JC. Il s'agit de bronzes, découverts dans l'actuel Syrie, avec des faibles teneurs en nickel.

Des manuscrits chinois datant de 1 700 à 1400 avant JC relatent également de l'usage de « cuivre blanc ». Cela fait référence au “*paktong*”, un alliage de cupronickel, qui sera également exporté vers le Moyen Orient et l'Europe (1).

C'est d'ailleurs cette relative ressemblance au cuivre qui font du nickel un élément relativement récent dans l'industrie.

1.2 – Découverte de l'élément nickel

L'histoire du débute au 17^{ème} siècle en Allemagne, lorsque des mineurs firent la découverte d'un minerai marron-rouge qu'ils pensaient contenir du cuivre. Devant l'échec de l'exploitation de ce minerai pour en récupérer le cuivre, on lui donna alors le nom de « *Küpfernickel* » – traduit littéralement par « cuivre du diable ».

C'est seulement en 1751 que le nickel a été identifié en tant qu'élément métallique, par le chimiste suédois Axel Frederik Cronstedt. Il est alors nommé « nickel » en hommage aux mineurs allemands.

1.3 – Essor industriel

C'est seulement à la fin du 19^{ème} siècle que l'industrie du nickel prit son véritable essor. La première fonderie de niveau industriel vit le jour en Norvège en 1848, sur des gisements de nickel sulfuré. Puis en 1889 la demande en nickel pris de l'ampleur avec l'industrie de l'acier inoxydable. La Nouvelle-Calédonie devient alors le premier fournisseur de nickel entre 1875 et 1915 avec ses réserves en minerai oxydée très riche en nickel. Puis la découverte successive de large réserve au Canada en 1883 (Sudbury Basin), en Russie en 1920 (Norilsk-Talnakh) et en Afrique du Sud en 1924 (Merensky Reef) ont développé la production du nickel à l'échelle mondiale.

2 – USAGE DU NICKEL

Le nickel est omniprésent dans la vie courante et est devenu un élément indispensable dans l'industrie, en particulier en tant que métal d'addition dans de très nombreux alliages, dont les aciers inoxydables.

2.1 – Monnaies

Le nickel est une pièce de monnaie des États-Unis dont la valeur est de cinq centièmes de dollar américain, soit 5 cents. Ce terme d'usage est devenu le nom officiel de cette pièce depuis 1866. Elle est aujourd'hui composée de 75 % de cuivre et de 25 % de nickel.



Figure 1 : pièce de 5 cents US, surnommé « nickel »

2.2 – Acier inoxydable

L'acier inoxydable, couramment appelé *acier inox* ou *inox*, est un acier – alliage à base de fer, comportant jusqu'à 1,2% de carbone – avec une teneur en chrome d'au moins 10,5%. Sa particularité est d'être peu sensible à la corrosion.

L'ajout de nickel confère à l'acier inoxydable des propriétés très intéressantes de ductilité à basse température tout en restant utilisable à haute température. Ceci le rend extrêmement polyvalent à l'usage, permettant une meilleure capacité à la déformation et à l'étirement ainsi que des capacités de soudure plus importantes. Il est également non-magnétique, contrairement à l'acier et l'acier inoxydable sans nickel.

75% de la production mondiale d'acier inoxydable contient du nickel (inox 304 et 316 par exemple) et plus de 2/3 de la production mondiale de nickel est destiné à la production d'acier inoxydable.

Il existe de nombreuses nuances d'aciers inoxydables, avec des propriétés différentes. Ainsi les aciers inoxydables sont souvent désignés par leur teneur massique en nickel et chrome (par exemple, l'acier 18/10 correspond à un acier avec 18% de chrome et 10% de nickel)

L'acier inoxydable est ainsi indispensable dans un grand nombre d'applications :

- Le secteur alimentaire et de la santé de par sa facilité à être nettoyé et désinfecté
- L'industrie de manière générale : huile, essence, énergie, contrôle pollution, chimie et pharmaceutique
- Le transport : voiture, train, aérospatial et cargo
- L'architecture : bardage, mobilier urbain, béton armé
- Le traitement des eaux et canalisations

2.3 – Autre alliages de nickel

Le nickel peut s'incorporer à de nombreux alliages, notamment le chrome, le fer, le molybdène et le cuivre. Ces alliages ont une très grande résistance à la corrosion et aux variations de températures, ainsi que des capacités particulières, en particulier une mémoire de forme et un faible coefficient d'expansion.

2.4 – Traitement de surface

Le nickel intervient également dans le traitement de surface en apportant une résistance à l'usure et à la corrosion. Il offre également une excellente adhérence et est donc fréquemment utilisé en tant que « sous-couche » pour d'autres produits, comme par exemple le chrome.

Les deux procédés de traitement de surface sont :

- La galvanoplastie : Le nickel est déposé sur la surface à traiter par électrolyse. Ce procédé est particulièrement développé depuis ces 50 dernières années et est utilisé pour protéger de la corrosion (alliages ferreux ou cuivreux), conférer de la conductivité électrique (matière plastique) ou simplement à titre décoratif (automobile).
- Le nickelage chimique : il est réalisé sans électrolyse. Les pièces à traiter sont plongées dans des bains spécifiques afin d'obtenir des revêtements uniformes, d'épaisseur importante et de grande dureté.

2.5 – Catalyseur chimiques

Le nickel, obtenu à l'état divisé après réduction à basse température de son oxyde NiO, est doté de propriétés catalytiques. Elles sont mises à profit dans les réactions d'hydrogénation et d'hydrodésulfuration des produits pétroliers (catalyseurs Ni-Mo, ou Co-Ni-Mo, supportés sur alumine ou silico-aluminate), et dans l'industrie agro-alimentaire (production des huiles végétales).

2.6 – Batteries rechargeables

Le nickel est utilisé depuis longtemps dans le domaine des batteries rechargeables, Tout d'abord avec les batteries nickel-cadmium (NiCd), puis les batteries nickel métal hybride (NiMH) dans les années 80 qui ont trouvé leur usage dans les outils électroportatifs.

Dans les années 90 apparaissent les premières batteries lithium ion (Li-Ion) que l'on retrouve dans tous les produits de consommation courante d'aujourd'hui : smartphone, ordinateurs, ... La présence de nickel dans les batteries Li-ion permet de délivrer une plus grande puissance tout en conservant une bonne capacité de stockage.

Ces batteries sont également présentes dans les véhicules électriques, avec une demande en constante hausse.

3 – LE NICKEL ET SES COMPOSES

3.1 – Nickel élémentaire

Le nickel est un métal blanc argenté, brillant et dur, à cassure fibreuse, faisant partie des métaux non ferreux.

Il est malléable (facilement déformable par laminage), ductile (étirable en fils ou en barres sans se rompre) et magnétique (jusqu'à 350°C).



Figure 2 - Bloc de nickel pur

Le nickel occupe le numéro 28 de la classification de Mendeleïev. C'est un élément métal de transition appartenant au bloc d, et le plus léger du groupe 10 (numérotation IUPAC actuel). Sa masse atomique est d'environ 58,7 et il possède 5 isotopes naturelles stables ou quasi stables, dont le plus abondant est le 58 Ni (68%).

Son état d'oxydation le plus commun est Ni²⁺, présent en sels : chlorure de nickel, sulfate de nickel, nitrate de nickel, etc. Ses propriétés chimiques sont proches du fer, du cobalt, et du cuivre.

3.2 – Principaux composés du nickel et leurs usages

Il existe une très grande diversité de composés du nickel destinés à une multitude d'usages différents.

Tableau 1 – Résumés des principaux composés du nickel

Nom	Formule chimique	Formes physiques	Solubilité dans l'eau	Production
Nickel métal	Ni	Solide	Insoluble	Purifié par électrolyse ou procédé nickel carbonyle (Mond)
Oxyde de nickel	NiO	Poudre	Insoluble	Par grillage de nickel > 400°C en présence d'oxygène
Sulfure de nickel	NiS	Solide	Très peu soluble	Par traitement des minerais sulfurés
Chlorure de nickel	NiCl ₂	Solide	Très soluble	Par réaction avec de l'acide chlorhydrique
Nitrate de nickel	Ni(NO ₃) ₂	Solide	Très soluble	Par réaction entre l'acide nitrique et le nitrate de nickel hexahydraté
Sulfate de nickel	NiSO ₄	Solide	Facilement soluble	Dissolution d'oxyde ou hydroxyde de nickel dans de l'acide sulfurique
Nickel Carbonyle	Ni(CO) ₄	Liquide	Très soluble	Par réaction du CO avec de la poudre de nickel à 50°C

3.2.1 – Oxydes et hydroxyde de nickel

Le terme oxyde de nickel peut renvoyer à différents composés chimiques, selon l'état d'oxydation du nickel : oxyde de nickel (II) (NiO), appelé également nickel monoxyde ; oxyde de nickel (III) (Ni₂O₃) ou oxyde de nickel (IV) (NiO₂).

L'oxyde de nickel (II) est un composé chimique de formule NiO. C'est un composé cristallin qui se présente sous la forme de poudre verte (en conditions stœchiométrique) ou noire. L'oxyde de nickel noir sert de précurseur dans la fabrication de nombreux sels de nickel. L'oxyde de nickel vert est lui utilisé en tant que pigment dans la fabrication de céramiques et dans la verrerie. L'oxyde de nickel peut également être utilisé dans la production d'alliage acier et d'acier inoxydable. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides et l'ammoniaque.



Figure 3 - Oxyde de nickel

L'oxyde de nickel III et l'oxyde de nickel IV sont également des composés cristallins, présents sous forme de poudre. Ils peuvent être utilisés également en tant que pigment ou dans l'industrie chimique. Leur usage est cependant moins fréquent.

L'hydroxyde de nickel (II) est un composé inorganique de formule $\text{Ni}(\text{OH})_2$. C'est un composé solide de couleur vert, à structure cristalline. Il possède des propriétés oxydo-réductrices qui en font un composé très utilisé pour l'électrochimie, notamment pour la fabrication de batteries Ni-Cd, mais également tant que catalyseur intermédiaire en chimie. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque et dans la soude.



Figure 4 - hydroxyde de nickel

3.2.2 – Sulfure de nickel (sulfure de nickel, NiS)

Le sulfure de nickel est un composé chimique de formule NiS . Il peut être trouvé à l'état naturel sous forme minérale (milérite). C'est un composé solide de couleur noir, polymorphe, pratiquement insoluble dans l'eau. Il est utilisé en tant que catalyseur dans l'industrie pétrochimique et présent également en tant qu'intermédiaire dans le procédé hydrométallurgique des minerais silicatés.

Le sous sulfure de nickel, de formule Ni_3S_2 , est également un intermédiaire dans les procédés métallurgiques.

3.2.3 – Sels de nickel

Les sels sont des composés ioniques formant un produit neutre. Il existe une multitude de sels de nickel, tous très solubles, destinés à différents usages :

- Acétate de nickel : galvanisation, teinture, joint
- Carbonate de nickel : catalyse à base de nickel, pigment, réalisation d'autre composé de nickel (oxyde, poudre), verre teinté
- Ammonium sulfate de nickel : teinture (mordantage), finition métallique, nickelage
- Chlorure de nickel : catalyse à base de nickel, absorbe ammoniac dans masque à gaz
- Nitrate de nickel hexahydrate : intermédiaire batterie ni cd
- Sulfate de nickel hexahydrate : nickelage, ...

3.2.4 – Nickel carbonyle

Le tétracarbonyle de nickel, plus couramment appelé nickel carbonyle, est un composé chimique de formule $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Il s'agit d'un liquide incolore jaune pâle et figure parmi les plus toxiques utilisés en milieu industriel. C'est un produit intermédiaire dans la production de nickel de classe 1, exclusivement retrouvé dans le procédé Mond, et sert également dans la chimie des organométalliques.

Sa toxicité provient de sa très grande volatilité et son excellente liposolubilité. Le nickel carbonyle inhalé est très rapidement absorbé par voie pulmonaire, puis converti en Ni^{2+} et CO.

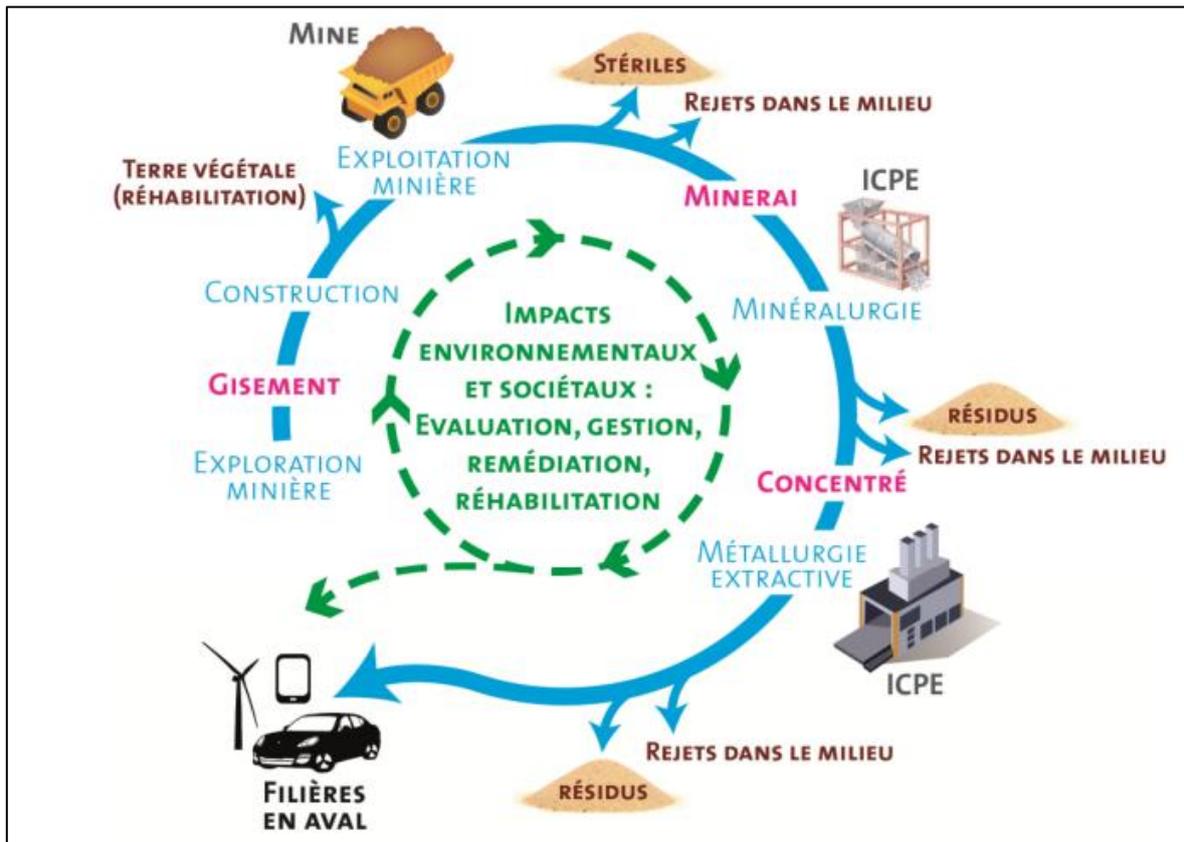


Figure 5 : Les différentes étapes de la production d'un métal à partir d'un minerai – Collection « La mine en France » tome 3, Février 2017, <http://www.mineralinfo.fr>

1 – EXPLORATION

L'exploration est l'étape préalable à toute exploitation minière. Un projet d'exploration a pour but de mettre en évidence et d'évaluer les ressources disponibles d'un gisement de minerais métalliques ou de minéraux industriels, en prenant en compte des critères techniques, environnementaux, sociétaux et économiques. Une fois un projet d'exploitation établi, on parle alors de « réserves » minérales et non plus de ressources.

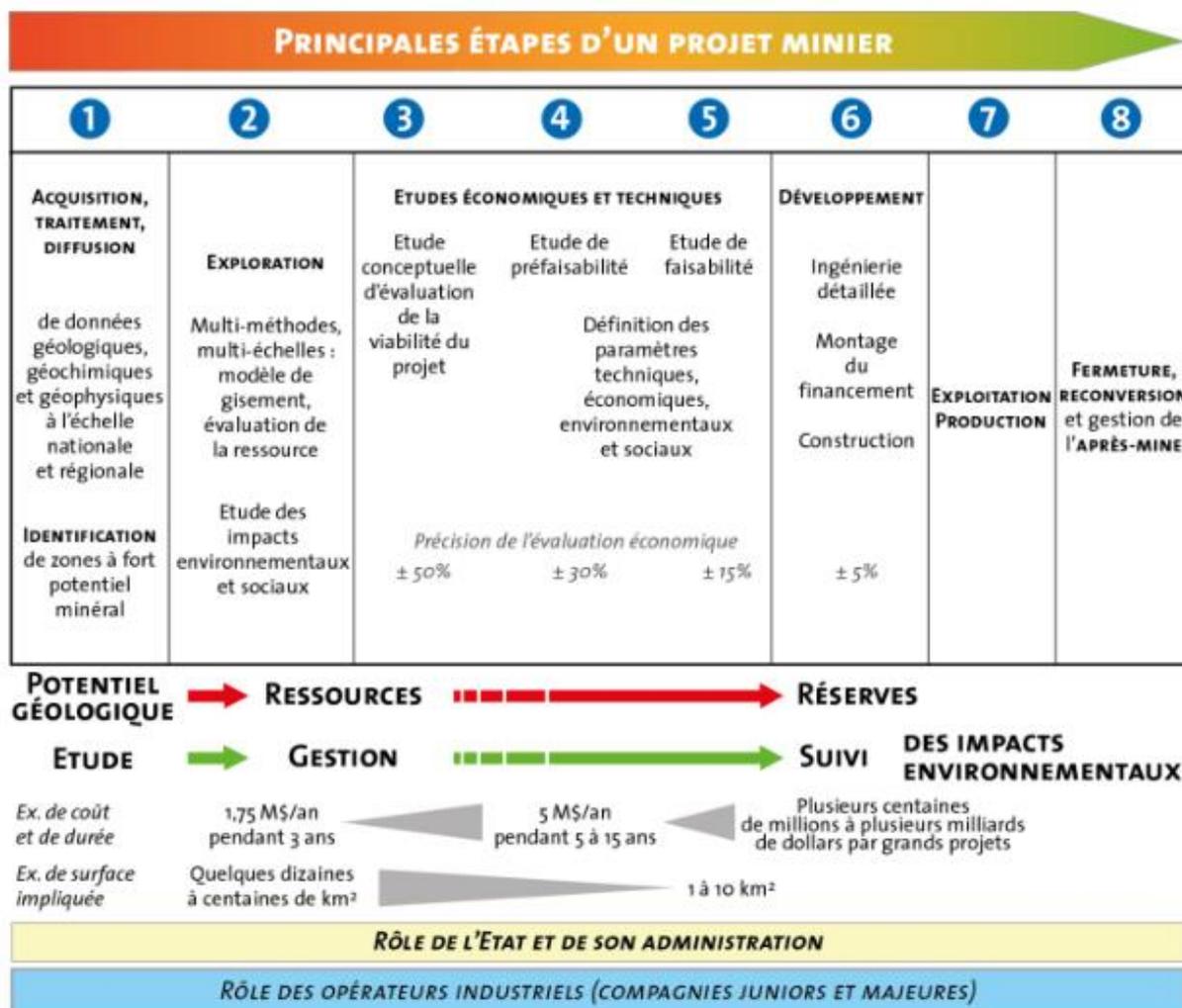


Figure 6 : Principales étapes d'un projet d'exploitation minière.
Collection « La mine en France » tome 3, Février 2017, <http://www.mineralinfo.fr>

2 – EXPLOITATION MINIÈRE

L'exploitation minière est la première phase du processus minier. Elle peut prendre deux formes différentes en fonction du gisement exploité : à ciel ouvert pour les minerais accessibles depuis la surface ou souterraine à partir de puits et de galeries. Le minerai ainsi extrait est ensuite traité pour séparer sa partie valorisable du reste par minéralurgie.

De nos jours, les mines à ciel ouvert sont les plus communes. Bien qu'économiquement plus viable que les mines sous terraines, elle nécessite souvent de gros aménagements et une bonne gestion des couches stériles.

2 – LA MINERALURGIE

Seconde étape dans la l'exploitation minière, la minéralurgie permet de séparer les différents minéraux valorisables des matières dites "stériles", c'est par conséquent également une étape d'enrichissement du minerai.

Tout d'abord il y a une préparation mécanique du minerai qui permet la "libération" des minéraux : le minerai extrait des mines est concassé puis broyé pour réduire leur taille. Cette étape permet d'obtenir des granulats de même taille et de libérer les matières stériles associées.

En fonction des propriétés physico-chimiques des différents minéraux (dimension, masse volumique, propriétés mécaniques et propriétés superficielles), différentes techniques d'extraction et de concentration sont mises en œuvre : séparation granulométrique, densimétrique, magnétique, par flottation ou par tri optique.

Cette étape est généralement réalisée directement à proximité des sites miniers dans le but de limiter les coûts liés au transport.

3 – LA METALLURGIE

La métallurgie, au sens industriel, est un terme général qui désigne l'ensemble des techniques d'extraction, d'élaboration et de mise en forme et de traitement des métaux et de leurs alliages. On distingue donc successivement la métallurgie extractive, la métallurgie d'élaboration et la métallurgie de transformation.

3.1 – Métallurgie extractive

Seulement quelques métaux peuvent être extraits à l'état natif sans traitement préalable, comme l'or, l'argent ou bien le cuivre. Hormis ces quelques exceptions, les métaux sont combinés à des minerais et mélangés à de la terre et des roches stériles (ou gangue).

Les procédés de métallurgie extractive permettent de réaliser une opération de réduction du minerai afin de le récupérer sous différentes formes. Il existe 3 procédés possédant chacun leur particularité : hydrométallurgie, pyrométallurgie et électrolyse. Ce dernier n'est pas employé pour l'extraction du nickel et ne sera pas abordé.

Le choix du procédé est facteur de nombreux paramètres. Le tableau 2 en résume les principaux aspects.

	Pyrométallurgie	Hydrométallurgie	Electrométallurgie
Investissement financier	Très important	Peu important	Intermédiaire
Consommation en énergie	Importante	Basse	Importante
Contraintes environnementales	Emissions de CO, SO2 et Nox	Produits chimiques (acide, base, ...)	Emissions de gaz
Vitesse de réaction	Haute	Basse	Intermédiaire
Cout de production	Bas	Intermédiaire	Haut
Degré de pureté des produits	Bas	Haut	Haut

Tableau 2 – Tableau comparatif des procédés de métallurgie extractive (2)

3.1.1 – Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie est un procédé d'extraction par voie humide. Il consiste à mettre en solution les différents métaux contenus dans un minerai ou un concentré, généralement réduit en poudre, afin de les séparer pour les valoriser.

Le procédé hydrométallurgique standard se décompose en 3 opérations successives :

- Une première étape de mise en solution des métaux appelés lixiviation (ou dissolution) ;
- Une seconde étape de purification et de concentration des métaux en solution, qui permet de séparer les différents constituants du minerai ;
- Puis une dernière étape de récupération (ou réduction) du métal voulu sous forme métallique.

Selon la nature du métal et des impuretés présentes dans le minerai de base, la lixiviation est réalisée habituellement soit à l'aide d'un acide, soit d'une base et d'un oxydant. Les métaux mis ainsi en solution se présentent sous forme ionique. La lixiviation étant rarement sélective, la solution contient des impuretés qui peuvent perturber ou nuire à l'extraction du métal.

La phase de purification permet de transférer les impuretés de la solution aqueuse à une autre phase par différentes techniques : cémentation, cristallisation, adsorption, précipitation,

séparation électrolytique. Le choix d'une de la technique est conditionné par plusieurs paramètres tels que la nature de l'élément à séparer ou sa quantité.

La récupération du métal est le plus souvent réalisé par électrolyse. Ce procédé permet d'obtenir un produit final avec un très haut degré de pureté, bien plus important que d'autres techniques de métallurgie, tout en étant moins énergivore.

A titre d'exemple, les métaux pouvant être traités par hydrométallurgie sont le zinc, le nickel, le cuivre, le cobalt, l'uranium, le chrome, le manganèse, le lithium...

3.1.2 – Pyrométallurgie

La pyrométallurgie est également un procédé de métallurgie extractive utilisable pour le nickel. C'est un procédé thermique qui permet la séparation et la récupération des métaux en trois étapes :

- Un pré-traitement permettant d'homogénéiser la source de métal (grillage)
- Un traitement thermique : fusion avec élimination des impuretés (scories ou laitiers) ou condensation pour récupérer le métal passé à l'état vapeur
- Un post-traitement thermique : par fusion ou électrolyse

3.2 – Métallurgie d'élaboration (ou d'affinage)

La métallurgie d'élaboration permet d'affiner le métal, en général par voie hydrométallurgique, afin d'en faire un produit à haut degré de pureté. A la fin de ce cycle de traitement, la composition chimique du métal est arrêtée et celui-ci est coulé sous forme de lingots, de billettes ou de barres qui seront utilisés pour composer des alliages ou directement transformés en pièces.

3.3 – Métallurgie de transformation

La métallurgie de transformation permet de conférer des propriétés mécaniques (élasticité, dureté, résistance, ...) à un métal tout en lui donnant une forme (barres, fils, pièces matricées ou forgées). C'est une étape essentielle pour des marchés exigeants sur la qualité et les performances des métaux tels que l'aéronautique ou l'énergie.

4 – LE RECYCLAGE

Le nickel fait partie des métaux non ferreux les plus intéressants à recycler du fait de sa valeur et de son excellente efficacité au recyclage. En effet les métaux, en particulier les métaux non ferreux, ont la particularité de conserver toute leur propriété après recyclage. Le recyclage est ainsi essentiel dans le cycle de vie du nickel et constitue un élément clé pour la gestion des réserves.

Les alliages de nickel ont une excellente durée de vie. On estime que près de 60% du nickel extrait est encore en circulation.

De plus, il existe un très fort taux de récupération – environ 40% – des chutes et autres déchets d'usinage issues des procédés industriels, qui sont alors réinjectés directement dans les filières de production.

Plus de 2/3 du nickel contenu dans les produits de consommation est également recyclé par des filières spécialisées (68% en 2010). Il provient en majeure partie des batteries et des voitures hybrides.

Environ 20% du nickel en circulation n'est jamais recyclé et finit en site d'enfouissement.

CHAPITRE 3 - EXTRACTION ET FABRICATION DU NICKEL

1 – GISEMENT DE NICKEL

Le nickel est le 5^{ème} élément le plus abondant sur terre et représente 2,4% de sa composition. Pour autant, il n'est que 24^{ème} dans la croûte terrestre – juste au-dessus du cuivre, du plomb et du zinc – à hauteur de 75 à 80 ppm.

Le nickel est extrait à partir de deux types de gisements : les gisements sulfurés et les gisements oxydés, ces derniers étant également séparés en 2 types, les silicatés et les latéritiques.

Les ressources mondiales en nickel sont actuellement évaluées à environ 200 millions de tonnes pour des réserves d'environ 90 à 100 millions de tonnes. Les gisements oxydés représentent à l'heure actuelle 60% de ces réserves, avec de nombreux projets d'exploration qui pourraient encore augmenter cette proportion (ex : île de Weda Bay en Indonésie estimée à presque 10 millions de tonnes). Depuis 2010, la production annuelle de nickel a dépassé les 2 millions de tonnes et continue de progresser chaque année (2,7 millions en 2019) (3).

Il existe une 3^{ème} source de nickel, les nodules polymétalliques sous-marins, qui représenteraient une ressource exploitable d'environ 300 millions de tonnes.

1.1 – Minerais sulfurés

Les gisements de minerais sulfurés sont associés aux roches éruptives issues des poussées de magma à travers la croûte terrestre ou présentes dans les eaux géothermales. Ces gisements sont très anciens (de 1,8 à 2,7 milliards d'années) et se forment indépendamment des conditions climatiques. Les minerais exploités sont sous la forme de pentlandite $(Ni,Fe)_9S_8$, associée en général à de la pyrrhotite Fe_7S_8 , de la pyrite (FeS_2) et de la chalcopirite $(CuFeS_2)$, avec des teneurs en nickel comprises entre 0,7 et 3%. Ces minerais peuvent également comporter d'autres métaux valorisables, principalement du cuivre, mais aussi du cobalt et des métaux précieux (or et platinoïdes)

Ces gisements sont majoritairement exploités en Russie (nord de la Sibérie), au Canada et en Australie dans des mines souterraines. Il existe quelques mines à ciel ouvert, comme la mine de Kevitsa en Finlande.

1.2 – Minerais oxydés

Les minerais oxydés sont des ensembles complexes issus de l'érosion des fonds océaniques en péridotite suite à leur émergence par mouvement tectoniques. Ce sont donc des gisements superficiels, que l'on retrouve généralement en zone tropical et plus particulièrement en Nouvelle-Calédonie, en Indonésie, aux Philippines et à Cuba.

Ce processus de dégradation est appelé processus de latérisation (destruction chimique des minéraux des péridotites, déplacement de certains éléments et cristallisation de nouveaux minéraux) et produit différent profil en fonction du degré d'érosion.

Ce processus aboutit à 2 types de minerais exploitables (4,5) :

- Les minerais silicatés (également appelés saprolites), qui se forme par substitution du magnésium de la serpentine par du nickel, nommé alors garniériste. Les minerais silicatés sont relativement riches en nickel, avec des teneurs comprises entre 2 et 3%, du fer entre 10 et 30%, ainsi que du magnésium et de la silice. Les gisements les plus riches en nickel se situent en Nouvelle-Calédonie, mais on en trouve également en Indonésie, en République Dominicaine, aux Philippines et au Brésil.
- Les minerais latérites (également appelés limonite et smectite), qui se forme par substitution du fer par le nickel. Ces minerais sont plus pauvres en nickel, avec des teneurs comprises entre 1 et 1,5%, et relativement riches en fer (40 à 50%) et en chrome (2 à 5%). Ils sont principalement exploités à Cuba, en Australie et en Grèce. Ces minerais sont également présents à la surface de tous les gisements silicatés. On en trouve par conséquent également en Nouvelle-Calédonie ou ils sont destinés à l'exportation pour traitement hydrométallurgique.

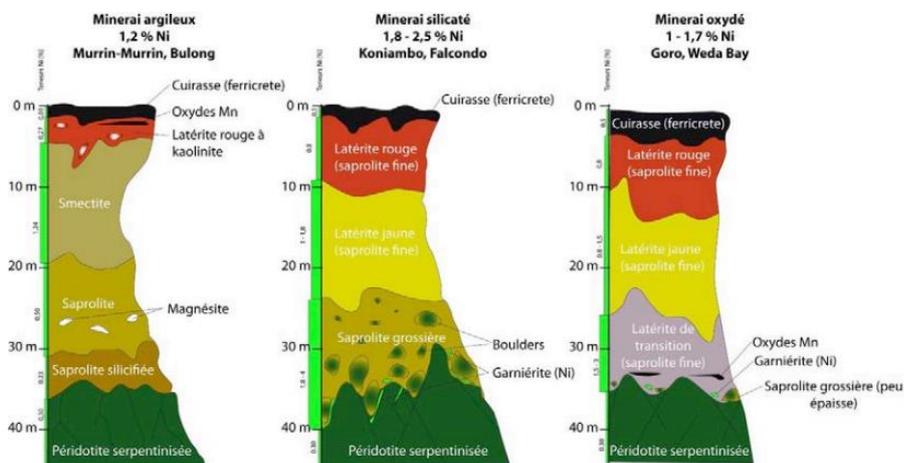


Figure 7 : Différents profils latéritiques exploités dans le monde.
Tiré du livre « Géologie des ressources minérales » de Jébrak et Marcoux, Edition 2008

1.3 – Nodules polymétalliques sous-marins

Les nodules polymétalliques sous-marins se présentant sous la forme de petites boules couleur brun-noir, de taille et de forme très variable, en général entre 5 et 10 cm de diamètre. Ces nodules reposent sur le fond océanique entre 4 000 et 6 000 mètres de profondeur. Ils sont constitués de différents éléments chimiques, notamment le manganèse et le fer (30% et 6% respectivement) et contiennent quelques métaux valorisables (nickel et cuivre à hauteur de 1,5% chacun, cobalt à 0,25%). Leurs valeurs économiques ont été démontrées et ils sont désormais classés comme ressources potentielles (évaluées à 290 millions de tonnes de nickel), avec des projets d'exploitations à l'étude en France, au Japon et aux Etats-Unis (6).

2 – SPECIFICITE DE LA METALLURGIE DU NICKEL (4,7)

Du fait de la grande diversité de minerais traités, la métallurgie du nickel à recours à de nombreux procédés différents. Les procédés doivent en effet prendre en compte de nombreux paramètres : le type de minerai extrait (sulfuré ou oxydé), la teneur en nickel du minerai, les éléments qui l'accompagnent, le produit d'élaboration final.

De manière générale, il y a 3 grandes étapes dans l'élaboration du nickel :

- 1) Une étape de préparation du minerai, correspondant à la minéralurgie
- 2) Une première étape de transformation métallurgique, correspondant à l'extraction métallurgique du nickel, et réalisé par voie pyrométallurgie ou hydrométallurgie
- 3) Une seconde étape de transformation métallurgique, en particulier pour les gisements sulfurés, correspondant au raffinage de produits intermédiaires en nickel de haute pureté

La métallurgie du nickel aboutit à la production de différents types de produit :

- Des produits intermédiaires :
 - Les concentrés sulfures-nickel-cobalt
 - La matte de nickel

- Et quatre grandes familles de produits d'élaboration :
 - Du nickel métal : vendu sous forme de cathodes de nickel, de poudres de nickel ou de billes de nickel (pellet)
 - Du ferronickel et de la fonte de nickel : vendu sous formes de lingots ou grenailles
 - Des oxydes métalliques : vendu sous la forme de poudre agglomérée (oxide sinter), en lingots ou en grenailles, avec des concentrations en nickel variant entre 75 et 95 %
 - Des sels de nickel et oxydes chimiques : destiné à l'industrie chimique

Les produits sont divisés en 2 catégories. Le nickel de classe 1 correspond au produit contenant >99% de nickel (poudres de nickel, cathode de nickel, ...) et le nickel de classe 2 correspond aux autres produits (ferronickel, fonte de nickel [iron pig], ...).

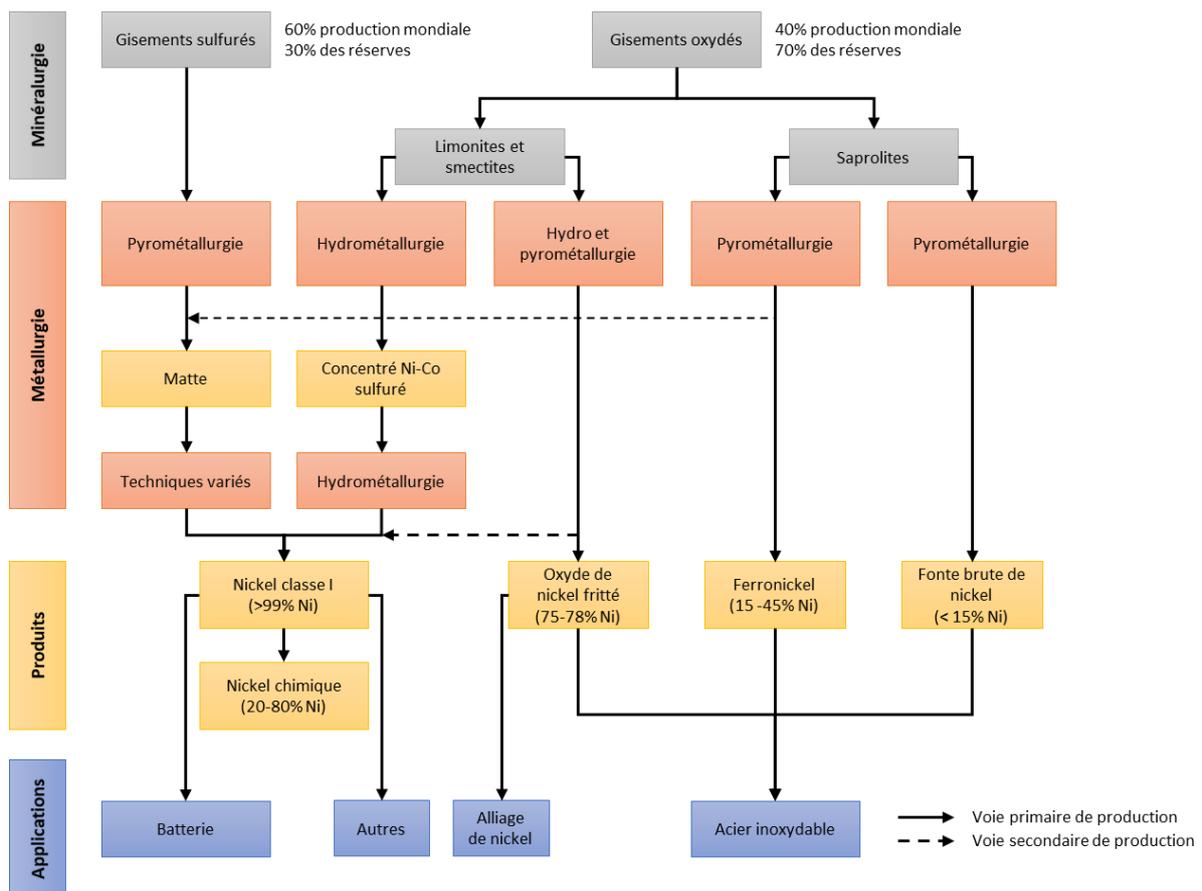


Figure 8 - Diagramme simplifié de la métallurgie extractive et d'affinage du nickel

2.1 – Gisements oxydés

Bien que les ressources mondiales en minerais oxydés soient les plus importantes, ces gisements sont moins exploités que les gisements sulfurés pour des raisons économiques.

Les minerais oxydés présentent en effet trois différences importantes du point de vue des traitements métallurgiques par rapport aux minerais sulfurés :

- Pas de concentration possible par voie physico-chimique alors que celle-ci est possible avec les minerais sulfurés permettant d'obtenir des produits concentrés contenant 10 à 15 % Ni (par flottation).
- Ne contiennent pas de soufre, élément qui apporte une quantité significative d'énergie lors du traitement des minerais sulfurés.
- Ne renferment pas de cuivre ou de métaux précieux mais contient du cobalt, à des teneurs très variables selon les types de minerais, ainsi que du fer.

Il faut également distinguer les minerais superficiels (limonite et smectite) du minerai profond (saprolite).

2.1.1 – Gisements saprolites

Minerais saprolites :

Leur relative pauvreté en fer permet de produire un ferronickel riche en nickel. Par ailleurs la quantité de magnésie importante (proche de 20%) demande une consommation trop importante d'acide sulfurique pour réaliser une extraction par hydrométallurgie. La plupart de ces gisements sont donc transformés en ferronickel par pyrométallurgie.

Le cobalt contenu n'est pas valorisé. Les minerais saprolites peuvent également servir à produire de la matte de nickel. Durant le traitement, le minerai passe par un convertisseur qui ajoute du soufre à sa composition pour produire une matte « synthétique ». Elle pourra être raffinée pour produire du nickel à haut degré de pureté.

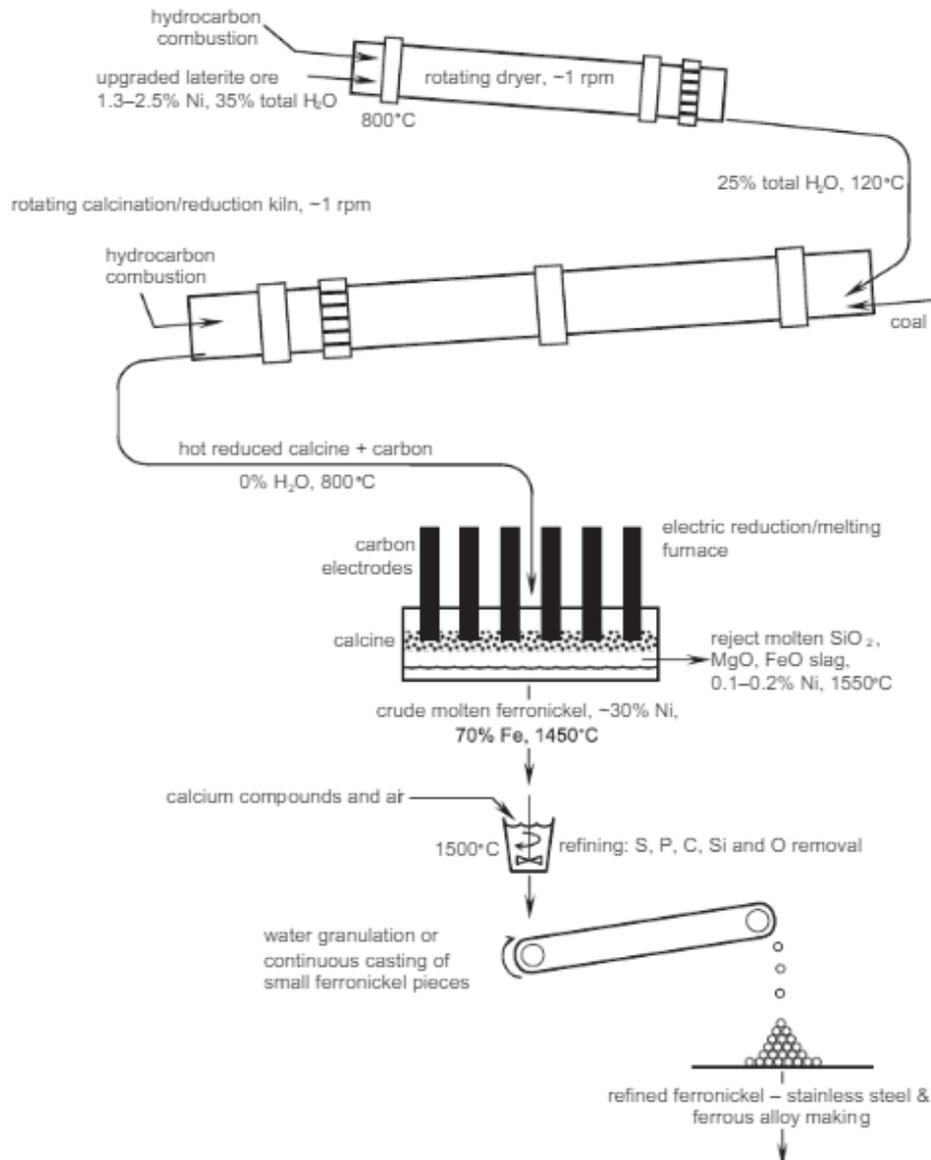


Figure 9 - Diagramme de flux de traitement de minerai saprolite en ferronickel (20-40% Ni et 80-60% Fe), par réduction des minerais oxydés au moyen de four électrique.

Tiré du livre « Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals »(7)

2.1.2 – Minerais superficiels

Les limonites et smectites ont une concentration beaucoup plus faible en magnésie (environ 3%), ce qui rend le procédé hydrométallurgique accessible et la lixiviation des minerais permet la précipitation du fer en hématite ce qui facilite son raffinage.

Les minerais limonites sont donc extraits par hydrométallurgie. Le procédé habituel est une lixiviation à l'acide sulfurique, suivi de la récupération du nickel lors de la phase de purification par précipitation et concentration ; puis séparation du nickel et du cobalt par une extraction par solvant ; finalement réduit par électro-extraction.

A noter que l'extraction du nickel des minerais superficiels ne permet pas de produire de la matte de nickel contrairement aux minerais saprolites

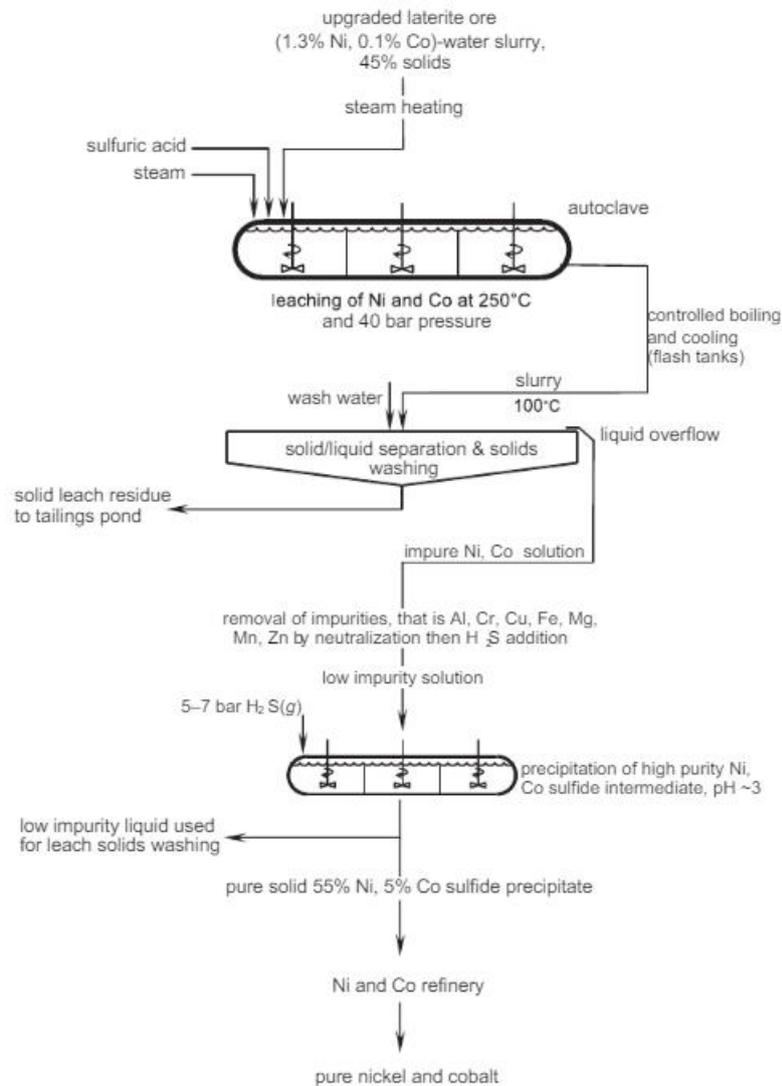


Figure 10 - Diagramme de flux de traitement de minerai superficiels (limonite et smectite). Le traitement est réalisé par hydrométallurgie par lixiviation à l'acide sulfurique et permet la production de concentré de nickel-cobalt-sulfure. Tiré du livre « Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals »(7)

2.2 – Gisements Sulfurés

Les minerais sulfurés sont enrichis par flottation pour obtenir des concentrés de nickel à hauteur de 10 à 20%. Ils sont ensuite traités par pyrométallurgie. Classiquement, il existe 2 procédés différents : le « fusion flash » et le four électrique, qui aboutissent à la production d'un laitier et d'une matte de nickel.

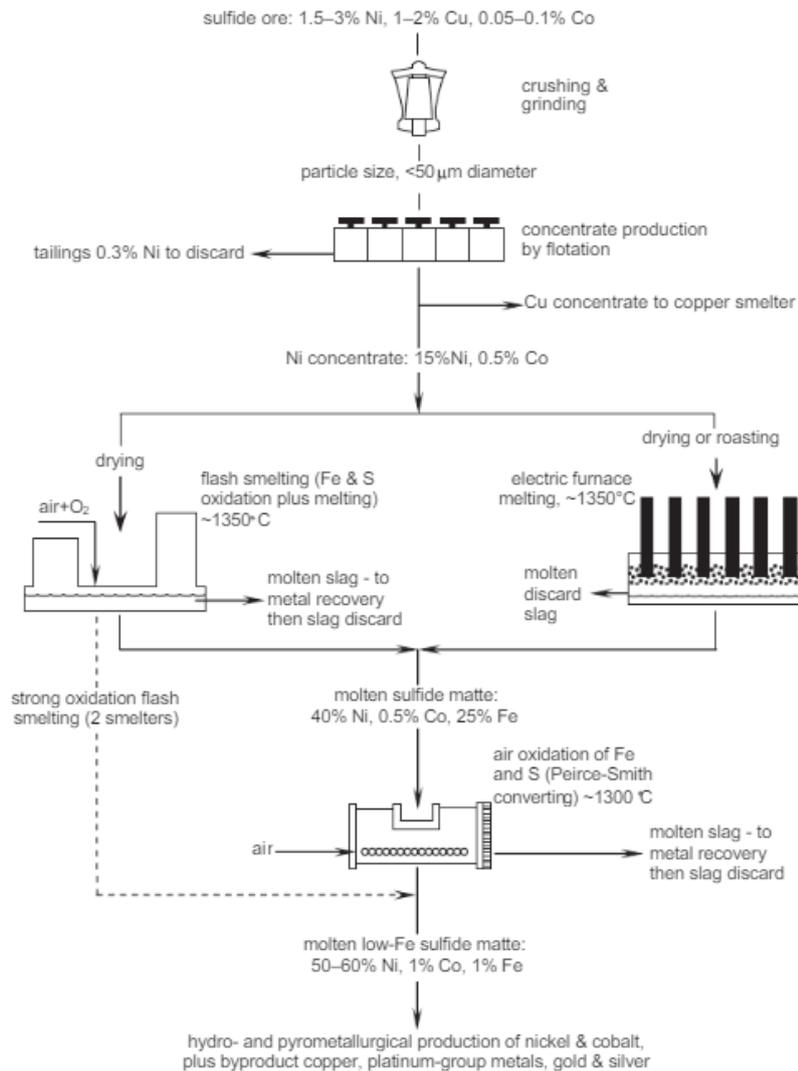


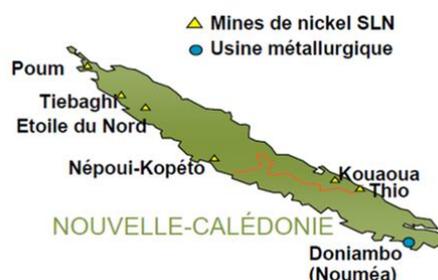
Figure 11 - Procédé d'extraction des gisements de nickel sulfurés. Le traitement permet l'obtention d'une matte de nickel. Tiré du livre « Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals »(7)

Cette matte de nickel est raffinée dans un second temps par différentes techniques d'hydrométallurgie afin de récupérer du nickel de classe 1 (nickel à haut degré de pureté, > 99,9 % de nickel) : lixiviation (au chlore ou à l'acide sulfurique), purification, séparation du nickel et du cobalt par extraction par solvant et récupération du nickel (électroextraction ou réduction à l'hydrogène)

3.1 – Groupe Eramet, Usine SLN de Nouvelle Calédonie (gisements oxydés, minerai saprolite)

3.1.1 – L'entreprise

Filiale du groupe Eramet, la « Société Le Nickel » (SLN) exploite les minerais oxydés de Nouvelle Calédonie. Le minerai est extrait depuis **6 centres miniers** réparti sur l'île, puis traité à l'usine métallurgique de Doniambo.



Les mines exploitées par SLN sont de haute qualité de par leurs teneurs en nickel et leurs réserves. Comme pour toute l'industrie minière, leurs conditions d'exploitation ont néanmoins évolué au cours des dernières années du fait principalement d'un recouvrement de minerais stériles plus épais, ce qui pèse sur les coûts de production. La SLN est le dixième producteur mondial de nickel, avec une production qui s'est stabilisée au cours des dernières années aux environs de 55 000 tonnes.

L'Usine de Doniambo commercialisait 2 produits jusqu'en Août 2016 : du ferronickel destiné à la sidérurgie et de la matte de nickel destiné aux opérations de raffinage effectué à Sandouville pour produire du nickel pur et des sels de nickel. À compter de 2017, seule la production de ferronickel s'est poursuivie. En 2018, la SLN a conforté sa place de premier producteur mondial de ferronickel avec une production de 54 250 tonnes de ferronickel destiné au marché de l'acier inoxydable.

3.1.2 – L'extraction du minerai

Le minerai exploité en Nouvelle Calédonie est un minerai oxydé silicaté, relativement riche en Nickel, avec des teneurs comprises entre 1,5 et 3% associée à du fer pour environ 10 à 30% et du magnésium et de la silice. A noter que la teneur en nickel baisse progressivement du fait de la grande durée d'exploitation, avec des teneurs de coupe approchant désormais les 1,6% contre plus de 10% au début d'exploitation

L'extraction du minerai est souvent facilitée par des tirs d'ébranlement et comporte 2 étapes :

- Le décapage des morts-terrains (cuirasse, grenaille ferrugineuse, latérite) sur des épaisseurs très variables (entre 1 et 30 m en Nouvelle-Calédonie) par des engins de type drag-line, pelle mécanique ou pelle hydraulique selon la configuration du terrain. Ceci permet une bonne sélectivité et un tri sur le front entre les parties stériles et les zones minéralisées.
- Un abattage du tout-venant du minerai silicaté par gradins de hauteur comprise entre 3 à 8 m.

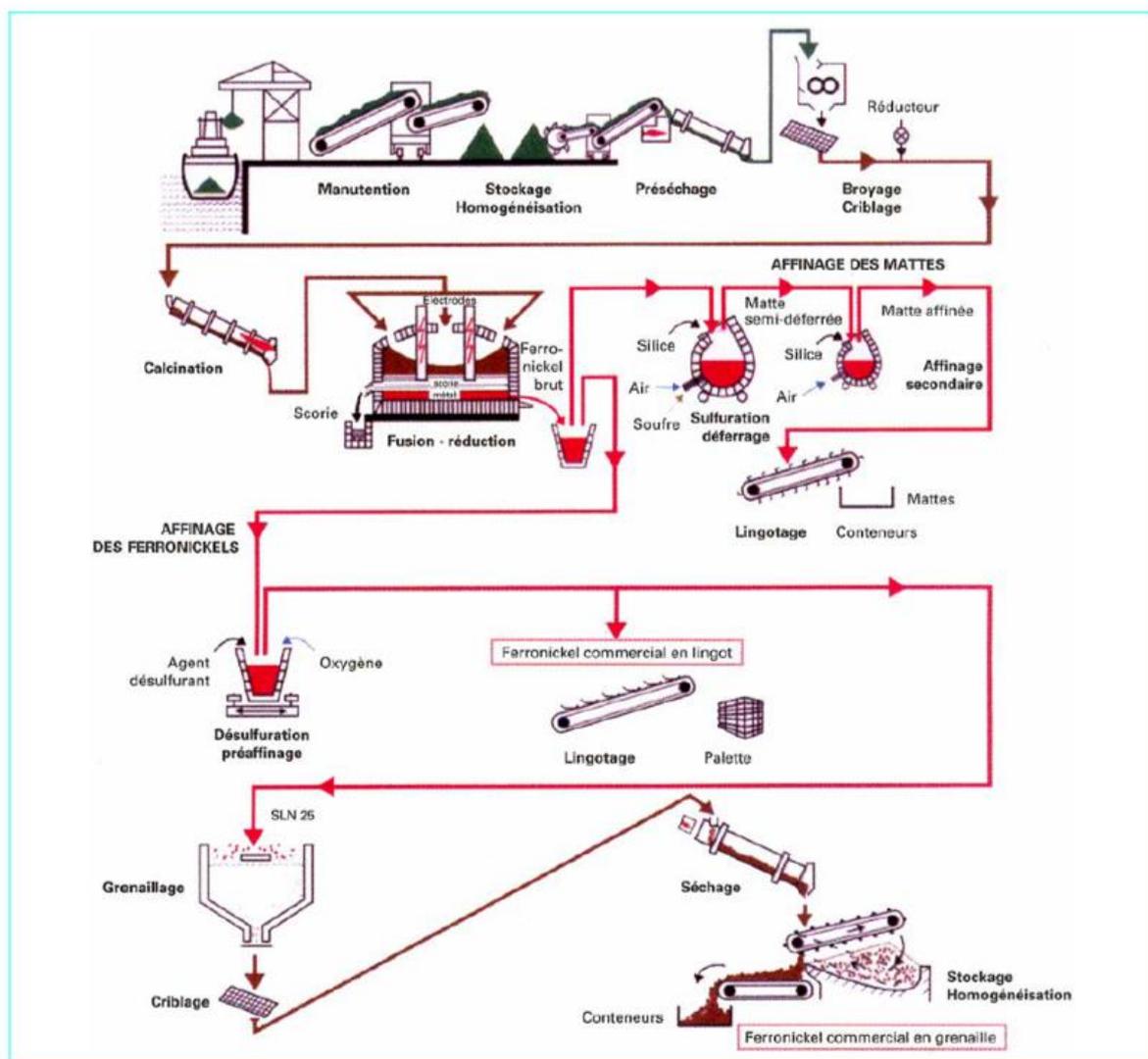


Figure 12 – Flow chart du traitement du nickel de l'usine de Doniambo (Nouvelle Calédonie).
Reproduit du livre « métallurgie du nickel » de la société Eramet, 1996, édité par les cahiers de l'ingénieur.

3.1.3 – La métallurgie à Doniambo

Plusieurs étapes se succèdent pour produire à partir du minerai du ferronickel et de la matte de nickel.

La minéralurgie, première étape de préparation du minerai, est constituée de différentes opérations : manutention, stockage, homogénéisation, préséchage, broyage et criblage.

Pour les minerais silicatés : opération de criblage, parfois combinée avec une opération d'attrition à sec, du tout-venant minéralisé afin de séparer les parties fines, le minerai, des fragments grossiers généralement stériles

Puis, vient l'étape **d'extraction métallurgique par pyrométallurgie** (fusion-réduction) permettant la production de ferronickel brut. Cette opération de calcination à 950°C se fait dans 3 fours électriques rotatifs à électrodes (Demag, 35MW, 20 à 25 kA, 400 à 800 V). Elle permet de finir le séchage du minerai, de débiter l'étape de réduction des oxydes par un réducteur (anthracite) ajouté au préalable à la charge mais aussi de séparer les scories liquides (ou laitier). Les scories correspondent au $\frac{3}{4}$ du minerai introduit (revalorisé comme remblai pour les travaux publics) alors que le ferronickel brut correspond à 10% du minerai de départ.

La dernière étape est l'**affinage** pour obtenir **ferronickel affiné** prêt à la commercialisation. L'affinage est réalisé en poche (par désulfuration au carbonate de sodium et oxydation du silicium et du carbone par injection d'oxygène au moyen d'une lance). Le ferronickel affiné est, pour la plus grande part, grenillé et séché, le solde étant coulé sur une machine à lingoter. Depuis 2016, la SLN a centralisé sa production autour du SLN25[®], un ferronickel normé, contenant entre 23 et 27% de nickel, destiné principalement aux aciers inox de très haute qualité

Historiquement, la SLN produisait également de la **matte de nickel**, étape intermédiaire réalisée à Doniambo, et destiné à la production de nickel à haute pureté à l'usine d'Eramet Sandouville en France. La production de la matte se faisait dans deux convertisseurs Pierce-Smith : le premier convertisseur, de sulfuration-déferrage, sert à l'introduction du soufre qui se fixe sur le nickel et à la combustion d'une partie du fer contenu dans le ferronickel brut ; le second convertisseur parachève l'élimination du fer pour arriver finalement à une matte de composition massique 76 % de Ni, 18 % de S et 3,5 % de Fe, contenant également un peu de cobalt. La matte est coulée sur une machine à lingoter. Là encore la scorie est revalorisée comme remblai en y ajoutant de la silice.

En 2017, la production de matte de nickel a été arrêtée.

3.2 – Grouper Eramet, Usine de de Sandouville, France

3.2.1 – L'entreprise

Eramet Sandouville a vu le jour en 1978, et 39 ans plus tard, cette usine est devenue une société à part entière, une filiale du groupe Eramet. Pour faire face à la volatilité des cours du nickel et améliorer la compétitivité du site, l'entreprise décide en 2017 de modifier son approvisionnement en mattes de nickel. Jusqu'en 2016, la matte provenait de Doniambo et contenait en plus du nickel, du fer et du cobalt.

Depuis la fin 2017, la raffinerie de Sandouville achète une nouvelle matte provenant du groupe Boliden, à Harjavalta en Finlande, qui a une composition différente de celle de Nouvelle Calédonie :

- 10 fois plus d'As et 50 fois plus de Pb
- Broyage plus fin à 80 µg (avant 200 µg).
- Présence de cuivre, or, métaux précieux et semi précieux permettant la production de concentré de cuivre secondaire (CuS)

Les spécificités du minerai finlandais ont nécessité plus d'un an d'adaptation des procédés chimiques par les équipes d'Eramet en Normandie et à Trappes. Désormais, le groupe français est l'un des seuls producteurs au monde à pouvoir traiter et extraire les autres métaux contenus dans les mattes de nickel, notamment le cuivre et les métaux rares.

Les composés de nickel produits sont de haute pureté et sont sous forme :

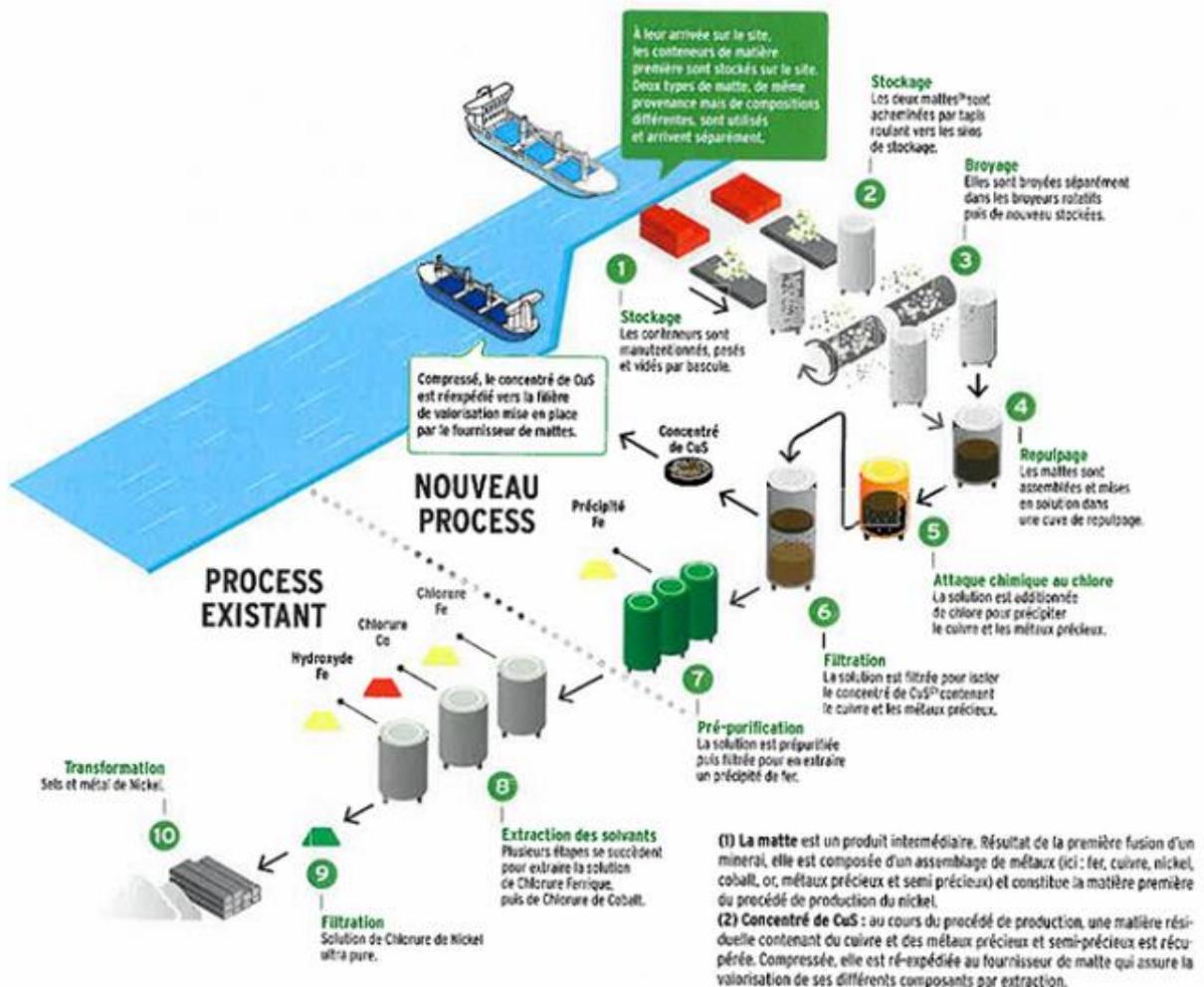
- De nickel métal (plaques et poudres) pour les superalliages des industries aéronautiques et de l'énergie ;
- De chlorure de nickel en solution, ou hexa hydraté (big bags), ou anhydre (big bags) utilisés dans l'industrie chimique et électronique ;
- hydroxycarbonate de nickel (big bags) utilisé dans la fabrication des catalyseurs dans les raffineries et comme pigment dans l'industrie céramique

L'entreprise produit également du chlorure de cobalt (CoCl_2) et du chlorure ferrique (FeCl_3) en solution mais aussi du concentré de sulfure de cuivre compressé.

3.2.2 – Le procédé et les postes

Près de 190 salariés sont répartis en 5 équipes de 10 opérateurs chimie et effectue du travail posté. Les postes se répartissent dans 3 grands groupes :

- Ceux qui travaillent dans une unité fermée et sont à distance de la production : bureau d'étude, salle de contrôle, analyse en laboratoire
- Ceux qui vont dans l'ensemble du site : les chefs de poste, les électromécaniciens, les polyvalents ainsi que les opérateurs de chimie, de maintenance, de rondes (surveillance, et prises d'échantillons) et de nettoyage.
- Ceux qui sont affectés à une unité particulière



Les différentes unités du site sont :

- **Parc** : Dans le parc sont stockées les containers de matières premières (MP) qui arrivent par bateaux de Finlande ainsi que ceux qui contiennent des produits finis avant expédition.
- **Broyage** : Les mattes sont acheminées par tapis roulants vers le site de stockage où elles sont broyées et à nouveau stockées. Elles contiennent du nickel, cobalt, fer, soufre et métaux précieux.
- **Hydrométallurgie** : après broyage et homogénéisation, la matte est traitée par hydrométallurgie en milieu acide pour produire des sels de différents métaux et du nickel ultrapur après électrolyse du chlorure de nickel.

L'hydrométallurgique comprend 4 étapes :

- 1 **Lixiviation** : mise en solution du minerai (attaque acide, basique, oxydante...)
- 2 **Purification** : extraction de la solution des impuretés et autres métaux
- 3 **Elaboration** du métal désiré (pour nous le nickel)
- 4 **Raffinage** du métal par électrolyse

1- Lixiviation chlorhydrique : La matte finement broyée et mise en solution dans une cuve de repulpage, puis **attaquée par une solution de chlorure ferrique** en présence de chlore dans un ensemble de réacteurs. Le nickel, le cobalt et le fer sont transformés en chlorures et passent en solution tandis que le soufre reste à l'état élémentaire.

2 - Filtre-presse de CuS : Le soufre et les résidus insolubles (métaux précieux) sont séparés de la solution de chlorures grâce à un filtre. Le concentré de sulfure cuivre (CuS) récupéré est **comprimé** dans une presse avant d'être réexpédié en Finlande pour raffinage et production de cuivre. **Le filtre presse est** conçu pour l'épaississement des boues résiduelles. Après conditionnement des boues dans un réacteur par adjonction de chlorure ferrique, celles-ci sont injectées à 15 bars entre des toiles filtrantes pour en évacuer l'eau.

2 - Extractions par solvants : après prépurification et filtration pour extraire le précipité de fer (nouveau depuis 2017), la solution de chlorure (qui contient de l'ordre de 200 g/L Ni, 5 g/L Co et 10 g/L Fe) est soumise à des **extractions - purification successives par solvants** (traitement physico-chimique par précipitation des sels métalliques dans des mélangeurs-décanteurs) :

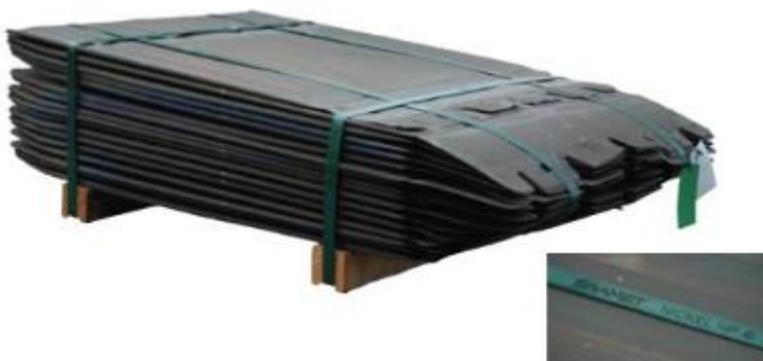
- Extraction par solvant (tri-butyl phosphate), du chlorure ferrique (FeCl₃) (produit commercial),
- Extraction par solvant (tri-isooctylamine) du chlorure de cobalt (CoCl₂) (produit commercial)
- Extraction par solvant de l'hydroxyde de fer
- Extraction du plomb par électrolyse

Après élimination des impuretés (Cr^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , ...) restantes par filtration sur charbon actif, la solution contient du chlorure de nickel électrolytique qui peut être commercialisé tel quel (chlorure de nickel liquide) ou après transformation en sels de nickel (chlorure de nickel hexahydraté, chlorure de nickel anhydre, hydroxycarbonate de nickel). Le chlorure de nickel liquide permet par électrolyse la production de nickel métal de très haute pureté (plus de 99,97 %).

4 - Electrolyse du NiCl_2 : La solution purifiée de chlorure de nickel est envoyée dans une série de cuves d'électrolyse. Celles-ci comportent des anodes insolubles régénérant le chlore ; le nickel métal se dépose à la cathode, sur des feuilles mères en nickel. On obtient ainsi une cathode épaisse de nickel pur à très basse teneur en cobalt et avec des niveaux d'impuretés extrêmement faibles. Pour les besoins spécifiques de certaines industries (nucléaire, aérospatiale, etc.), les cathodes subissent un recuit éliminant totalement l'hydrogène.

Après production, les différents composés du nickel sont conditionnés pour être vendus :

1 - Conditionnement du nickel métal et poudre : Les cathodes de nickel sont découpées par cisailage et les carrés obtenus sont enfûtés sur chaînes automatisées dans des fûts en acier de 200 ou 250 kg et palettisés par 1200 kg ou 1500 kg.



2 - Chlorure de nickel hexahydraté : est un sel cristallisé qui est ensaché dans des sacs de polypropylène tissé avec une doublure en polyéthylène résistant à l'humidité. Ces sacs peuvent nécessiter une reprise manuelle. Après ensachage, ces sacs de 25 kg sont mis dans des palettes contenant 40 sacs.



3 - Chlorure de nickel anhydre : après passage dans un four, il est conditionné en big-bags de 200 kg.



4 - Hydroxycarbonate de nickel : après passage dans un four, il est conditionné dans des big-bags de 700 ou 800 kg en polypropylène tissé avec une doublure en polyéthylène résistant à l'humidité.



3.3 – Groupe Boliden, Usine Harjavalta, Finlande (gisements sulfurés) (4,8–10)

3.3.1 – L'entreprise

Le groupe Boliden AB est une entreprise suédoise spécialisée dans le minage et la métallurgie, en particulier du cuivre, du zinc, du plomb de l'or et de l'argent.

L'usine d'Harjavalta est située dans la ville du même nom, au sud-ouest de la Finlande, à proximité de la zone portuaire de Pori en mer Baltique. L'activité principale de l'usine est la production de cuivre, de nickel, d'or et d'argent, ainsi que des sous-produits issus des procédés métallurgiques comme de l'acide sulfurique.

L'usine qui a la particularité d'être la seule usine d'extraction du nickel en Europe, produit du nickel en une seule étape par la technologie DON (anciennement « flash fusion »). L'usine a démarré en 1936 et emploie environ 550 salariés. La production de nickel avoisine les 25 000 tonnes par an. Autrefois propriété de la société Outokumpu, elle a été cédée en 2004 au groupe Boliden AB. C'est également dans cette usine qu'a été mis au point le procédé de « flash fusion » Outokumpu.

L'histoire de l'entreprise est étroitement liée à l'histoire de la société Outokumpu. La société Outokumpu est une société finlandaise fondée en 1910. Son nom provient de la découverte d'un gisement de cuivre, dans la province de Kuusjärvi à l'Est de la Finlande, et surnommé Outo Kumpu – la « colline étrange » en finlandais. La société s'est développée initialement en tant que producteur de cuivre, pour devenir en 1930 un acteur majeur, avec l'arrivée dans les années 30 de la plus grande fonderie à fourneau électrique pour la production de cuivre, située à Imatra. Pendant la 2nd guerre mondiale, les installations de la ville d'Imatra – proche de la frontière russe – ont été relocalisées à Harjavalta. C'est à cette époque qu'a été développée la technologie de « flash fusion ». En effet, Imatra bénéficiait de l'installation de barrage électrique à proximité qui permettait d'alimenter les fourneaux électriques à des coûts rentables. Après le déménagement de l'usine hors zone hydraulique et la hausse du prix de l'électricité pendant la guerre, l'entreprise a mis au point le procédé Outokumpu – aussi appelé « flash fusion » – d'extraction des métaux, cuivre et nickel en particulier.

Dans l'après-guerre, l'entreprise a continué sa croissance, notamment avec l'exploitation du ferrochrome et le développement de l'acier inoxydable. Afin de devenir leader dans ce domaine, l'entreprise a opéré un virage dans les années 2000 en cédant ses activités de métallurgie. (11)

3.3.2 – Préparation du minerai : gisement de Kevitsa (8)

Le concentré de minerai utilisé dans l'usine d'Harjavalata provient de la mine de Kevitsa, situé au nord de la Finlande. L'installation réalise l'extraction, la minéralurgie et la concentration du minerai.

C'est un gisement de type sulfuré, provenant d'une inclusion de roche ultramafique, où l'on retrouve principalement de la pyrrhotite, associée en moindre mesure à de la chalcopryrite et pentlandite. Par ailleurs, et contrairement à la plupart des mines de gisement sulfuré, la mine de Kevitsa est une mine à ciel ouvert. La particularité de ce gisement est d'être un gisement de bas grade, contenant environ 0,2% de nickel (et 0,3% de cuivre). Les procédés de concentration du minerai permettent d'obtenir un concentré de minerai de nickel variant de 9 à 10 % (avec environ 2,5 à 3% de cuivre).

Les procédés d'exploitation sont classiques :

- Extraction du minerai par abattage à l'explosif, puis chargement par pelle mécanique ou hydraulique et transport du minerai vers les installations de minéralurgie et de préparation du minerai
- Suivi d'une première étape de minéralurgie où le minerai est broyé puis cribler par des tambours rotatifs
- Enfin le minerai est concentré par flottation permettant d'obtenir un concentré de nickel d'une part et un concentré de cuivre d'autre part (avec des taux de récupération d'environ 60% pour le nickel).

Le concentré de minerai est ensuite transporté vers l'usine métallurgique d'Harjavalta par voie maritime.

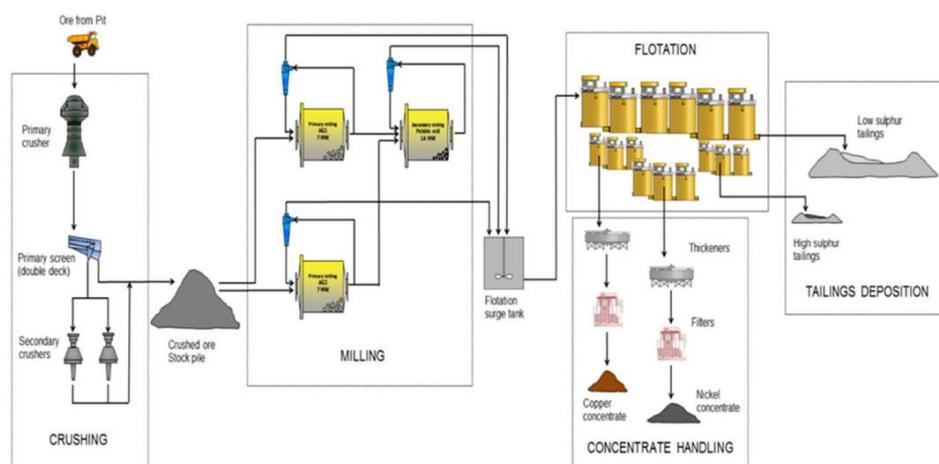


Figure 13 - Flow chart simplifié des mines de Kevitsa
Tiré de « Boliden Summary Report » 2018, boliden.com

3.3.3 – Usine métallurgique d’Harjavalta (10,12)

1^{ère} étape : production de matte de nickel par procédé DON

La technique de « fusion flash » est donc un procédé pyrométallurgique d’extraction de métaux, cuivre et nickel, à partir de minerais sulfurés concentrés. Il existe deux types de procédés : le procédé Inco, développé au Canada, et le procédé Outokumpo, développé en Finlande à Harjavalta.

Ce dernier est déployé dans l’usine de Harjavalata depuis 1949, initialement pour le cuivre puis à partir de 1959 pour le nickel. Cette technique permet la fusion quasi instantanée du concentré de minerai lors de son injection dans le four, afin de produire de la matte.

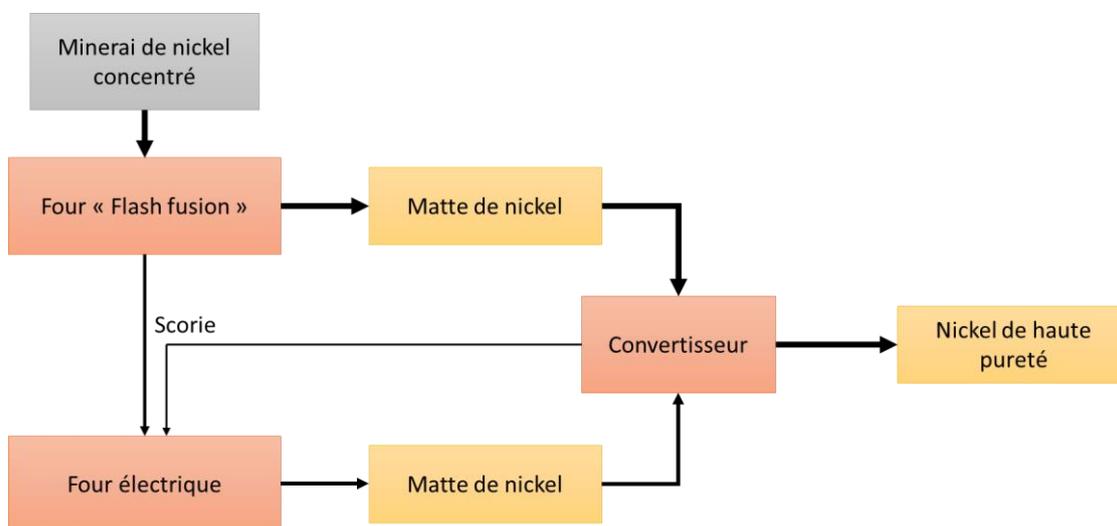


Figure 14 – Flow chart simplifié du procédé Outokumpo

La matte est produite soit directement par le four, soit indirectement par récupération de la scorie du four, secondairement traité dans des fourneaux électriques.

A l’origine, le procédé nécessitait le passage de la matte dans un convertisseur Peirce-Smith avant de passer aux étapes de raffinages. Depuis les années 90, le procédé a été amélioré et la matte peut être granulée directement à la sortie du four à fusion, sans passer par le convertisseur Peirce-Smith, il a été renommé pour l’occasion procédé DON (Direct Outokumpu Nickel)

La réaction métallurgique principale est l'oxydation du sulfure de fer en oxyde de fer, celui-ci étant ensuite scorifié sous forme de silicate de fer. Elle est réalisée par apport continu et simultané d'oxygène, de minerai sulfuré et silice dans un four porté à 1300°C. Les produits de la réaction tombent ensuite dans la partie basse du four. La matte de nickel, plus lourde, tombe dans le fond du four et la scorie plus légère reste au-dessus. Matte et scorie sont évacués séparément. La matte ainsi obtenue contient plus de 60% de nickel et est relativement pauvre en fer (2-6%). Quoique la réaction d'oxydation du sulfure de fer soit exothermique, un complément d'énergie doit être apporté sous forme d'air préchauffé, d'oxygène et d'injection de fuel ou de charbon broyé.

La matte de nickel est directement granulée à la sortie du four puis envoyée dans l'unité d'hydrométallurgie pour raffinage.

La scorie est envoyée vers des fours électriques pour être à nouveau traitée. L'opération consiste en une réduction au charbon. La matte ainsi formée est granulée selon le même procédé que précédemment et envoyée à son tour à l'unité d'hydrométallurgie.

La matte produite en sortie de four contient environ 65% nickel (5% cuivre, 0,7 % cobalt, 5% fer, 22 % soufre).

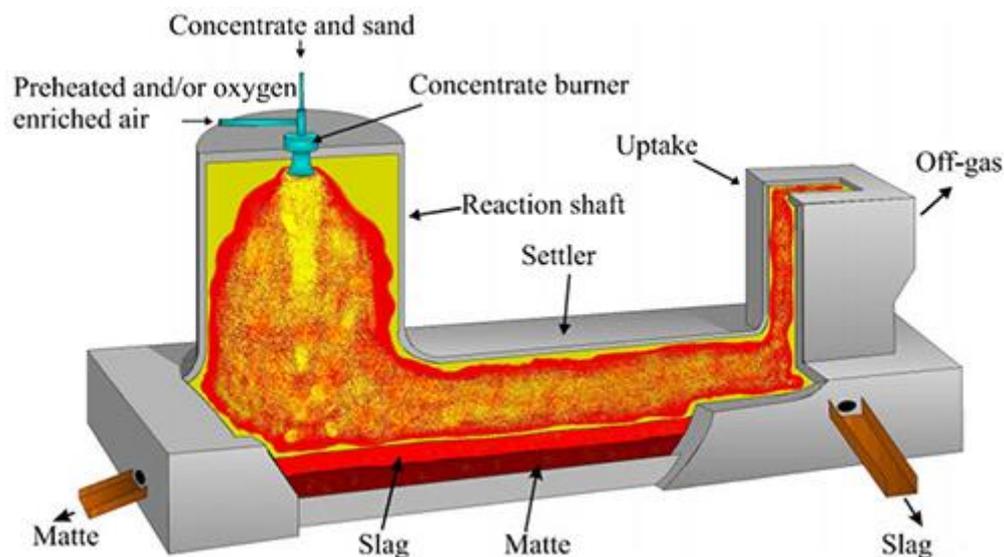
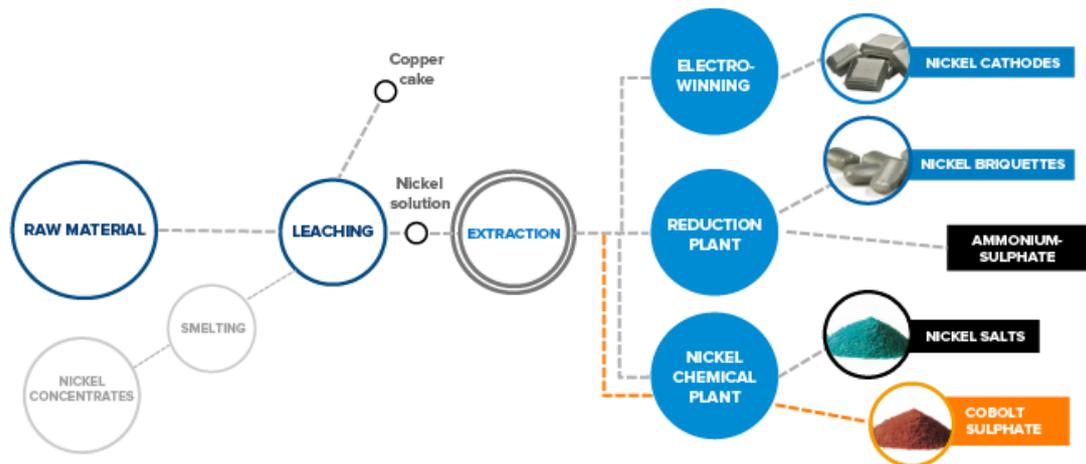


Figure 15 : schématisation de l'installation du procédé DON. En haut à gauche, le mélangeur qui permet l'approvisionnement en matières premières. Le four à cuve à gauche où est chargé le minerai concentré en même temps que des éléments scorifiants (sable). La partie droite du four permet la récupération des gaz, en particulier le SO₂. La partie basse du four où l'on retrouve la matte et la scorie en 2 phases distinctes et qui sont évacuées séparément.

source : <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=394>, 19/10/2020

2nd étape métallurgique : raffinage de la matte de nickel

La matte de nickel obtenue est ensuite raffinée pour obtenir différents produits : oxydes de nickel, sels de nickel, cathodes de nickel, ...



Source : <https://www.nornickel.fi/en/our-products/refinement-process>, 19/10/2020

Le raffinage de la matte de nickel se réalise en 3 étapes successives :

- 1- lixiviation de la matte de nickel
- 2- extraction – purification de la solution de nickel
- 3- raffinage final

1 - Unité de lixiviation :

Le procédé est légèrement différent en fonction de la provenance de la matte

La matte de nickel provenant directement du procédé DON est lixiviée dans le circuit spécifique par acide sulfurique en milieu oxygéné. La lixiviation se déroule en 3 étapes, connecté à contre-courant. La 1^{ère} étape le nickel est lixivié en sulfate de nickel par cémentation du cuivre, tandis que le fer est oxydé et précipite. La solution obtenue part directement en unité d'extraction – purification. La 2nd étape de lixiviation permet de récupérer le nickel et le cuivre des résidus de la 1^{ère} étape, pour retourner dans le 1^{er} lixiviat. Les résidus de la 2nd étape passe dans le circuit de lixiviation par autoclave afin de récupérer le reste nickel, et de faire précipiter le cuivre, ce lixiviat rejoint le circuit de lixiviation dédié au traitement de la matte issue de la scorie pour récupération du fer.

La matte de nickel provenant de la scorie passe dans un circuit de lixiviation différent. La matte subit une 1^{ère} étape de lixiviation qui permet de faire précipiter tout le fer. La solution est filtrée puis injecté dans la 2^{ème} étape du circuit de lixiviation traditionnel.

2 - Unité d'extraction :

La solution de nickel obtenue par lixiviation est ensuite purifiée par la technique d'extraction par solvant. La solution est d'abord nettoyée de ses impuretés par solvant organique (kérosène). Le cobalt et le nickel sont extraits par contre-courant dans des unités d'extraction. La solution est traitée par acide sulfurique afin d'en extraire le nickel, qui est envoyé ensuite sur l'étape de raffinage final. Le cobalt est également extrait.

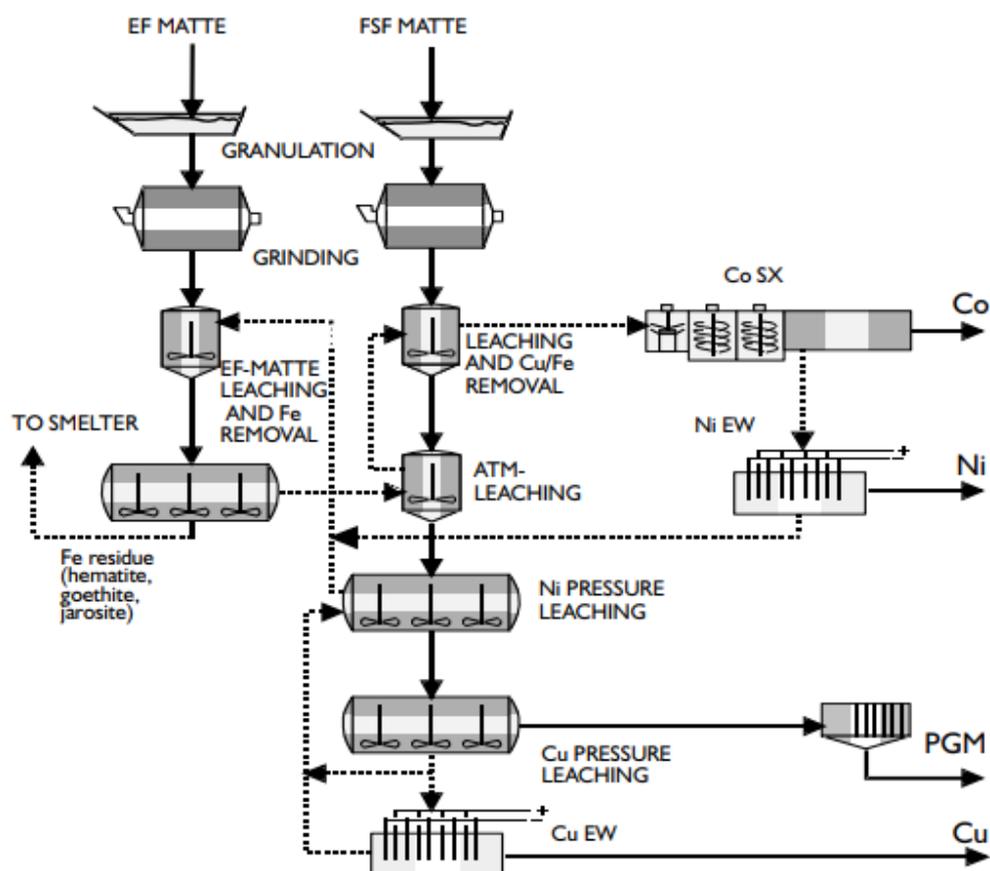


Figure 16 – Flow chart du raffinage des mattes de nickel obtenue par procédé DON
EF = electric furnace, FSF = flash smelting furnace, SX = solvent extraction, EW = electrowinning

3 - Unité de raffinage final :

Le nickel ainsi traité en solution part soit :

- **En unité d'électro-extraction** pour permettre la production de cathode de nickel : le nickel en solution est mis au contact d'une cathode de Nickel et soumis à un courant électrique. Le procédé permet une réduction des ions de nickel qui se fixe à la surface de la cathode, augmentant progressivement son épaisseur. Le procédé prend environ 7 jours.
- **En unité de réduction** pour l'obtention de nickel métallique : La solution de nickel passe par un procédé de réduction par hydrogène en autoclave en présence d'ammoniaque et d'ammonium sulfate. Cela permet d'obtenir une poudre de nickel qui est secondairement filtré, séché puis mis en forme de brique ou de poudre de nickel métallique.
- **En unité de traitement chimique** pour la production de sels de nickel : après extraction, la solution de sulfate de nickel est utilisée dans 3 lignes de traitement différents. La ligne « sulfate » réalise une cristallisation du nickel par évaporation. La ligne « hydroxycarbonate » fait précipiter le nickel à l'aide bicarbonate de soude. La ligne « hydroxyde » fait précipiter le nickel par du citron.

PARTIE 2 : RISQUES SANITAIRES DE L'EXPOSITION AU NICKEL

CHAPITRE 1 - TOXICOCINETIQUE DU NICKEL

Les paramètres pharmacocinétiques du nickel sont affectés par de nombreux facteurs comme la source d'exposition, la forme, la taille des particules.

1 – ABSORPTION

La voie respiratoire est la voie principale d'absorption du nickel.

Celle-ci est influencée par la taille des particules et leur solubilité. Seules les particules inférieures à 100µm peuvent pénétrer dans l'arbre bronchique. La taille des particules est un élément clé qui détermine la profondeur à laquelle se déposent les particules : < 4 µm au niveau alvéolaire, 4 à 10 µm au niveau trachéobronchique et 10 à 100 µm au niveau nasopharyngé. La clairance mucociliaire contribue beaucoup à l'élimination des particules non solubles.

On estime qu'environ 30 % du nickel inhalé atteint le parenchyme pulmonaire et que 20% passe dans la circulation. Une petite proportion s'accumule dans les tissus et les ganglions régionaux (13).

L'étude de 2011 réalisé par J. Goodman (14) recense les études expérimentales sur le temps de rétention pulmonaire des différents composés du nickel chez différentes espèces de rats (tableau 3). De manière générale, les composés peu ou pas solubles comme le nickel métallique, ou les oxydes de nickel ont des temps de rétention élevés : 27 à 110 jours pour le nickel métallique et plusieurs semaines pour les oxydes de nickel. Les composés peu solubles, comme les sulfures de nickel présentent une rétention pulmonaire plus courte, de l'ordre de quelques jours (4 à 5 jours). Les composés solubles comme le sulfate de nickel et le chlorure de nickel ont une rétention encore plus courte de 1 à 2 jours, voire de quelques heures pour le nickel sulfate hexa hydrate.

La voie gastro-intestinale est la seconde voie d'absorption. Au cours de l'exposition professionnelle, elle se fait indirectement par la clairance mucociliaire tandis que pour l'exposition environnementale elle est principalement liée à la nourriture et aux boissons. Là aussi la solubilité dans l'eau des composés du nickel favorise l'absorption. De 15 à 50% du nickel serait absorbé si pris de façon concomitante avec de l'eau, contre moins de 15% pour de la nourriture.

La voie cutanée est également possible mais reste toutefois anecdotique. Elle pourrait se faire par les pores et les follicules mais est dépendante de la taille des particules et de leur solubilité dans l'eau. Toutefois, cette voie d'absorption surtout des sels solubles de nickel représente moins de 1% de l'absorption du nickel. Bien entendu, tout agent susceptible de modifier le derme peut augmenter le facteur d'absorption (détergent, solvant...).

2 – DISTRIBUTION

Dans le sérum, le nickel se lie principalement à l'albumine, mais également à l' α 2-macroglobuline et à l'histidine (15).

Une étude portant sur l'autopsie de 10 adultes non exposé professionnellement a permis de déterminer que le nickel se distribue préférentiellement dans les poumons, la thyroïde et les glandes surrénales de manière relativement homogène (132 à 173 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec). On retrouve également du nickel en proportion moindre dans les reins, le cœur, le cerveau, puis le foie le pancréas et la rate (34 à 62 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec) (16).

3 – METABOLISME

Le nickel n'est pas métabolisé dans l'organisme. Néanmoins, le nickel aurait un rôle biologique car il interviendrait dans le métabolisme du glucose, la production de prolactine, l'absorption du fer, la formation osseuse et la production d'hématies (17).

4 – ELIMINATION

Le nickel est majoritairement éliminé par les urines, avec une très faible quantité excrétée par la sueur. On peut également retrouver du nickel dans les selles en cas d'absorption orale, soit directement par ingestion de nickel, soit indirectement par le mécanisme de clairance mucociliaire, lorsque celui-ci n'est pas ou peu soluble.

Une étude de modélisation mathématique a été réalisée chez l'homme à partir d'une population de 8 travailleurs exposés au nickel afin de déterminer la demi vie du nickel une fois absorbé dans l'organisme. Dans le sérum, celle-ci serait comprise entre 17 et 39 heures, relativement proche à celle des urines (20 à 34 heures) (18).

Bien qu'il n'existe pas d'étude chez l'homme portant sur la cinétique d'élimination des composés du nickel lors d'une exposition par voie respiratoire, plusieurs études ont été réalisées chez l'animal. Le tableau 3 résume ces différentes études animales avec les temps de rétention pulmonaire en fonction du composé de nickel étudié et de la voie d'exposition.

Tableau 3 – Etude de la clairance du nickel chez l'animal pour les différents composés du nickel (14)

Nickel compound	Species	Exposure route	Exposure duration	Retention half-time ^(a)	Reference
<i>Sulfidic nickel</i>					
Nickel subsulfide	F344/N rats	Pernasal inhalation	120 min	4.6 d	Benson et al. (1994)
β-Nickel subsulfide	F344/N rats	Inhalation	6h/d, 1-22 d	3.5-8 d	Benson et al. (1995c)
	Cynomolgus monkeys	Pernasal inhalation	45 min	4-5 d	Benson et al. (1995b)
<i>Oxidic nickel</i>					
Low-temperature (250°C) nickel oxide	Wistar rats	Intratracheal	Single administration	>90 d	English et al. (1981)
Nickel oxide (formed at 550°C)	Wistar rats	Inhalation		1 d (bronchial) and 36 d (alveolar)	Hochrainer et al. (1980)
High-temperature green nickel oxide	F344/N rats	Pernasal inhalation	120 min	120 d	Benson et al. (1994)
	Wistar rats	Inhalation	7h/d, 5d/wk, 12 mo	8-21 mo	Tanaka et al. (1995 and 1988)
High-temperature (1200°C) green nickel oxide	F344/N rats	Inhalation	6 h/d, 5 d/w; 6 mo	116-346 d	Benson et al. (1995a)
	Cynomolgus monkeys	Pernasal inhalation	45 min	>200 d	Benson et al. (1995b)
<i>Water-soluble nickel</i>					
Nickel chloride	Wistar rats	Intratracheal	Single administration	<3 d	English et al. (1981)
	Sprague-Dawley rats	Intratracheal	Single administration	<1 d	Carvalho and Ziemer (1982)
Nickel sulfate	F344/N rats	Intratracheal	Single administration	1-3 d	Medinsky et al. (1987)
Nickel sulfate hexahydrate	F344/N rats	Inhalation	6 h/d, 5 d/w; 6 mo	2.1 d (>99%)	Benson et al. (1995a)
	Cynomolgus monkeys	Pernasal inhalation	45 min	5h (96%), then 10 d	Benson et al. (1995b)
<i>Metallic nickel</i>					
Nickel metal powder	Wistar rats	Inhalation	6hr/d, 5d/wk, 90 d	26.5-110 d	WIL (2004)

^aTwo retention half-times are reported for studies looking at biphasic clearance kinetics, and the percent body burden associated with each phase is given in parentheses.

Plusieurs études centrées sur l'exposition par voie pulmonaire de rats à des composés solubles (chlorure et sulfate de nickel) ont montré une élimination de 70% de la dose en 3 jours et 97% au bout de 21j. Dans deux autres, après instillation intratrachéale de composés peu solubles (oxyde de nickel et sous-sulfure de nickel), une plus importante proportion a été retrouvée dans les selles, révélant une clairance mucociliaire plus importante. Ces 2 études ont montré que l'élimination de sous-sulfure de nickel est plus rapide que l'oxyde de nickel, concordant avec leur solubilité, soit 90% de la dose en 35j pour le premier et seulement 60% pour le second.

CHAPITRE 2 – EFFETS TOXIQUES SUR L’HOMME

1 – TOXICITE AIGÛE

Le nickel et ses composés présente peu de risque d’intoxication aigue, à l’exception du nickel carbonyle.

1.1 – Nickel métallique et composés du nickel

La littérature rapporte peu de cas d’intoxication aigue au nickel et ses composés.

Au moins deux cas de décès suite à l’ingestion ou l’inhalation de nickel sont répertoriés dans la littérature. Le premier concerne un enfant de 2 ans ayant ingéré environ 15 mg de poudre de sulfate de nickel (570 mg/kg) qui est décédé d’un arrêt cardiaque 8 heures après l’exposition (19). L’autre cas est celui d’un soudeur à l’arc, décédé 13 jours après l’exposition, avec un diagnostic post-mortem de syndrome de détresse respiratoire. L’enquête sur son lieu de travail a permis de déterminer une exposition respiratoire d’environ 382 mg/m³ de particules inférieures à 1,4 µm, représentant une quantité inhalée d’environ 1g sur une période de 90 minutes (20).

Une autre étude fait état de la contamination de 32 travailleurs d’une usine de galvanoplastie, par ingestion d’eau contaminée au sulfate de nickel et au chlorure de nickel. Vingt ont développé des symptômes aspécifiques, notamment digestifs (nausées, vomissements, douleurs abdominales, diarrhées), neurologiques (céphalées, vertiges) et généraux (fatigues, dyspnée). Les symptômes ont persisté de quelques heures à 2 jours. 10 sujets ont été hospitalisés du fait de l’ingestion de dose relativement importante (de 0,5 à 2,5 g) pour traitement par diurèse provoquée. Le suivi a montré une perturbation transitoire des paramètres biologiques : élévation des réticulocytes à 7N, de la bilirubine à 3N et de l’albuminurie à 3N. Tous les sujets ont récupéré sans séquelle (21).

1.2 – Nickel carbonyle (22)

Le nickel carbonyle, ou tétracarbone de nickel, est considéré comme la forme la plus toxique du nickel. La littérature scientifique comprend plusieurs cas bien documentés d’intoxication aigue chez l’homme.

La réponse clinique se fait en 2 phases. La 1^{ère} phase immédiate est caractérisée par des troubles neurologiques aspécifiques (céphalées, vertiges, nausée, vomissements, irritabilité) associées à des symptômes d’irritation des voies aériennes supérieures. La 2nd survient après

un intervalle libre généralement de 12 heures pouvant s'étendre à 2-3j, avec une atteinte cardio-pulmonaire : dyspnée, douleur thoracique, toux, palpitation associée à de la fièvre. L'imagerie par radiographie thoracique peut également retrouver des anomalies (opacité nodulaires diffuses, opacités des hiles pulmonaires). Les cas les plus graves développaient un œdème aigu pulmonaire ou une pneumopathie d'origine chimique. Des cas de myocardite et d'épanchement pleural ont également été rapportés.

Après intoxication, les patients récupéraient sans séquelles majeures mais 2 à 4 mois étaient nécessaires avant de retrouver une vie active. Certains sujets présentaient néanmoins des paramètres respiratoires altérés 3-5 ans après l'exposition avec l'apparition d'un asthme bronchique. Toutefois, des décès ont été rapportés après des intoxications sévères.

Du fait de sa toxicité aiguë très importante, il n'est pas possible de déterminer s'il possède un potentiel carcinogène ou un risque de toxicité chronique, que ce soit avec les données disponibles chez l'homme ou chez l'animal.

2 – ALLERGIE CUTANÉE (23)

Le nickel est la cause plus courante d'allergie de contact dans la population générale en Europe. La prévalence de l'allergie cutanée au nickel varie de 10 à 15% chez la femme et 2 à 5% chez les hommes, dont une petite partie présente une hypersensibilité. C'est également le plus fréquent allergène détecté par patch-tests réalisés dans le cadre de suspicion de dermatite allergique de contact.

L'allergie de contact au nickel est une réaction d'hypersensibilité de type IV, dite « retardée », par médiation cellulaire (lymphocyte T).

Le nickel élémentaire n'est pas directement responsable de la dermatite de contact. C'est la réaction avec la sueur qui provoque la dégradation du nickel en ions allergisants. Afin de provoquer une dermatite de contact 3 éléments sont nécessaires : un contact direct du nickel avec la peau, prolongé dans le temps et en quantité suffisante pour être absorbé par la peau.

La dermatite de contact est en général causée par l'environnement (bijoux fantaisies, vêtements, outils, ...) mais il est bien évidemment présent aussi chez les professionnels (mécaniciens, métallurgie, mais aussi coiffeurs, ...).

La présentation clinique est généralement typique. Il s'agit de plaque eczématiforme erythémato-squameuse, bien définie au site de contact avec le nickel. Dans le cadre professionnel, il s'agit le plus souvent d'un eczéma chronique. Dans le cas d'exposition aux sels de nickel, comme en galvanoplastie, l'exposition est plus volontiers aéroportée et on peut rencontrer de l'eczéma sur les zones exposées, en général le visage.

En cas d'exposition systémique au nickel, par ingestion la plupart du temps, il peut y avoir une réaction de dermatite de contact systémique. Ce tableau survient chez des personnes ayant déjà été sensibilisé au nickel et peut présenter différents aspects : dysidrose palmaire, rash maculo-papuleux, syndrome de babouin. Ce syndrome est caractéristique d'une dermatite systémique avec une éruption bien délimitée du siège (fesses, face intérieure des cuisses et parties génitales)

Quelques cas d'urticaire lié au nickel ont été décrit mais ceci reste exceptionnel.

3 – ALLERGIE RESPIRATOIRE

La sensibilisation respiratoire reste relativement exceptionnelle, contrairement à la dermatite de contact. La spéciation du métal joue un rôle essentiel dans le phénomène de sensibilisation. A priori seuls certains composés solubles du nickel, chlorure et sulfate, peuvent déclencher ces phénomènes allergiques respiratoires.

Une revue de la littérature réalisé par la société médecine du travail PACA-Corse (24) a étudié 9 cas différents d'allergie respiratoire lié au nickel. Trois étaient sans atteinte cutanée et cinq avec atteinte cutanée, tandis que 8 d'entre eux avaient un test de provocation positif. Ils ne retenaient pas de mécanisme physiopathologique commun.

Un autre cas a été décrit chez un homme de 28 ans, travaillant dans une usine de galvanoplastie, et ayant développé de l'asthme après exposition au sulfate de nickel (NiSO₄). Le suivi du débit expiratoire de pointe montrait de meilleures valeurs le weekend. Le test de réaction bronchique au NiSO₄ à 10mg/ml pendant 60 secondes a reproduit la symptomatologie asthmatique typique. Un patient contrôle a permis d'écarter l'hypothèse d'un mécanisme irritatif. Le salarié présentait également des IgE se liant au complexe NiSO₄ albumine (25).

La présentation clinique est assez simple et l'apparition d'une rhinite ou d'un asthme chez un adulte jeune doit systématiquement faire évoquer une cause professionnelle. La rhinite précède fréquemment l'apparition de l'asthme et doit être considéré comme un signal d'alerte. C'est la chronologie qui fait le diagnostic. La prédominance vespérale ou nocturne est fréquente. L'amélioration au retrait de l'exposition, à l'occasion d'un congé ou d'un arrêt de travail, est un élément fortement évocateur également. Le suivi du débit expiratoire de pointe est de ce fait un très bon indicateur.

Du fait de sa rareté, l'évolution de l'asthme au nickel est peu connue mais l'évolution vers une bronchopathie chronique obstructive a été décrite.

4 – TOXICITE CHRONIQUE

Il existe à l'heure actuelle peu d'argument avéré pour une toxicité chronique du nickel.

Une étude ayant suivi des soudeurs exposés au chrome et au nickel pendant 25 ans n'a pas trouvé d'atteinte rénale (26).

Dans certaines études, il est évoqué la possibilité d'une atteinte pulmonaire. Une étude 1993 (27) a étudié des radiographies thoraciques de salariés d'une usine de raffinage de nickel. Il n'a pas pu être établi de lien évident entre l'exposition au nickel et un risque de développer une fibrose pulmonaire. Par contre, une étude plus récente (28), de 2003, a déterminé une association entre l'exposition aux sels solubles de nickel et au sous-sulfure de nickel et le risque de survenue d'une fibrose pulmonaire.

5 – CANCEROGENICITE

Le ICNCM (International Committee on Nickel Carcinogenesis in Man) dans son rapport de 1990 (29) a conclu que l'exposition par voie respiratoire aux composés solubles et insolubles du nickel était associée à un excès de risque de développer un cancer des sinus et des poumons. Par contre, il n'a pas été démontré d'excès de risque pour l'exposition au nickel métallique. Par ailleurs pour les autres voies d'absorption, digestive ou cutanée, il n'a pas été montré d'excès de risque de cancers.

Sur la base de ce rapport et des études qui ont suivi, différents organismes internationaux ont évalué le potentiel carcinogène du nickel.

Le CIRC – Centre International de Recherche sur le Cancer – dans ses différentes monographies a classé le nickel et ses composés en CIRC 1 depuis 2012, soit un agent cancérogène pour l’homme. Le nickel métal est lui classé CIRC 2B depuis 1990, soit possiblement cancérogènes.

L’ECHA – European Chemicals Agency –, a également classé les composés solubles et insolubles du nickel en CARC 1A, considéré comme potentiel cancérogène chez l’homme. Le nickel métal est lui aussi un cancérogène suspecté, classé CARC 2.

La théorie actuelle (14) concernant le potentiel cancérogène est expliquée par la « nickel ion theory ». Celle-ci considère que c’est l’ion nickel Ni^{2+} qui possède le potentiel cancérogène. Une substance pouvant relâcher un ion Ni^{2+} peut donc être considérée comme cancérogène. Donc, plus une substance relâche d’ion Ni^{2+} , plus son potentiel cancérogène est important.

Une étude de 1996 portant sur l’animal a évalué ce caractère cancérogène en prenant 3 composés du nickel de solubilité différent. Le nickel sulfate, très soluble, n’a pas montré de carcinogénicité chez l’animal, tandis que le nickel sous-sulfure, peu soluble, et l’oxyde de nickel, insoluble, ont montré des signes de carcinogénicité pulmonaire dès $0,1 \text{ mg/m}^3$ et 1 mg/m^3 , respectivement.

Le modèle de biodisponibilité de l’ion nickel reposerait donc sur le fait que l’ion nickel dans une substance est insuffisant pour expliquer seul la carcinogénicité du nickel, il faut également que la substance relâche ses ions nickel dans le noyau des cellules.

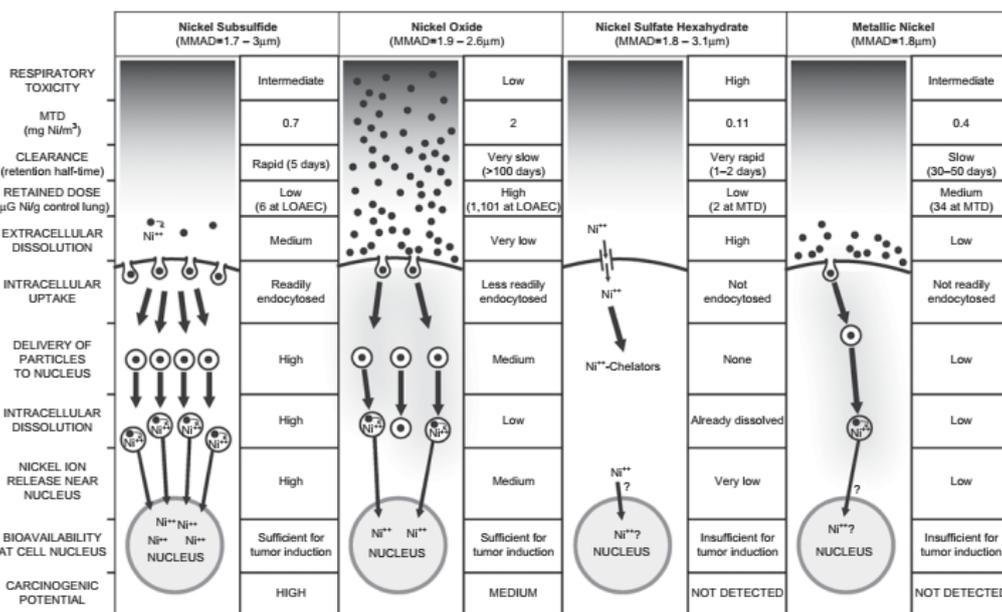


Figure 1. The nickel ion bioavailability model takes into account the various factors that determine the bioavailability of the nickel ion at the nucleus of target cells *in vivo*. The examples in this figure are based on the results of *in vitro* and *in vivo* mechanistic studies as well as the rat inhalation bioassays with nickel-containing substances.

Figure 17 – Schéma reproduit de l’article « nickel ion bioavailability » présentant les différents mécanismes de biodisponibilité de l’ion nickel au noyau des cellules et le potentiel cancérogène en fonction du composé (14)

La figure 18 résume les principaux composés du nickel étudiés et leur potentiel carcinogène en fonction des études réalisées chez l'animal et des données épidémiologiques chez l'homme.

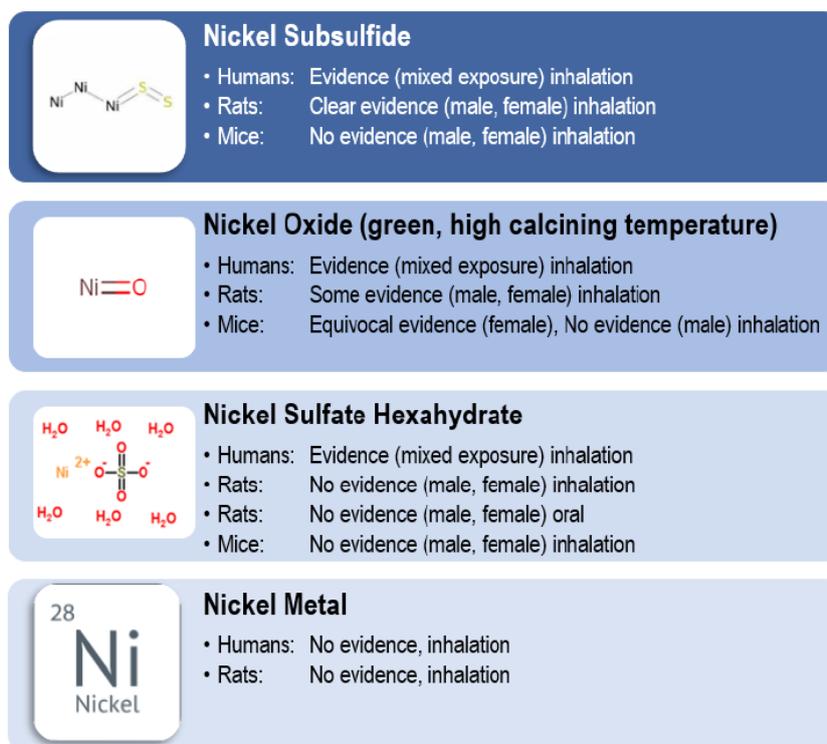


Figure 18 – Résumé du risque carcinogène des principaux composés du nickel.
Reproduit du document « Nickel & Nickel Compounds Carcinogenicity » édité par l'organisme NiPERA, 2018

6 – REPROTOXICITE

Un rapport publié par Chasshschin en 1994 évoquait la possibilité d'une augmentation du nombre de cas d'avortements spontanés et de malformations congénitales chez des salariées d'une raffinerie de Montchegorsk en Russie. Par contre dans l'étude épidémiologique du même auteur(30) portant sur 20 000 enfants et 2 800 grossesses, il n'a pas été mis en évidence d'effets reprotoxiques (malformations, avortements spontanés, retards de croissance).

7 – DISPOSITIONS LEGALES : MALADIE PROFESSIONNELLE

Du fait des risques toxicologiques vus précédemment, les composés du nickel sont reconnus comme facteur de maladie professionnelle. A ce titre, il est présent dans les tableaux n° 37 et 37bis du régime général pour les oxydes et sels de nickel et dans 37ter pour les opérations de grillage des mattes de nickel.

Tableau 37 : affections cutanées professionnelles causées par les oxydes et les sels de nickel Date de création : 26/12/1957, dernière mise à jour le 11/02/2003		
Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste indicative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Dermites eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané.	15 jours	Nickelage électrolytique des métaux.
Tableau 37 bis : affections respiratoires causées par les oxydes et les sels de nickel Date de création : 22/01/1982, dernière mise à jour le 11/02/2003		
Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Rhinite récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirmée par test.	7 jours	Nickelage électrolytique des métaux.
Asthme objective par explorations fonctionnelles respiratoires récidivant en cas de nouvelle exposition au risque ou confirme par test.	7 jours	
Tableau 37 ter : cancers provoques par les opérations de grillage des mattes de nickel Date de création : 22/07/1987		
Désignation des maladies	Délai de prise en charge	Liste limitative des principaux travaux susceptibles de provoquer ces maladies
Cancer primitif de l'ethmoïde et des sinus de la face.	40 ans	Operations de grillage de mattes de nickel.
Cancer bronchique primitif.		

PARTIE 3 - EVALUATION DU RISQUE LIE A L'EXPOSITION AU NICKEL ET SES COMPOSES DANS LE DOMAINE DE L'EXTRACTION ET LA RAFFINERIE DU NICKEL

CHAPITRE 1 – GENERALITES SUR L'ÉVALUATION DU RISQUE ET LE SUIVI DES EXPOSITIONS

PROFESSIONNELS

1 – EVALUATION DU RISQUE PROFESSIONNEL

1.1 – Principe d'évaluation du risque professionnel

L'évaluation des risques est une étape cruciale dans la démarche de prévention. Elle consiste à identifier les risques auxquels sont soumis des salariés, en vue de mettre en place une politique de prévention adaptée. C'est un processus dynamique et évolutif qui permet de proposer des aménagements du poste de travail, des modifications des procédés industriels ou encore de l'organisation du travail.

Le risque est défini par l'INRS « une notion abstraite, inobservable directement, une catégorie de statut intermédiaire entre celle des dangers et celle des dommages ». Le danger est la propriété intrinsèque d'un produit, d'un équipement ou d'une situation à causer des dommages sur la santé physique ou mentale d'une personne. Le risque est la probabilité de survenue de dommage pour une personne ou un groupe de personnes.

L'évaluation des niveaux d'exposition professionnelle permet de déterminer si les valeurs limites (VL) réglementaires sont respectées ou si elles sont dépassées. En fonction du pourcentage de mesures qui dépasse ces VL, il est possible d'estimer le risque sanitaire au sein d'une population.

1.2 – L'évaluation du risque lié à l'exposition au nickel appliqué à l'industrie de l'extraction et la raffinerie du nickel

Le nickel étant classé comme cancérigène parmi plusieurs organismes (CIRC 1 pour les composés du nickel et CIRC 2B pour le nickel métallique), il est essentiel d'avoir un suivi de l'exposition des salariés.

La question principale est de savoir quels types de composés sont présent dans l'atmosphère car ceux-ci dépendent de la technique de raffinage (pyrométallurgie ou hydrométallurgie), de l'origine du minerai et du type de produit fin.

Cette question se pose bien évidemment pour toutes les étapes de production, depuis la mine jusqu'aux services d'expédition des matériaux.

2.1 – Principe et intérêt du suivi d'exposition professionnelle

La mesure de l'exposition professionnelle à des agents chimiques ou biologiques permet d'estimer le niveau d'exposition des salariés. Ces mesures permettent d'évaluer les émissions d'un procédé industriel, si nécessaire de mettre en place des moyens de prévention adaptés, et de mesurer l'efficacité de ces moyens de prévention. Le suivi d'exposition est également un des fondements de la médecine du travail et une des missions prépondérantes des services de santé au travail.

2.2 – Suivi atmosphérique

2.2.1 – Généralités sur la métrologie atmosphérique

La métrologie atmosphérique permet d'estimer la pollution de l'air sur le lieu de travail. Les niveaux atmosphériques varient dans le temps et dans l'espace ce qui impose une stratégie de prélèvement préalablement définie et l'utilisation d'un matériel adéquat. En effet, la métrologie permet d'identifier les tâches ou phases d'un procédé particulièrement polluante, de déterminer les pics d'émission ou au contraire une pollution diffuse. Les niveaux atmosphériques varient également dans l'espace, en fonction des différents sites de production.

L'employeur a l'obligation de contrôler périodiquement l'exposition des travailleurs. Il doit procéder de manière régulière aux mesures de l'exposition aux agents chimiques dangereux. Ces contrôles sont systématiques pour les agents CMR de catégorie 1 ou 2 (1A ou 1B CLP), car l'on considère que le risque faible n'existe pas (article R. 4412-60).

Les mesurages sont à la charge de l'employeur (sous la responsabilité du responsable hygiène et sécurité), et doivent être réalisés par un laboratoire accrédité (si substance réglementée). La stratégie de prélèvement est mise au point par le laboratoire en concertation avec l'employeur et obéit à une logique précise. Les mesures doivent être effectuées après avoir défini des groupes d'exposition homogène : même unité de travail, même poste de travail, tâche précise dans les processus. La périodicité des campagnes de mesurage dépend des substances et des résultats des campagnes de mesures.

S'il existe une *valeur limite d'exposition professionnelle* (VLEP) réglementaire (contraignante ou indicative), l'employeur doit alors procéder à des contrôles techniques réglementaires. En l'absence de valeur réglementaire française, il est utile de se référer aux valeurs publiées par des organismes étrangers. En France, on parle ainsi de VLEP-8H (ou TWA pour Time-Weighted Average) quand la valeur est établie sur la base de l'absence de survenue d'effet à long terme sur la santé (pour une exposition de 8 heures par jour pendant une semaine de travail). Pour les expositions courtes et intenses (généralement 15 min) avec un risque d'effets aigus, on parle de VLEP-CT (VLEP-court terme) (ou STEL pour Short Term Exposure Limit).

2.2.2 – Application de la métrologie atmosphérique dans le cadre de la surveillance du nickel

Concernant le prélèvement de poussières de nickel, il existe 2 méthodes : la métrologie des aérosols totaux (prélèvement au moyen d'une cassette fermée (orifice 4 mm) munie d'une membrane en ester de cellulose (MEC) avec capsule soudée) réalisée en France, ou la métrologie des aérosols inhalables (sur IOM). Les mesures avec ces 2 méthodes sont bien corrélées mais les niveaux de nickel mesurés avec l'IOM sont supérieurs d'un facteur 1,65 à 3,2 par rapport à ceux de l'autre méthode (31).

Pour l'analyse des poussières de nickel, on procède en général à une analyse du nickel total par spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence. Toutefois, une analyse séparée des composés insolubles (nickel métal, oxydes de nickel, sulfures) peut être réalisée après extraction préalable des composés solubles du nickel.

2.2.3 – Valeurs limites d'exposition professionnelle

Le nickel n'a pas en France de VLEP contraignantes (article R. 4412-149 du code du travail) ou indicatives (article R. 4412-150 du code du travail) mais une valeur a été proposée par l'INRS en 2012 : 1.0 mg/m³ pour les composés insolubles et 0,1 mg/m³ pour les composés solubles.

En Mars 2018, une VLEP européenne pour le nickel métallique et ses composés a été adoptée par le Comité d'évaluation des risques (RAC) de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA)¹ : VLEP-8H = 0,005 mg Ni/m³ (fraction alvéolaire) et 0,03 mg Ni/m³ (fraction inhalable).

¹ Committee for Risk Assessment RAC : Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for Nickel and its compounds. ECHA/RAC/ A77-O-0000001412-86-189/F. Mars 2018

Pays (organisme)	Nickel métallique	Composés insolubles du nickel	Composés solubles du nickel
Finlande	1.0 mg/m ³	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³
France (INRS) 2012	1.0 mg/m ³ (VLEP-8H)	1.0 mg/m ³ (*)	0.1 mg/m ³ (**)
Allemagne	0.5 mg/m ³	0.5 mg/m ³	0.05 mg/m ³
USA (OSHA)	0.5 mg/m ³	0.1 mg/m ³	0.05 mg/m ³
USA (ACGIH) 1996	1.5 mg/m ³	0.2 mg/m ³ 0.1 mg/m ³ (sous-sulfure de Ni)	0.1 mg/m ³
Européenne (SCOEL) 2011		0,01 mg/m ³ (fraction inhalable) 0,005 mg/m ³ (fraction alvéolaire)	
Européenne (ECHA) 2018		0,03 mg/m ³ (fraction inhalable) 0,005 mg/m ³ (fraction alvéolaire)	
Australie (AIOH)	1.0 mg/m ³	1.0 mg/m ³ (sulfure de Ni)	0.1 mg/m ³

Tableau 4 – Valeurs limites d'exposition proposées par différents organismes internationaux.

* nickel monoxyde, nickel hydroxyde, nickel carbonate, nickel sulfure, nickel sous-sulfure

** nickel sulphate

Les VLEP-8H des différents pays sont relativement proches pour le Ni métallique, avec une valeur de l'ordre de 1mg/m³. Celles des composés solubles (0,1 mg/m³ en France) sont généralement plus basses que celles du Ni métal ou des composés insolubles ce qui est en accord avec la classification actuelle de la cancérogénicité des composés du nickel (avérée pour les composés du nickel et suspectée pour le Ni métal).

Les organismes européens ont décidé d'un ordre de grandeur inférieur avec une fraction alvéolaire à seulement 0,005 mg/m³.

2.3 – Suivi biologique

2.3.1 – Généralités sur le suivi biologique

La surveillance biologique d'exposition (SBE) permet de mesurer les substances chimiques ou leurs métabolites dans les milieux biologiques. Elle reflète la dose interne de toxique absorbée par le salarié, quel que soit sa voie d'absorption (cutanée, digestive, respiratoire) en tenant compte des variations physiologiques pouvant interférer sur la dose réellement absorbée (âge, sexe, charge de travail, climat, ...).

La SBE doit se faire dans le respect de l'éthique et de la confidentialité, avec l'accord du salarié. Son application relève donc exclusivement de la médecine du travail, que ce soit pour le choix du prélèvement biologique (privilégier une approche non invasive) à réaliser et l'interprétation des résultats à l'échelle individuelle. La restitution des données collectives anonymisées permet de rendre les résultats aux entreprises.

Pour la mettre en place, il doit exister un indicateur biologique d'exposition (IBE) pertinent. La toxicocinétique du toxique doit être connue et la substance mesurée doit refléter l'exposition du sujet. En comparant les concentrations mesurées à des valeurs limites de référence, il est possible d'évaluer le risque encouru par le salarié pour sa santé.

2.3.2 – Biomarqueur d'exposition au nickel

Le nickel n'étant pas métabolisé par le corps humain, sa mesure dans les fluides, urine et sérum, est un marqueur d'exposition, à condition de connaître la source et la durée d'exposition, la voie d'absorption, le composé du nickel présent et les paramètres physiologiques du sujet (notamment la fonction rénale). Néanmoins, ces mesures ne sont pas des indicateurs fiables d'un risque spécifique, sauf pour le nickel carbonyle, où les études ont montré que la sévérité de l'intoxication était corrélée à sa concentration (13).

En cas d'exposition à des composés solubles (chlorure et sulfate de nickel en particulier), les concentrations biologiques sont relativement proportionnelles au degré d'exposition. Par conséquent, une augmentation de ces biomarqueurs est une bonne indication de la nécessité de réduire les expositions, tandis que des concentrations basses sont en faveur d'une faible exposition. A contrario, pour les composés peu ou pas solubles, des concentrations basses ne signifient pas nécessairement une absence d'exposition et de risque bien qu'une augmentation des niveaux soit en faveur d'une exposition importante.

L'urine est généralement le milieu biologique choisi car son prélèvement est simple et non invasif. Par contre, le prélèvement peut être contaminé si les conditions d'hygiène ne sont pas respectées. Environ 10ml d'urine sont collectés dans un pot en polypropylène en fin de semaine fin de poste (FSFP) du fait d'une demi-vie de quelques jours pour les composés solubles et de plusieurs semaines pour les insolubles. Un prélèvement en début de semaine début de poste (DSDP) ou au retour de vacances est également utile pour obtenir une valeur de base en éliminant un risque de contamination par l'environnement.

Le suivi biologique du Ni sérique (prélèvement sur tube hépariné) est également possible, et présente une variabilité moins importante et des niveaux moins élevés. Son principal inconvénient est d'être invasif, avec la particularité de devoir réaliser le prélèvement avec un cathéter et non une aiguille pour éviter les contaminations par l'acier inox. Il présente peu d'intérêt par rapport au prélèvement urinaire.

Le prélèvement de selles est également possible mais présente de nombreux inconvénients. La collecte des échantillons est plus compliquée ainsi que la phase d'homogénéisation et le traitement pré-analytique. En pratique, il présente peu d'intérêt pour le suivi professionnel et est utilisé exclusivement pour la surveillance des apports alimentaires en nickel.

Pour le dosage de nickel urinaire ou plasmatique, la technique la plus commune est la spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence avec des limites de quantification variable selon les laboratoires (de l'ordre de 1 µg/L).

2.3.3 – Valeur biologique d'interprétation (VBI)

Valeurs biologiques de référence (VBR) en population générale :

Les VBR issues de la population générale ne permettent pas de définir un seuil pour lequel une substance est considérée comme sans effet sur la santé. Elles permettent seulement de caractériser une surexposition professionnelle à une substance donnée par rapport à la population générale. Généralement, la VBR correspond au 95^{ème} percentile des concentrations mesurées dans la population générale.

Tableau 5 – Valeurs biologiques de référence issues de la population générale, dans différents pays.

Pays	Année	Population	N	Moyenne / Médiane	95 ^e percentile
France (ENNS)	2006-2007	18-74 ans	1991	MG = 1,23 µg/g cr. MG = 1,36 µg/L	3,77 µg/g 4,54 µg/L
Espagne (Aguilera 2008)	2003-2004	18-69 ans	861	Med = 1,40 µg/g cr. Med = 1,40 µg/L	7,59 µg/g cr. 7,52 µg/L
Japon (Ohashu 2006)	2000-2005	Femmes 20-81 ans	1000	MG = 1,8 µg/g cr.	
Canada (Santé Canada 2010)	2007-2009	20-79 ans	3465	MG = 1,3 µg/g cr.	4,5 µg/g
Norvège-Russie (Smith-Siversten 1998)	1994-1995	18-69 ans	902 302 220	Med = 0,6 µg/L Med = 1,2 µg/L Med = 1,9 µg/L	
Danemark (Kristiansen 1998)	1993	40-70 ans	118	Med = 0,88 µg/L	3,07 µg/L
UK (White 1998)	1998	16-70 ans	201	Ma = 0,84 µg/L	
Italie (Minoia 1990)	1989	Adultes (41 ans)	878	Ma = 0,9 µg/L	

Valeurs limites biologiques (VLB) en milieu professionnel :

En milieu professionnel, la concentration du nickel dans les urines en FSFP dépend de l'exposition de la journée et de la quantité accumulée dans l'organisme. Elle est bien corrélée à la concentration atmosphérique en cas d'exposition à des composés solubles par voie respiratoire. Cependant, les variations circadiennes sont importantes.

Il n'existe à l'heure actuelle pas de VLB en France ou en Europe.

La FIOH a depuis 2014 proposé des valeurs biologiques d'interprétation pour les composés solubles et insolubles. Du fait de leur classification en substances cancérigènes, elle a également proposé une valeur cible correspondant au 95^{ème} percentile de la distribution des concentrations mesurés en population générale.

L'ACGIH a très récemment publié un document préliminaire pour l'établissement de VLB.

Tableau 6 – Valeurs biologiques d'interprétation pour le milieu professionnel

Pays / organisme	VBI proposée	
VBI françaises (ANSES)	Valeur non déterminée	
VBI européennes (SCOEL)	Valeur non déterminée	
BEI américaines (ACGIH)	Valeur en cours d'établissement	
BAL allemandes (DFG)	Valeur non déterminée	
BAL finlandaises (FIOH 2014)	Pour une exposition aux sels solubles de nickel :	Nickel urinaire = 12 µg/l (0,2 µmol/l) en fin de poste et fin de semaine
	Pour une exposition aux sels peu solubles de nickel :	Nickel urinaire = 6 µg/L (0,1 µmol/l) en fin de poste et fin de semaine
	Valeur cible toute exposition confondue	Nickel urinaire = soit 3 µg/L (0,05 µmol/L) en fin de poste fin de semaine

CHAPITRE 2 – ÉVALUATION DU RISQUE LIÉ AU NICKEL DANS L'INDUSTRIE METALLURGIQUE

1 – INTRODUCTION

Nous venons de voir dans les chapitres précédents les procédés industriels permettant l'extraction et le raffinage du nickel. Ces procédés sont nombreux et complexes, et doivent s'adapter à l'origine des gisements de nickel. Ces différences de traitement ont pour conséquences des expositions variables selon plusieurs facteurs : origine du minerai, composition de la matte, procédés de transformation choisis et type de produit en fin de chaîne.

Nous avons également revu les principaux risques toxiques pour l'homme de l'exposition au nickel. Le nickel présente une toxicité aiguë seulement en cas d'ingestion, ou lors d'exposition au nickel carbonyle. Les allergies cutanées sont fréquentes, avec un diagnostic clinique relativement évident par l'analyse des zones exposées et la chronologie d'apparition des lésions. Les allergies respiratoires sont moins fréquentes, et sont identifiées par la clinique et la spirométrie (trouble ventilatoire et/ou perturbation des paramètres spirométriques) associées à une chronicité professionnelle. Il ne semble pas exister de toxicité chronique avérée même si certains auteurs évoquent des atteintes rénales ou pulmonaires.

Dans son étude de 1990, le 'International Committee on Nickel Carcinogenesis in Man' a étudié le risque cancérigène du nickel dans l'industrie du nickel. Il a été constaté une augmentation du risque de cancer du poumon et des sinus dans les secteurs les plus polluants, à savoir la métallurgie d'extraction et d'affinage et le soudage. Néanmoins, l'étude a été réalisée sur des données atmosphériques anciennes (majoritairement sur la première moitié du 20^{ème} siècle) avec peu d'informations sur les procédés de métallurgie employés. Dans l'industrie métallurgique secondaire (production d'acier, d'alliage, ...) et les secteurs ayant recours au nickel chimique (galvanoplastie, ...), il n'a pas été montré d'augmentation de risque de cancer du fait de niveaux atmosphériques moindres.

L'objectif de cette partie est donc d'évaluer l'exposition professionnelle au nickel dans la métallurgie extractive et le raffinage du nickel à partir des niveaux atmosphériques et/ou biologiques (urinaires) publiés dans la littérature, sur une période récente, et de proposer une surveillance adaptée.

2 – METHODE

La recherche bibliographique a été effectuée sur la base de données de MedLine sur le site PubMed sans restriction sur le type de document. L'algorithme suivant a été utilisé : "nickel"[MeSH Terms] AND ("occupational exposure"[MeSH Terms]) OR ("nickel workers"[All Fields]), pour les articles paru entre le 01/01/1980 et le 31/12/2020. La requête a donné 425 résultats.

Pour être inclus dans l'analyse, les articles devaient contenir des données de prélèvements atmosphériques et/ou biologiques dans l'industrie métallurgique d'extraction et de raffinage du nickel. Les données provenant d'autres secteurs industriels, type métallurgie secondaire (production d'acier inoxydable, alliage de nickel, ...), galvanoplastie ou soudure n'étaient pas pris en compte. Les critères d'exclusion comprenaient la langue autre que le français ou l'anglais.

A partir de la requête initiale, une première sélection d'article a été réalisée sur la lecture des titres et des résumés, permettant de retenir 23 articles. Une seconde sélection a été réalisée après lecture de l'article au complet. 11 articles ont été écartés pour diverses raisons (article non disponible, domaine industriel généraliste sans métallurgie, pas de données exploitables à disposition).

Au total, 12 articles ont donc été retenus pour être inclus dans l'étude. Tous comprenaient des données atmosphériques, mais seuls 4 articles publiaient des données biologiques d'exposition.

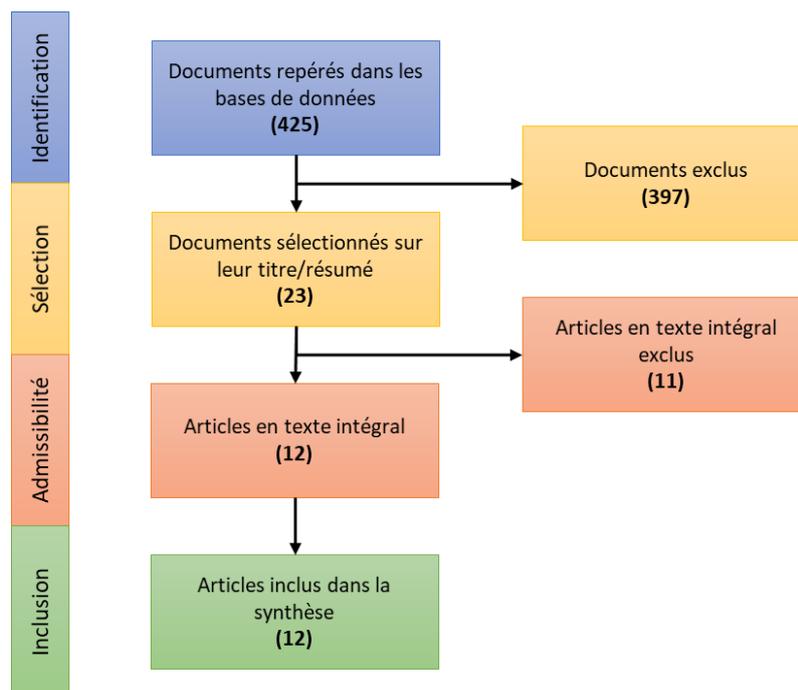


Figure 19 – Digramme PRISMA de sélection des articles

Article	Auteur (Journal) Année	Entreprise Minerai traité	Prélèvements	
			Atmo	Bio
Investigation of professional nickel exposure in nickel refinery workers	Ulrich L (Sci Total Environ) 1991	Pas d'information sur l'entreprise Probablement gisement oxydé	Total	Urine
Exposure to soluble nickel in electrolytic nickel refining	Kiilunen M (Ann Occup Hyg) 1997	Outokumpu Harjavalta, Finlande Matte de nickel ; gisement sulfuré	Total	Urine
Speciation of airborne dust from a nickel refinery roasting operation	Andersen I (Analyst) 1998	Falconbridge Nikkelverk, Norvège Matte de nickel (50 Ni-30 Cu-20 Su) ; gisement sulfuré	Spéc.	-
Characterisation of workers' exposure in a Russian nickel refinery	Thomassen Y (J Environ Monit) 1999	Monchergorsk refinery, Russie Matte nickel cuivre, gisement sulfuré	Spéc Inhal.	Urine
Correlation of urinary nickel excretion with observed 'total' and inhalable aerosol exposures of nickel refinery workers	Werner MA (J Environ Monit) 1999	Falconbridge Nikkelverk, Norvège Matte de nickel (50 Ni-30 Cu-20 Su) ; gisement sulfuré	Spéc. Total Inhal.	Urine
Long-term trends in exposures to nickel aerosols	Symanski E (AIHAJ) 2000	Suivi d'exposition de 10 entreprises dans le domaine de la métallurgie	Trend	-
A study of workers' exposures to the inhalable and 'total' aerosol fractions in the primary nickel production industry using mannequins to simulate personal sampling	Tsai PJ (Ann Occup Hyg) 2001	2 entreprises américaines Pas d'info sur minerai, probablement d'origine sulfuré	Spéc. Total Inhal.	-
Particle size and chemical species 'fingerprinting' of aerosols in primary nickel production industry workplaces	Vincent JH (J Environ Monit) 2001	2 entreprises américaines Pas d'info sur minerai, probablement sulfuré	Spéc. Inhal.	-
Air sampling of nickel in a refinery	Harmse JL (Int J Environ Health Res) 2007	1 usine d'Afrique du Sud Pas d'info sur minerai, probablement sulfuré	Inhal.	-
Characterization and assessment of dermal and inhalable nickel exposures in nickel production and primary user industries	Hughson GW (Ann Occup Hyg) 2010	Suivi de 5 usines : 3 raffineries de nickel (minerai probablement sulfuré), 1 usine de production d'acier, 1 usine de production d'alliage magnétique	Spec	-
Reconstruction of historical exposures at a Welsh nickel refinery (1953-2000)	Sivulka DJ (Ann Occup Hyg) 2014	Usine écossaise	Trend	-
A retrospective analysis of nickel exposure data at a South African base metal refinery	Young MM (J Occup Environ Hyg) 2018	Usine d'Afrique du Sud Pas d'info sur minerai, probablement sulfuré	Trend	-

Tableau 7 – Article retenu à l'issue de la recherche documentaire.

Atmo = prélèvement atmosphérique, total = collecte des aérosols totaux, inhal. = collecte des aérosols inhalable, Spéc = analyse de spéciation des composés du nickel, Bio = prélèvement biologique, Trend = tendance.

3.1 – Spéciation des composés du nickel

Les différents composés du nickel mesurés dans les différentes unités ou postes de travail sont présentés dans le tableau 8 ci-après qui regroupe les résultats de 5 articles.

Comme on peut le voir dans le tableau, il n'est pas aisé d'identifier des groupes d'expositions homogènes à travers ces différentes entreprises car les procédés varient significativement entre chaque usine.

Toutefois l'analyse de ces données nous permet de déterminer de grandes tendances :

- Dans les **unités de minéralurgie** de gisements sulfurés, sont principalement retrouvés des **composés sulfurés du nickel** (sulfure et sous-sulfure de nickel), de l'ordre de 50% à 80%
- Dans les **unités d'hydrométallurgie** :
 - Une présence de **composés solubles du nickel dans les unités d'électrolyse** (électroextraction, purification), généralement supérieur à 80%
 - Une combinaison de **composés solubles et insolubles** (sulfure et sous-sulfure de nickel) **lors des opérations de lixiviation**
- Dans les **unités de pyrométallurgie**
 - Des **composés sulfurés lors de métallurgie extractive de gisement sulfuré** et lors du **traitement des mattes de nickel**
 - Des **oxydes de nickel dans les procédés de raffinage de mattes** de nickel

Par ailleurs, **le nickel métallique** est présent en **faible proportion quel que soit les étapes** sauf en fin de chaîne de production. On constate une augmentation lors de l'obtention de nickel de classe 1 (nickel brut), notamment dans les unités d'expédition

Tableau 8 – Spéciation des différents composés du nickel, exprimés en pourcentage du nickel total, selon les secteurs d'activité et les activités. Gradient de couleur du vert au rouge selon le pourcentage de nickel total. Les unités **métallurgie extractive** (production de matte de nickel) sont en **marron**. Les unités de raffinage (traitement de la matte) par **pyrométallurgie** sont en **rouge** et par **hydrométallurgie** sont en **bleu**.

Article d'Andersen (1998) : Falconbridge Nikkelverk (Norvège), raffinage de matte de nickel provenant gisement sulfuré							
Unité / Secteur	Détails	Soluble Ni(%)	Sulfure (%)	Métal (%)	Oxyde (%)	Nickel total (mg/m ³)	
Raffinage : Secteur grillage dans des fourneaux FBR (Fluid bed reactor) (première étape de pyrométallurgie suivi d'hydrométallurgie)	Sous-sol	19,8	20,3	0,6	59,4	-	
	RDC	19,5	3,6	0,4	76,6	-	
	1 ^{er} étage	4,6	0,4	0,1	94,9	-	
	2 ^{ème} étage	11,6	0,3	0,2	87,9	-	
	3 ^{ème} étage	11,8	6,6	0,4	81,2	-	
	Moyenne bâtiment	13,4	6,2	0,3	80,0	0,18	
Article de Werner (1999) : Usine non renseigné, raffinage de matte de nickel provenant de gisement sulfuré							
Unité / Secteur	Détails	Soluble (%)	sulfure (%)	Métal (%)	Oxyde (%)	Nickel total (mg/m ³)	
Raffinage : traitement de matte de nickel par hydrométallurgie	Broyage de la matte de nickel	7,3	81,8	7,1	3,8	0,4783	
	Lixiviation chlorhydrique	40,8	49,2	3,8	6,3	0,0746	
	Grillage – Fusion (résidus)	9,3	7,7	0,3	82,7	0,1222	
	Electroextraction	88,6	2,2	0,2	9,0	0,0599	
Article de Thomassen (1999) : Monchegorsk refinery (Russia), Métallurgie extractive (production de matte, non étudié), puis raffinage secondaire (traitement de la matte de nickel)							
Unité / Secteur	Détails	Soluble (%)	sulfure (%)	Métal (%)	Oxyde (%)	Nickel total (mg/m ³)	
raffinage : production de nickel de classe 1 par hydrométallurgie de la matte suivi d'hydrométallurgie	Grillage de matte	Déchargement des fourneaux	2,8	4,2	12	81	7,9
		Sommet des fourneaux	22	5,2	4,4	69	3,1
		Opérateur des fourneaux	3,4	48	13	36	7,9
	Fusion (ancien procédé)	Opérateur fourneau	2,5	2,2	16	80	11
	Fusion (nouveau procédé)	Tuyauteur	2,9	1	22	74	1,5
		Soudeur	1,5	0,1	19	80	1,9
		Opérateur fourneau	19	8,1	26	46	0,19
	Electro-raffinage (ancien procédé)	Cariste (grue)	97	1,2	1,1	2,3	0,086
		Cariste (grue)	84	1	1	15	0,1
		Hangar cuve électrolyse	99	1,3	0,6	0,6	0,16
		Hangar cuve électrolyse	86	1,3	0,7	13	0,15
		Hangar cuve électrolyse	95	1,8	0,6	3,6	0,17
	Electro-raffinage (nouveau procédé)	Cariste (grue)	60	19	4,4	17	0,09
		Cariste (grue)	87	6,7	2	6,7	0,045
	Nettoyage des cuves d'électrolyse	Hangar cuve électrolyse	55	5,4	5,4	34	0,074
		Hangar cuve électrolyse	92	3,7	1	3,7	0,3
		Hangar cuve électrolyse	77	7,7	1	15	0,013

Tableau 7 – Suite

Article de Vincent (2001) : Entreprise A, Fabrication de nickel de classe 1 à partir de minerai sulfuré d'origine sulfuré							
Unité / Secteur		Détails	Soluble (%)	Sulfure (%)	Métal (%)	Oxyde (%)	Nickel total (mg/m ³)
Minéralurgie (gisement sulfuré)		Stockage	5,8	61,8	8,1	24,3	-
		Broyage du minerai	7,9	50,3	7,7	34,1	-
Métallurgie extractive (= production de matte)	Secteur Fonderie	Four « Fusion flash »	3,8	69,2	9,1	17,9	-
	Secteur Fonderie	Convertisseur	8	34,8	13,5	43,6	-
Raffinage : production de matte de nickel de classe 1, procédé pyrométallurgique suivi d'un procédé Mond	Grillage - Fonderie	Broyage de la matte	4,3	73,3	13,6	8,9	-
	Grillage - Fonderie	Matte processing	3,6	67,8	12,2	16,5	-
	Grillage - Fonderie	FBR	4,3	24,4	4	67,4	-
	Grillage - Fonderie	Cottrel	8,5	22	5,5	64	-
	Secteur raffinerie	Réception matte nickel	2	10,1	10	77,9	-
	Secteur raffinerie	TBRC (variante procédé Mond)	6,7	9,2	6,7	77,3	-
	Secteur raffinerie	Moulin à bille	2,6	14	32,1	51,2	-
	Secteur raffinerie	Expédition	1,5	4,1	31,9	62,7	-
Article de Vincent (2001) : Entreprise B, Fabrication de matte de nickel à partir de minerai d'origine sulfuré							
Minéralurgie (gisement sulfuré)		Broyage - convoyeur	2,2	83,9	4,9	9	-
		Flottation	5,3	68,5	6,7	19,6	-
		Récupération du cuivre	2	55,6	27,3	15	-
Métallurgie extractive (= production de matte)	Grillage - Fonderie (B)	Réception concentré minerai	3	93	1,8	2,2	-
	Grillage - Fonderie (B)	FBR (grillage)	3,2	65,5	4,1	27,2	-
	Grillage - Fonderie (B)	Récupération de la matte de nickel	10,5	39,3	12,4	37,8	-
	Grillage - Fonderie (B)	Convertisseur	7,3	23,9	11,1	57,7	-
	Grillage - Fonderie (B)	Granulation de la matte	11,2	72,1	8,5	8,2	-
Article de Hughson (2010) :							
GHE de 3 usines de raffinerie du nickel							
1 usine de métallurgie d'alliage de nickel à base de poudre de nickel							
1 usine de production d'acier inoxydable							
Unité / Secteur			Soluble (%)	Sulfure (%)	Métal (%)	Oxyde (%)	Nickel total (mg/m ³)
GHE de 3 usines de raffinage de matte de nickel		Lixiviation	25	44	3	13	0,16
		Electroextraction	82	1	1	1	0,04
		Expédition - nickel métallique	21	1	30	41	0,1
		Expédition - composés du nickel	76	2	1	3	0,02
		Expédition - poudre de nickel	2	1	33	60	0,81
Usine de métallurgie à base de poudre de nickel			1	3	42	35	0,03
Usine de production d'acier inoxydable			1	1	1	89	0,04

3.2 – Niveaux atmosphériques de Ni total ou inhalable

Huit articles présentent des niveaux atmosphériques de Ni total ou inhalable dans différentes entreprises pour différentes activités à une année donnée entre 1991 et 2010 (Tableau 8).

Tableau 9 – niveau atmosphérique de nickel publiés entre 1991 et 2010 avec prélèvement du Ni total ou inhalable (IOM).
En **vert** les niveaux inférieurs à 0,1 mg/m³, en **jaune** entre 0,1 mg/m³ et en **rouge** supérieur à 1 mg/m³

Article de Ulrich (1991) : Métrologie d'ambiance et personnel	Nickel total (mg/m ³)
Collecte des aérosols totaux	Moy ± ET
Unité électrolyse	0,481 ± 0,1
Centrale thermique	0,011 ± 0,004
Centrale énergétique	0,008 ± 0,002
Distribution énergie	0,099 ± 0,05
Contrôle des installations	0,005 ± 0,002
Groupe contrôle	0,002 ± 0,001
Article Kiilunen (1997) : Métrologie d'ambiance	Nickel total (mg/m ³)
Collecte des aérosols totaux	Moy ± ET (MG) [min - max]
Unité électrolyse - Lixiviation	0,014 ± 0,007 (0,012) [0,002 – 0,027]
Unité électrolyse - Purification	0,107 ± 0,033 (0,098) [0,057 – 0,163]
Unité électrolyse - Hangar cuve électrolyse 1	0,112 ± 0,036 (0,098) [0,069 – 0,162]
Unité électrolyse - Hangar cuve électrolyse 2	0,324 ± 0,123 (0,281) [0,187 – 0,560]
Unité électrolyse - Hangar cuve électrolyse 3	0,484 ± 0,0076 (0,452) [0,352 – 0,678]
Autres	0,012 ± 0,007 (0,007) [0,001 – 0,035]
Article Kiilunen (1997) : métrologie personnelle	Nickel total (mg/m ³)
Collecte des aérosols totaux	Moy (MG)
	Avec masque respiratoire
Unité électrolyse - Purification	0,0069 (0,0032)
Unité électrolyse - hoisting of cathodes at the cell	0,0009 (0,0003)
Unité électrolyse - work at mother sheet cells	0,0005 (0,0002)
Unité électrolyse - Nettoyage et maintenance hangar électrolyse	0,0008 (0,0004)
Unité électrolyse - Autres travaux hangar électrolyse	0,0024 (0,0007)
	Sans masque respiratoire
Unité électrolyse - Lixiviation	0,0079 (0,0053)
Unité électrolyse - Purification	0,0134 (0,0134)
Unité électrolyse - handling of produced cathodes	0,0013 (0,0003)
Unité électrolyse - manufacturing of starting sheets	0,021 (0,0184)
Unité électrolyse - striping of mother sheets	0,0018 (0,0013)
Unité électrolyse - Cariste grue	0,0031 (0,0016)
Maintenance (hors unité électrolyse)	0,0071 (0,0034)
Réparation (hors unité électrolyse)	0,0062 (0,0044)
Réparation (soudage)	0,071 (0,0632)
Article de Thomassen (1999) : métrologie personnelle	Nickel total (mg/m ³)
Collecte des aérosols inhalables	Moy (MG)
Grillage	21 (11)
Fusion (ancienne technique)	15 (10)
Fusion (nouvelle technique)	2,3 (1,5)
Electroextraction (ancienne technique)	0,27 (0,25)
Electroextraction (nouvelle technique)	0,34 (0,28)
Nettoyage des cuves d'électrolyse (ancienne technique)	0,32 (0,17)
Nettoyage des cuves d'électrolyse (nouvelle technique)	0,28 (0,17)

Article Tsai (2001) : métrologie personnelle (sur mannequins) Collecte des aérosols inhalables et totaux	Aérosols totaux	Aérosols inhalables
	Nickel (mg/m ³)	Nickel (mg/m ³)
	Moy géo (± ETG)	Moy géo (± ETG)
Mine - entreprise A	0,0065 ± 2,07	0,0196 ± 2,15
Minéralurgie - entreprise A	0,0115 ± 2,74	0,0275 ± 2,53
Grillage/fusion - entreprise A	0,1985 ± 2,86	0,3559 ± 2,9
Raffinerie (électrolyse) - entreprise A	0,0628 ± 3,26	0,125 ± 3,82
Grillage/fusion - entreprise B	0,0373 ± 3,31	0,0845 ± 2,58
Article de Vincent (2001)		
USINE A : métrologie d'ambiance, aérosols inhalables	Nickel (mg/m ³)	
Minéralurgie – Tout secteur	0,034	
Grillage/Fusion – matte processing	1,196	
Grillage/Fusion – Broyage matte	0,47	
Grillage/Fusion – Convertisseur	0,435	
Grillage/Fusion – four « Fusion flash »	0,306	
Grillage/Fusion – Cottrel	0,208	
Raffinerie (électrolyse) – TRBC	0,488	
Raffinerie (électrolyse) – Expédition	0,137	
USINE B : métrologie d'ambiance, aérosols inhalables	Nickel total (mg/m ³)	
Grillage/Fusion - Granulation	0,169	
Grillage/Fusion - Matte end	0,182	
Grillage/Fusion - Convertisseur	0,09	
Article Werner (1999) Collecte des aérosols inhalables et totaux	Aérosols totaux	Aérosols Inhalables
	Nickel mg/m ³	Nickel mg/m ³
Broyage matte	0,2786	0,4783
Grillage Fusion	0,0964	0,1222
Unité électrolyse – Lixiviation	0,0401	0,0746
Unité électrolyse - Electro extraction	0,0268	0,0599
Article Harmse (2007) Collecte des aérosols et totaux	Nickel mg/m ³	
	Moy ± ET (MG) [min - max]	
Secteur broyeur à bille	0,095 ± 0,038 [0,031 – 0,138]	
Secteur nickel	0,795 ± 0,458 [0,400 – 1,564]	
Secteur cuivre	0,063 ± 0,037 [24 – 148]	
Article Hughson (2010) : métrologies personnelles Collectes des aérosols inhalables 3 raffineries de nickel étudiés et regroupés en GHE Une usine de métallurgie et une usine d'acier	Nickel mg/m ³	
	Moy (MG ± ETG) [min - max]	
Raffineries - Lixiviation	0,16 (0,13 ± 2,3) [0,05 – 0,40]	
Raffineries - Electroextraction	0,04 (0,04 ± 3,0) [0,01 – 0,18]	
Raffineries - Expédition nickel métallique	0,1 (0,08 ± 3,3) [0,01 – 0,034]	
Raffineries - Expédition composés du nickel	0,02 (0,02 ± 2,6) [0,01 – 0,10]	
Raffineries - Expédition poudre de nickel	0,81 (0,77 ± 3,0) [0,13 – 2,81]	
Métallurgie à base de poudre de nickel	0,03 (0,05 ± 3,9) [0,01 – 0,36]	
Production d'acier inoxydable	0,04 (0,03 ± 2,3) [0,01 – 0,12]	

L'article de Thomassen (1999) présente des résultats qui se détachent largement des autres articles. L'auteur précise que les niveaux constatés sont comparables à ceux d'autres entreprises européennes mais avant les années 1980. Il est probable que l'usine était alors en phase de modernisation, comme le montre les prélèvements comparatifs entre les anciens et les nouveaux procédés.

Mis à part l'article de Thomassen, les niveaux atmosphériques sont généralement inférieurs à 1 mg/m^3 , que cela soit pour les aérosols inhalables ou les aérosols totaux. Le prélèvement supérieur à 1 mg/m^3 a été mesuré dans une unité de traitement de la matte.

L'ensemble des articles présente une certaine hétérogénéité, soit par la méthode de collecte, soit par la façon d'élaborer les groupes d'exposition. On constate tout de même en comparant les chiffres intra-entreprises que les unités de pyrométallurgie dégagent plus de poussières de nickel que les unités d'hydrométallurgie.

3.3 – Evolution des niveaux atmosphériques de Ni entre 1953 et 2014

Trois articles inclus dans la synthèse permettent de suivre l'évolution des niveaux atmosphériques dans différentes entreprises de métallurgie et de raffinerie du nickel.

En particulier, celui Symanski de 2000 analysant l'évolution de plus de 20 000 données atmosphériques du nickel dans 10 entreprises entre 1972 et 1996 (tableau 10). Cet article montre une tendance à la baisse des émissions de nickel dans les différents secteurs de la métallurgie du nickel : -4 à -6% par an dans le secteur du minage, -3 à -5% par dans le domaine de la minéralurgie, -2 à -4% par an dans la fonderie et -1 à -4% dans le domaine du raffinage (figure 20).

Tableau 10 - Données étudiés pour l'évolution des niveaux atmosphériques, article de Symanski (2000)

Facility	Sector	Type of Exposure	N	No. of Job Groups	Values Below Limit of Detection (%)	Time Period
1	Ni alloy manufacturing	metallic nickel	1112	164	80	
2	Ni smelting	total nickel	383	31	2	1988-93
3	Ni refining	total nickel	1869	48	3	1990-94
4	Ni refining	total nickel	1178	28	2	1973-94
5	Ni alloy manufacturing	total nickel	203	9	6	1988-95
6	Ni mining	respirable nickel	1421	399	28	1973-94
6	Ni mining	total nickel	968	495	21	1977-90
6	Ni mining	total nickel	783	211	4	1979-93
6	Ni smelting	total nickel	3054	575	1	1977-93
6	Ni refining	total nickel	4596	1038	5	1977-93
6	Other*	total nickel	779	192	20	1977-93
7	Ni refining	metallic nickel	55	4	0	1977-93
7	Ni refining	soluble nickel	44	1	0	1988-91
7	Ni refining	total nickel	27	6	0	1987-91
8	Ni milling	total nickel	336	7	1	1988-93
8	Ni smelting	total nickel	540	11	3	1983-93
9	Ni refining	soluble nickel	244	5	0	1983-94
9	Ni refining	Ni Co sulphides	83	1	0	1979-94
9	Ni refining	metallic nickel	956	5	0	1979-94
9	Ni refining	Ni mixture	315	6	0	1978-94
9	Ni refining	Ni sulphides	172	2	0	1978-94
10	Ni mining	oxidic nickel	92	10	65	1978-94
10	Ni milling	oxidic nickel	178	10	65	1990-94
10	Ni smelting	oxidic nickel	331	17	43	1990-94
10	Ni refining	oxidic nickel	266	15	73	1990-94
10	Ni refining	sulfidic nickel	123	8	82	1990-94
Total			20,108	3298		

*Includes data on workers who performed tasks in more than one sector.

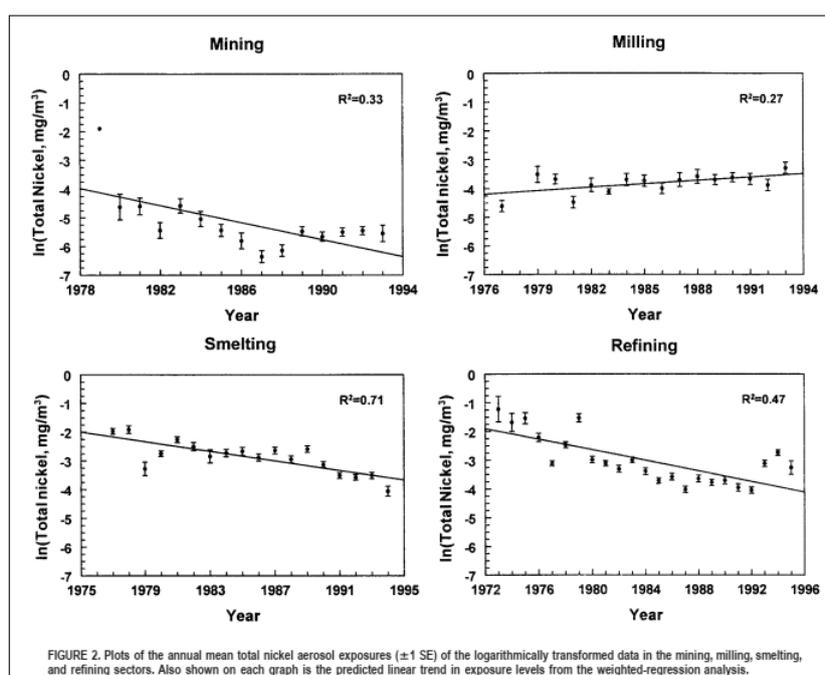


Figure 20 - Evolution des niveaux d'émissions de nickel, article de Symanski (2000)

L'article de Sivulka de 2014 sur la reconstruction des niveaux d'exposition atmosphérique d'une raffinerie écossaise entre 1953 et 2008 montre aussi une nette diminution des émissions dans les différentes unités de traitement de l'usine. Les niveaux se sont stabilisés autour de 0,1mg/m³, pour quasiment tous les secteurs.

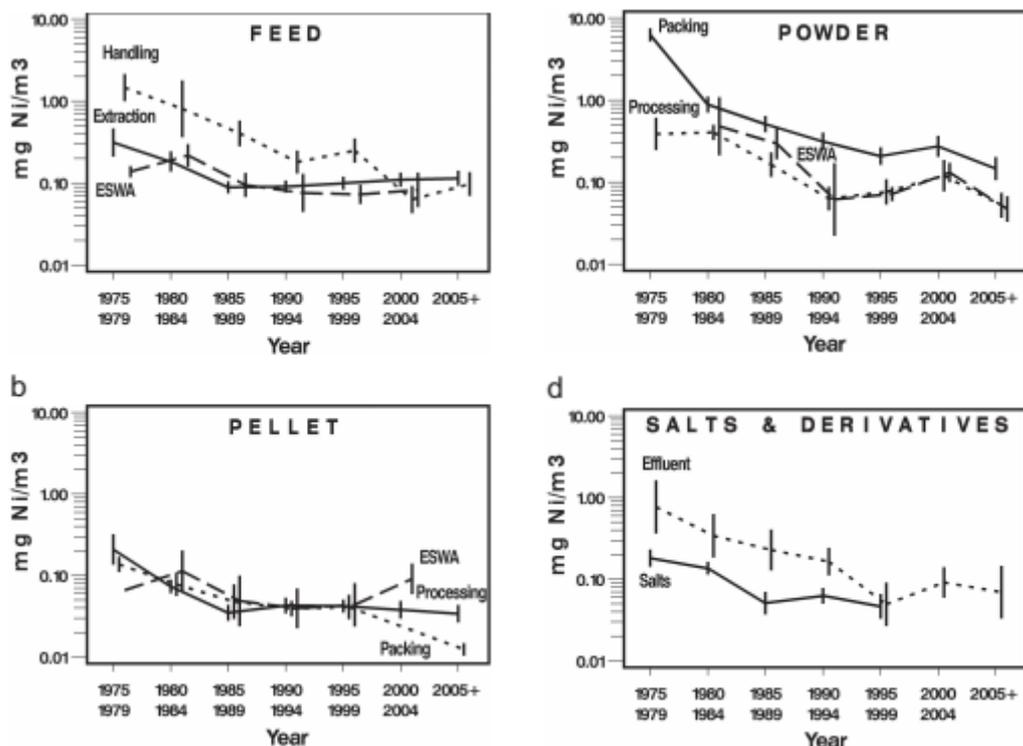


Figure 21 – Niveaux atmosphériques dans les secteurs d'activités principaux de la raffinerie de Clydach. Graphique réalisé à partir de données mesurée ou reconstruites de 1953 à 2008. Article de Sivulka (2014)

Enfin l'article de Young (2017) retrace l'exposition au Ni soluble des salariés au poste d'électrolyse d'une raffinerie de nickel d'Afrique du sud. Les niveaux sont élevés entre 1996 et 2010, avec une diminution franche à partir de 2011 pour atteindre des valeurs proches de 0,1mg/m³. Toutefois, les niveaux sont très variables d'un site à l'autre.

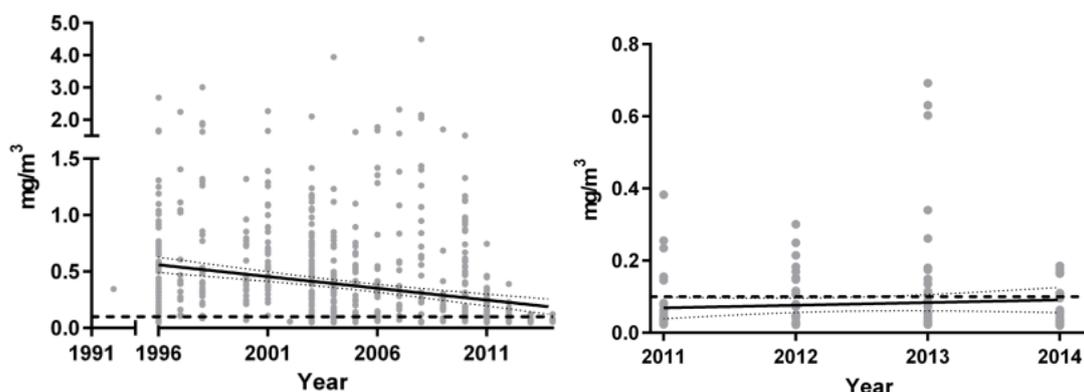


Figure 22 – Niveaux atmosphériques de nickel soluble, hangar électrolyse 1 et 2. Article de Young (2017)

	Time period	n	GM	Median	CI (95%)	Above OEL (%)
Cell worker ^I	1991 – 1995 ^A	1	0.295	0.295		100
	1996 – 2000 ^B	97	0.347	0.366	0.270, 0.445	90
	2001 – 2005 ^{A-C}	126	0.052	0.161	0.033, 0.084	56
	2006 – 2010 ^C	79	0.265	0.339	0.189, 0.371	77
	2011 – 2014 ^{A-C}	57	0.028	0.036	0.017, 0.044	23
	1991 – 2014	360	0.113	0.234	0.090, 0.143	64
Crane driver ^J	1996 – 2000 ^D	52	0.272	0.329	0.181, 0.409	87
	2001 – 2005 ^{D,E}	13	0.027	0.211	0.003, 0.222	54
	2006 – 2010 ^E	3	0.852	1.076	0.211, 3.432	100
	2011 – 2014 ^{D,E}	18	0.013	0.020	0.006, 0.026	0
		1996 – 2014	86	0.106	0.210	0.065, 0.174
Miscellaneous activities ^{I,J}	2001 – 2005	14	0.014	0.039	0.002, 0.102	43
Supervisor	2001 – 2005 ^F	17	0.024	0.034	0.007, 0.080	29
	2006 – 2010 ^F	14	0.161	0.257	0.064, 0.404	57
		2001 – 2010	31	0.057	0.051	0.025, 0.129
Unspecified occupations	2001 – 2005 ^G	68	0.079	0.389	0.034, 0.181	62
	2006 – 2010 ^{G,H}	69	0.267	0.339	0.200, 0.356	83
	2011 – 2014 ^H	67	0.059	0.092	0.041, 0.085	45
		2001 – 2014	204	0.108	0.179	0.078, 0.150
All personal exposure^{I-J}	1991 – 2014^{A-H}	695	0.103	0.208	0.087, 0.123	63

^{A-E} Significant differences ($p \leq 0.0001$) in soluble nickel exposures between the year groups.

^{F-H} Significant differences ($p \leq 0.05$) in soluble nickel exposures between the year groups.

^{I,J} Significant differences ($p \leq 0.05$) between indicated occupation categories.

– 2014)

	Time period	N	GM	Median	CI (95%)	Above OEL (%)
Centre bay	2013	1	0.064	0.064	– –	–
East bay	2013	3	0.009	0.007	0.002, 0.030	–
All area exposure	2013	4	0.014	0.010	0.003, 0.080	–
Cell worker ^B	2011	7	0.020	0.016	0.011, 0.038	0
	2012	9	0.065	0.097	0.024, 0.180	44
	2013	11	0.089	0.155	0.025, 0.316	55
	2014	17	0.029	0.036	0.013, 0.065	24
		2011 – 2014	44	0.043	0.040	0.027, 0.069
Crane driver	2011	39	0.019	0.020	0.010, 0.035	26
	2013	40	0.023	0.022	0.014, 0.038	13
		2011, 2013	79	0.021	0.021	0.014, 0.031
Miscellaneous activities ^{B,C}	2014	12	0.008	0.017	0.002, 0.026	0
Supervisor ^C	2013	2	0.320	0.320	– –	100
Unspecified	2011	10	0.013	0.016	0.006, 0.030	0
	2012	25	0.034	0.052	0.018, 0.064	28
	2013	1	0.160	–	–	100
		2011 – 2013	36	0.027	0.030	0.017, 0.045
All personal exposure^A	2011 – 2014	173	0.026	0.027	0.020, 0.033	4

^A Significant decreases ($p \leq 0.05$) in soluble nickel exposures for all personal exposure measurements.

^{B,C} Significant differences ($p \leq 0.05$) between indicated occupation categories.

Tableau 11 – Résumé des niveaux atmosphériques de nickel soluble (mg/m³).
Hangar d'électrolyse 1 (haut) et 2 (bas)
Article de Young (2017)

3.4 – Niveaux urinaires de Ni

Seulement 4 articles publiés entre 1991 et 1999 rapportent des niveaux urinaires de Ni. Un facteur de 60 a été appliqué pour la conversion des nickeluries de $\mu\text{mol/l}$ à $\mu\text{g/l}$ lorsque cela était nécessaire.

Tableau 12 – Niveaux de nickel urinaire et nickel atmosphérique

Article de Ulrich (1991)	Nickel urinaire ($\mu\text{g/l}$) moy \pm ET	Nickel atmo (mg/m^3) moy \pm ET
Unité électrolyse	98,55 \pm 13,26	0,481 \pm 0,1
Centrale thermique	7,18 \pm 1,22	0,011 \pm 0,004
Centrale énergétique	7,8 \pm 1,59	0,008 \pm 0,002
Distribution énergie	10,41 \pm 1,56	0,099 \pm 0,05
Contrôle des installations	3,48 \pm 0,35	0,005 \pm 0,002
Groupe contrôle	1,73 \pm 0,18	0,002 \pm 0,001
Article de Kiilunen (1996)	Nickel urinaire ($\mu\text{g/l}$) Avec masque moy (MG)	Nickel atmo (mg/m^3) Avec masque moy
Purification	5,4 (4,2)	0,0069
Levage des cathodes cellules d'électrolyse	41,4 (41,4)	0,0009
Décapage des cathodes maitresse	46,8 (50,4)	-
Travaux sur les cathodes maitresses	31,8 (31,2)	0,0005
Autres travaux "Hangar électrolyse"	55,8 (49,8)	0,0024
Maintenance hors "Hangar électrolyse"	39,6 (39,6)	-
Maintenance "Hangar électrolyse"	49,8 (42)	0,0008
	Sans masque moy (MG)	Sans masque moy
Lixiviation	37,8 (36)	0,0079
Purification	33 (29,4)	0,0134
Manutention des cathodes	37,8 (41,4)	0,0013
Fabrication des feuilles de nickel	76,8 (77,4)	0,021
Décapage des cathodes maitresse	36 (36)	0,0018
Cariste grue	64,2 (60,6)	0,0031
Maintenance hors "Hangar électrolyse"	55,2 (49,2)	0,0071
Réparation hors "Hangar électrolyse"	26,4 (23,4)	0,0062
Réparation "Soudeur"	109,8 (99,6)	0,071
Article de Thomassen (1999)	Nickel urinaire ($\mu\text{g/l}$) moy (MG)	Nickel atmo (mg/m^3) moy
Grillage	121 (87)	21
Fusion (ancienne technique)	268 (159)	15
Fusion (nouvelle technique)	337 (131)	2,3
Electroextraction (ancienne technique)	293 (179)	0,27
Electroextraction (nouvelle technique)	191 (127)	0,34
Nettoyage des cuves d'électrolyse (ancienne technique)	123 (88)	0,32
Nettoyage des cuves d'électrolyse (nouvelle technique)	77 (53)	0,28
Article de Werner (1999)	Nickel urinaire ($\mu\text{g/l}$) moy \pm ET [med]	Nickel atmo (mg/m^3) moy
Broyage matte	18,3 \pm 22,4 [8,9]	0,4783
Lixiviation	13,4 \pm 8 [15]	0,1222
Grillage Fusion	4,8 \pm 2,2 [3,7]	0,0746
Electro extraction	9,7 \pm 1,4 [9,2]	0,0599

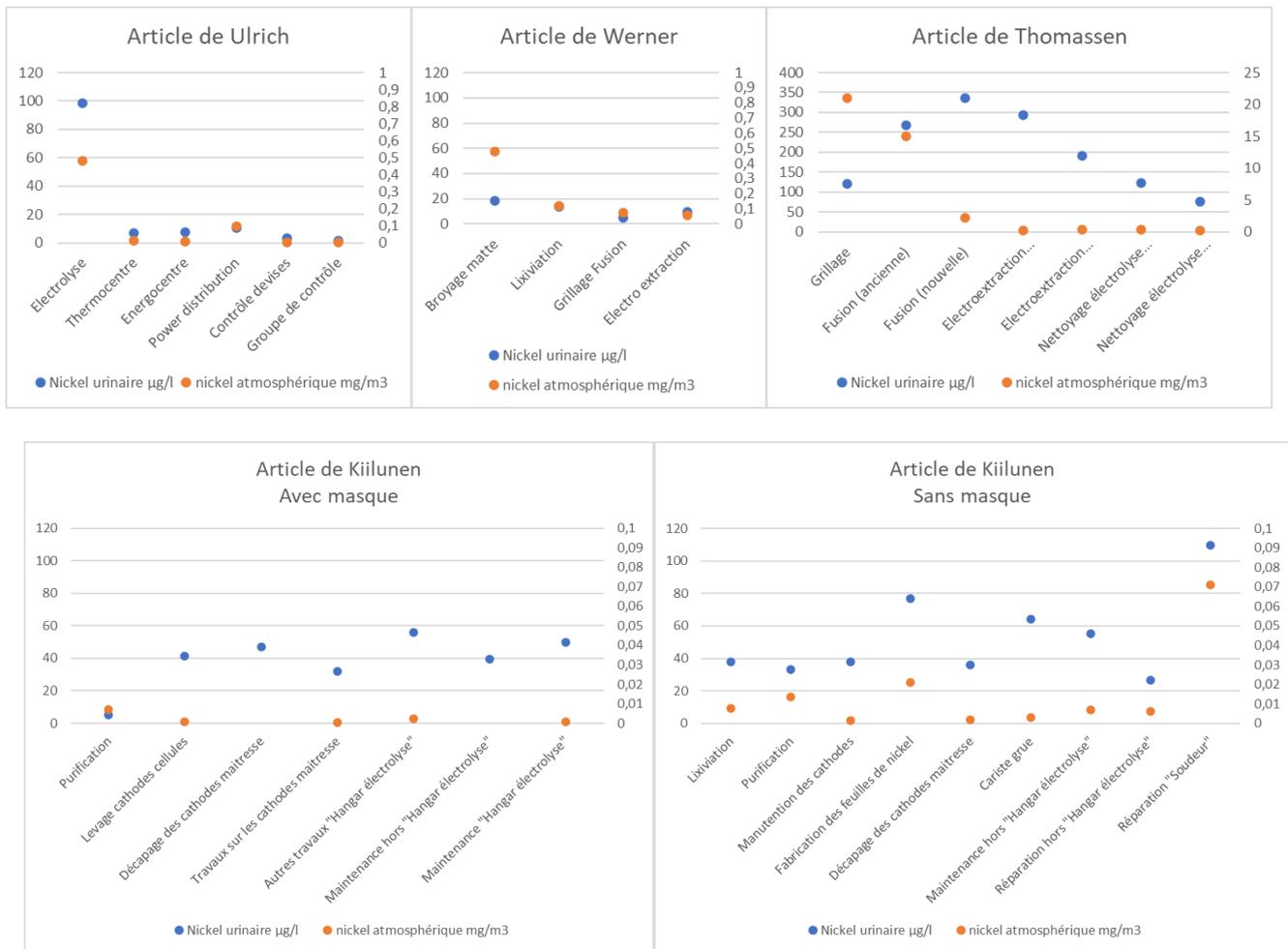


Figure 23 – Niveaux de nickel urinaire en relation avec les niveaux de nickel atmosphériques des différents articles.

On constate que tous les prélèvements de nickel urinaire sont au-dessus de la valeur cible proposée par la FIOH de 3 µg/L, à l'exception du groupe contrôle de l'article de Ulrich.

Tout comme les niveaux atmosphériques, la comparaison directe des niveaux biologiques entre les différentes entreprises n'est pas possible.

L'article de Thomassen se détache à nouveau des autres articles. Les niveaux atmosphériques sont très élevés en grillage et fusion et même si la spéciation a montré une très faible proportion en nickel soluble, cela est suffisant pour expliquer une hausse des nickeluries. Dans les unités de raffinage par électrolyse, on trouve une quantité prépondérante de nickel soluble et donc malgré des niveaux atmosphériques de 2 grandeurs inférieurs, on retrouve également des nickeluries élevées.

Dans les autres articles, on constate généralement une légère hausse des niveaux de nickel urinaire lorsque les niveaux atmosphériques augmentent.

L'article de Kiilunen est le seul article à montré des résultats avec et sans équipement de protection respiratoire. Les niveaux biologiques semblent confirmer leur efficacité, avec les 2 niveaux urinaires les plus élevés constatés chez les salariés ne portant pas de masque et avec les niveaux atmosphériques les plus élevés.

L'article de Ulrich a également analysé les niveaux urinaires et atmosphériques de plusieurs salariés, associés par pair. Il a constaté une faible corrélation, toutefois significative (fig 24)

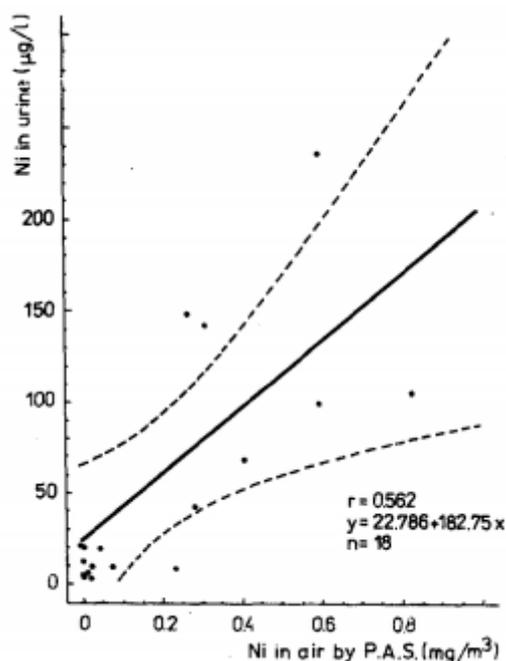


Figure 24 - Nickel urinaire et atmosphérique de plusieurs salariés au niveau individuel, dans un atelier d'électrolyse. Article de Ulrich (1991)

L'article de Kiilunen a également suivi 8 salariés sur leur semaine de travail (fig. 25). On constate une variation importante avec une franche augmentation du nickel urinaire lors des fins de poste. Il ne semble pas y avoir d'effet d'accumulation au cours de la semaine de travail, comme on peut le voir sur les graphiques les prélèvements réalisés le weekend retombe au niveau de début de semaine. Toujours dans le même article, des prélèvements urinaires ont été réalisés après un weekend de repos pour 25 salariés et au retour de vacances pour 23. Après le weekend, 95% des prélèvements avaient des niveaux de nickel inférieur à 36µg/l avec un maximum à 120 µg/l. Au retour de vacances, les niveaux moyens étaient à 15,6 µg/l après 2 semaines et 6,6 après 4 semaines.

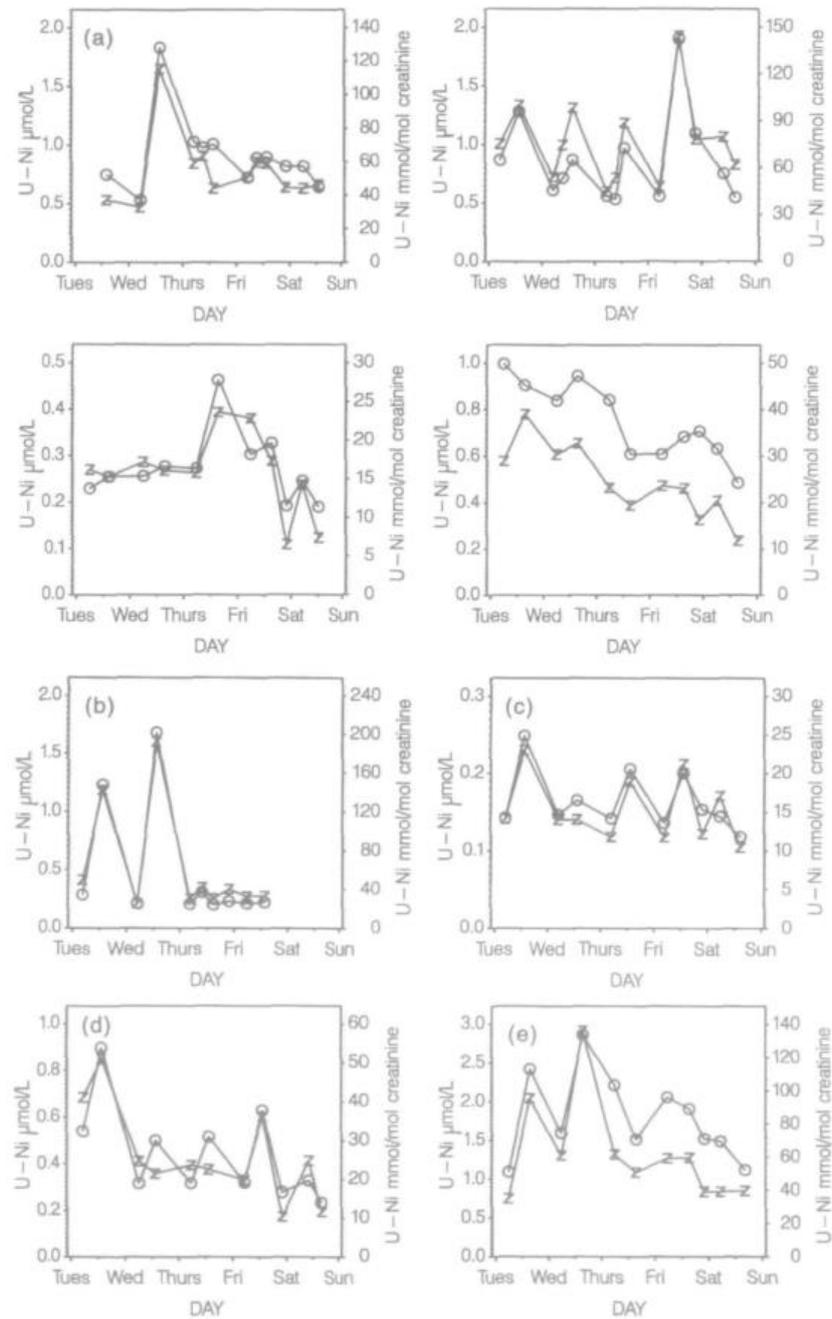


Figure 25 - Variation des concentrations de nickel urinaire au cours de la semaine de travail de salarié d'une raffinerie de nickel. (a) 4 salariés des hangars d'électrolyse (b) cariste (c) lixiviation (d) purification (e) maintenance. Article de Kiilunen (1996)

4.1 – Résultats

Les données récoltées dans cette revue de la littérature nous permettent de tracer un tableau des niveaux d'exposition au nickel dans l'industrie métallurgique depuis les années 1980, et en particulier depuis le rapport de 1990 de l'INCMC sur le potentiel carcinogène du nickel.

Tout d'abord ils nous donnent une connaissance sur les composés du nickel que l'on est susceptible de retrouver lors des grandes étapes du procédé d'extraction.

Ce que nous pouvons retenir de manière schématique, et ce qui se corrèle plutôt bien avec les procédés mis en jeu, est que le traitement des gisements sulfurés expose les salariés à des composés sulfurés, la pyrométallurgie à des oxydes de nickel et l'hydrométallurgie à des composés solubles. Le nickel métallique, seul composé classé CIRC 2B, n'est pas retrouvé comme prépondérant dans l'industrie métallurgique primaire, avec toutefois une légère hausse en bout de chaîne de production.

Les niveaux atmosphériques de nickel, tout espèce confondue, recensés dans les différentes études sont globalement proches des valeurs actuellement recommandées dans différents pays. Néanmoins, ils sont supérieurs aux nouvelles valeurs proposées par les organismes européens. On constate également une tendance à la baisse des émissions de nickel, avec un rapprochement des niveaux proposés par les différents organismes de surveillance.

4.2 – Limites

La littérature disponible sur le sujet est relativement faible, avec un nombre assez restreint d'entreprises de métallurgies suivies.

De plus, les études portant sur le suivi biologique sont beaucoup moins représentées que les études portant sur le suivi atmosphérique. Cela peut s'expliquer par le fait que les données biologiques sont plus difficilement interprétables que les données atmosphériques.

Ensuite, on remarque l'absence complète d'études sur la métallurgie extractive des minerais saprolites. On rappelle que les travaux de l'INCM n'avaient pas rapporté d'excès de risque de cancer l'exploitation des gisements oxydés, néanmoins étant donné le potentiel carcinogène du nickel, il serait intéressant de poursuivre les investigations pour tous types de minerais.

Une des grosses difficultés dans la réalisation de ce travail a été d'identifier des groupes homogènes d'exposition dans les entreprises. Le traitement du nickel fait appel à plusieurs techniques différentes, notamment pour les étapes de raffinage. La comparaison entre plusieurs entreprises est de ce fait difficile à clairement établir.

4.3 – Proposition de surveillance des expositions en entreprise

A l'issue de ce travail, il nous est possible de proposer un programme de surveillance pertinent dans le cadre de la médecine du travail.

Surveillance atmosphérique :

Dans une première phase d'évaluation initiale des expositions, il nous paraît important d'établir un profil de spéciation des différents composés du nickel rencontrés dans les différentes étapes du processus de transformation du minerai en plus d'une évaluation des niveaux d'exposition atmosphériques. Pour ce faire, une première campagne de métrologie atmosphérique avec étude des différents composés du nickel (soluble, oxyde de nickel, sulfure de nickel et nickel métallique) est à réaliser. Les prélèvements seront des prélèvements d'ambiance pour les grands secteurs d'activités (exemple : les unités grillage du minerai, les unités de lixiviation, les ateliers d'électrolyse, ...), et des prélèvements personnels rattachés à chaque type de poste des salariés. Dans le cas de tâche très spécifique ou très ponctuelle, il peut aussi être intéressant de réaliser des métrologies spécifiques à cette tâche (ex : travaux de maintenance ou de réparation sur des fourneaux). Cette première analyse des niveaux atmosphériques et de spéciation des différents composés du nickel permettra d'établir une cartographie de l'exposition des salariés, soit en fonction de leurs tâches, soit en fonction de leur lieu de travail.

Une fois cette première analyse faite, de nouvelles analyses de spéciation ne se justifieraient que pour des modifications des procédés industriels : changement de type de matière première, amélioration ou remplacement des procédés existants, modification des mesures de protection collective.

Par la suite un suivi régulier des émissions atmosphériques de nickel nous paraît indispensable, avec une campagne de suivi adaptée en fonction des secteurs :

- Dans les secteurs où le nickel soluble est présent en faible proportion, donc en particulier les secteurs de pyrométallurgie et de minéralurgie, une mesure du nickel total est justifiée.
- Dans les secteurs où le nickel soluble est fortement présent, donc en particulier les secteurs de raffinage par hydrométallurgie, une mesure du nickel total et du nickel soluble pourrait être plus pertinent.

Dans le cas où les niveaux atmosphériques de nickel seraient en dessous des valeurs recommandées, un simple suivi du nickel total est suffisant.

Concernant la méthode de prélèvement, la méthode de choix se porte sur la mesure des aérosols inhalables, du fait d'une meilleure représentativité de l'exposition des salariés. C'est également sur ce type de prélèvement que se base le RAC pour l'établissement de sa VLEP. Il reste tout de même possible de réaliser des prélèvements d'aérosols totaux selon les moyens techniques à disposition, en appliquant un facteur de correction, mesurer entre 2 et 3 selon les différentes études.

Surveillance biologique :

Le suivi biologique est plus difficile à interpréter du fait de la variabilité des cinétiques des différents composés du nickel.

Du fait de la relative bonne corrélation entre l'exposition atmosphériques aux composés solubles du nickel et les niveaux urinaires, un prélèvement d'urine en fin de semaine fin de poste semble indispensable dans les unités où le nickel soluble est prépondérant, à savoir les unités de traitement hydrométallurgie : lixiviation, purification, électrolyse, Il serait également intéressant de réaliser un prélèvement en début de semaine début de poste au moment des campagnes de prélèvements pour évaluer le taux de base de chacun. Une étude cinétique sur la semaine lors de la phase initiale serait également un élément important pour faciliter l'interprétation.

Pour les unités où le nickel est présent sous forme de composés peu ou pas solubles, notamment les unités de pyrométallurgie et de minéralurgie, le moment de prélèvement semble être moins important. De plus un prélèvement d'urine au retour de vacances pour évaluer le taux de base de chacun semble nécessaire pour vérifier que les niveaux urinaires sont revenus à la normale.

Dans tous les cas, un niveau élevé en nickel urinaire sera signe d'une exposition importante, d'autant plus importante que les composés solubles devraient y être moins représentés. A contrario, des niveaux de nickel urinaire bas ne permettent pas d'écarter une éventuelle exposition à des composés peu ou pas solubles. L'interprétation se basera sur la valeur cible proposée par la FIOH et correspondant au 95^e percentile observé dans la population générale du fait de risque cancérigène des composés.

Dans tous les cas, le suivi biologique nous semble indissociable du suivi atmosphérique d'autant que sa réalisation est très simple, avec peu de risque de contamination externe si la méthode est bien respectée. De plus, les méthodes d'analyse sont facilement réalisables, spécifiques et sensibles.

BIBLIOGRAPHIE

1. McCormick AL. Nickel. New York, NY: Enslow Publishing, LLC; 2018. (Exploring the elements).
2. Pyrometallurgy - an overview | ScienceDirect Topics [Internet]. [cité 8 avr 2020]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/pyrometallurgy>
3. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries [Internet]. 2020 [cité 9 avr 2020]. Disponible sur: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>
4. ERAMET S. Métallurgie du nickel [Internet]. Ref: TIP554WEB - « Élaboration et recyclage des métaux ». Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur; 1996 [cité 8 avr 2020]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/elaboration-et-recyclage-des-metaux-de-transition-42649210/metallurgie-du-nickel-m2250/>
5. INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Nickel et ses dérivés. 2006.
6. Hoffert M. Les nodules polymétalliques dans les grands fonds océaniques: une extraordinaire aventure minière et scientifique sous-marine. Paris : Paris: Vuibert ; Société géologique de France; 2008. 430 p. (Interactions).
7. Crundwell F, Moats M, Ramachandran V, Robinson T, Davenport WG. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals. Elsevier; 2011. 624 p.
8. Boliden Summary Report - Kevitas Mine. Boliden; 2018.
9. Musuku B, Muzinda I, Lumsden B. Cu–Ni processing improvements at First Quantum's Kevitsa mine. Miner Eng. 1 août 2015;88.
10. Riekkola-Vanhanen M. Finnish expert report on best available techniques in nickel production. 1999 [cité 16 avr 2020]; Disponible sur: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/40684>
11. History of Outokumpu | Outokumpu [Internet]. [cité 23 avr 2020]. Disponible sur: <https://www.outokumpu.com/fr-fr/about-outokumpu/history-of-outokumpu>
12. Davis BR, Moats MS, Wang S, Gregurek D, Kapusta J, Battle TP, et al. Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. Springer; 2018. 2862 p.
13. Sunderman FWJ. Biological monitoring of nickel in humans. Scand J Work Environ Health. 1993;19(1):34-8.
14. Goodman JE, Prueitt RL, Thakali S, Oller AR. The nickel ion bioavailability model of the carcinogenic potential of nickel-containing substances in the lung. Crit Rev Toxicol. févr 2011;41(2):142-74.
15. Sarkar B. Nickel metabolism. IARC Sci Publ. 1984;(53):367-84.
16. Rezuke WN, Knight JA, Sunderman FW. Reference values for nickel concentrations in human tissues and bile. Am J Ind Med. 1987;11(4):419-26.
17. Kumar S, Trivedi AV. A Review on Role of Nickel in the Biological System. Int J Curr Microbiol Appl Sci. 15 mars 2016;5(3):719-27.

18. Tossavainen A, Nurminen M, Mutanen P, Tola S. Application of mathematical modelling for assessing the biological half-times of chromium and nickel in field studies. *Br J Ind Med.* août 1980;37(3):285-91.
19. Daldrup T, Haarhoff K, Szathmary SC. Fatal nickel sulfate poisoning. *Beitr Gerichtl Med.* 1983;41:141-4.
20. Rendall RE, Phillips JI, Renton KA. Death following exposure to fine particulate nickel from a metal arc process. *Ann Occup Hyg.* déc 1994;38(6):921-30.
21. Sunderman FW, Dingle B, Hopfer SM, Swift T. Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. *Am J Ind Med.* 1988;14(3):257-66.
22. Shi Z. Nickel carbonyl: toxicity and human health. *Sci Total Environ.* 6 juin 1994;148(2):293-8.
23. Saito M, Arakaki R, Yamada A, Tsunematsu T, Kudo Y, Ishimaru N. Molecular Mechanisms of Nickel Allergy. *Int J Mol Sci [Internet].* 2 févr 2016 [cité 3 juill 2020];17(2). Disponible sur: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4783936/>
24. Spinelli-Colombari V, Lehucher-Michel MP, Magnan A. L'asthme au nickel - Société de Médecine du Travail PACA Corse. 22 mars 2005;16.
25. Malo JL, Cartier A, Doepner M, Nieboer E, Evans S, Dolovich J. Occupational asthma caused by nickel sulfate. *J Allergy Clin Immunol.* janv 1982;69(1 Pt 1):55-9.
26. Vyskocil A, Smejkalova J, Tejral J, Emminger S, Vincentova M, Ettlerova E, et al. Lack of renal changes in stainless steel welders exposed to chromium and nickel. *Scand J Work Environ Health.* août 1992;18(4):252-6.
27. Muir DC, Julian J, Jadon N, Roberts R, Roos J, Chan J, et al. Prevalence of small opacities in chest radiographs of nickel sinter plant workers. *Br J Ind Med.* mai 1993;50(5):428-31.
28. Berge SR, Skyberg K. Radiographic evidence of pulmonary fibrosis and possible etiologic factors at a nickel refinery in Norway. *J Environ Monit.* 28 juill 2003;5(4):681-8.
29. Report of the International Committee on Nickel Carcinogenesis in Man. *Scand J Work Environ Health.* févr 1990;16(1 Spec No):1-82.
30. Buxton S, Garman E, Heim KE, Lyons-Darden T, Schlekot CE, Taylor MD, et al. Concise Review of Nickel Human Health Toxicology and Ecotoxicology. *Inorganics.* juill 2019;7(7):89.
31. Tsai PJ, Vincent JH, Wahl G, Maldonado G. Occupational exposure to inhalable and total aerosol in the primary nickel production industry. *Occup Environ Med.* déc 1995;52(12):793-9.