

TERRES RARES 2011

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). On distingue les terres cériques (lanthane, cérium, praséodyme et néodyme) des terres yttriques (les autres terres rares).

Malgré leur nom, les éléments constituant les terres rares ne sont pas rares. Le plus abondant, le [cérium](#), est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre, le plus rare, le thulium, est 4 fois plus abondant que l'argent (voir le tableau ci-dessous). Les teneurs sont, en général, exprimées sous forme d'oxydes.

MATIÈRES PREMIÈRES : teneurs de l'écorce terrestre : environ 0,08 % pour l'ensemble des terres rares noté TR, voir le [tableau](#) ci-dessous pour plus de détail.

Le prométhium (Pm), radioactif (période de $^{147}\text{Pm} = 3,7$ ans), n'existe pas à l'état naturel. Il apparaît comme isotope instable dans les produits de fission de l'[uranium](#).

Les teneurs des minerais en scandium sont toujours très faibles : quelques ppm à quelques dizaines de ppm. Souvent, naturellement, le thorium et l'uranium, radioactifs, sont associés aux terres rares.

Minerais : les principaux minerais sont la monazite et la bastnaésite.

Monazite : orthophosphate de terres rares et de thorium, $(\text{TR,Th})\text{PO}_4$, c'est le minerai le plus abondant. C'est également le principal minerai de thorium. C'est souvent un sous-produit du traitement de l'[ilménite](#) (minerai de [titane](#)), exploitée dans les sables de plages, en Australie, Inde, Brésil, Malaisie... Le minerai est enrichi, à environ 60 %, par séparation magnétique.

Bastnaésite : fluorocarbonate, $(\text{TR})\text{FCO}_3$, à forte teneur en terres cériques et, relativement, en europium. Exploitée en Chine (sous-produit d'une [mine de fer](#), à Bayan Obo, Mongolie Intérieure) et aux États-Unis (Mountain Pass, dans le comté de San Bernardino, en Californie, par la société [Molycorp](#)). Aux États-Unis, le minerai de 7 à 10 % de teneur initiale est enrichi à environ 60 %, par flottation.

Le gisement de terres rares de Bayan Obo dont le minerai est traité à [Baotou](#), est le plus important au monde : ses réserves sont de 600 millions de t de minerai contenant 34 % de fer, 5 % d'oxydes de terres rares et 0,032 % d'oxyde de thorium. 2 mines contenant des terres rares sont exploitées à ciel ouvert. La production d'acier est 4,9 millions de t/an avec une production annuelle de concentré de terres rares de 100 000 t/an contenant de 49 à 59 % d'oxydes de terres rares.

Autres minerais :

Xénotime : orthophosphate de terres yttriques, renferme des teneurs d'environ 55 % d'oxydes de terres rares. C'est un sous-produit du traitement de la [cassitérite](#) (minerai d'[étain](#)) exploitée en Malaisie.

Loparite : niobiotitanate de terres rares présent en Russie, dans la péninsule de Kola. Les concentrés obtenus titrent environ 32 % de terres rares, surtout cériques.

Minerais phosphatés : l'[apatite](#) de Kola, en Russie, renferme de l'ordre de 1 % de terres rares qui sont récupérées lors de la transformation de cette apatite en [engrais phosphaté](#).

Argiles : appelées minerais ioniques, certaines argiles exploitées dans le Sud-Est de la Chine (Xunwu, Longnam) renferment environ 0,2 % d'oxydes de terres rares sous forme d'ions adsorbés qui sont récupérés par lixiviation à l'aide de solutions salines. Elles renferment très peu de cérium, des teneurs élevées en europium et des teneurs très variables en yttrium.

Teneurs des principaux minerais

Formule	Teneur de l'écorce terrestre (en ppm)	Concentrés miniers (teneurs* en %)			Concentrés chimiques (teneurs* en %)		
		Monazite	Bastnaésite	Loparite	Chine (Bayan Obo)	Russie (apatite de Kola)	Chine (Xunwu)
-	150	~ 60	60-70	~ 32	100	~ 95	~ 95
La ₂ O ₃	18	24	32	28	23,0	25	30
CeO ₂	46	46	49	57	50,0	46	7
Pr ₆ O ₁₁	5,5	5	4	4	6,2	4	7,5
Nd ₂ O ₃	24	17	13,5	9	18,5	14	30
Sm ₂ O ₃	6,5	2,5	0,5	0,9	0,8	1,7	6
Eu ₂ O ₃	0,5	0,05	0,1	0,1	0,2	0,5	0,5
Gd ₂ O ₃	6,4	1,5	0,3	0,2	0,7	1,6	4
Tb ₄ O ₇	0,9	0,04	0,01	0,07	0,1	0,1	0,4
Dy ₂ O ₃	5	0,7	0,03	0,09	0,1	1,1	2
Ho ₂ O ₃	1,2	0,05	0,01	0,03	-	0,1	0,4
Er ₂ O ₃	4	0,2	0,01	0,07	-	0,15	1
Tm ₂ O ₃	0,4	0,01	0,02	0,07	-	0,02	0,3
Yb ₂ O ₃	2,7	0,1	0,01	0,3	-	0,08	0,6
Lu ₂ O ₃	0,8	0,04	0,01	0,05	-	0,01	0,3
Y ₂ O ₃	28	2,4	0,1	0,15	-	4,9	10
ThO ₂	10	6,7	0,35	0,65	0,032	-	-
U ₃ O ₈	4	0,3	< 0,05	-	-	-	-

* par tradition, les teneurs des terres rares sont exprimées en % du total de la teneur en oxyde de terres rares, les teneurs en thorium et uranium sont exprimées en % par rapport au minerai.

Productions minières : en 2010, dans le monde : 125 000 t, dont 120 000 t en Chine auxquelles il faudrait ajouter de 15 à 20 000 t de production non officielle, 75 t en Inde, 2 000 t en Russie, 650 t au Brésil et 380 t en Malaisie, 1 700 t aux Etats-Unis. Aux Etats-Unis, la production actuelle provient de l'exploitation du minerai accumulé avant la fermeture de la mine de Mountain Pass.

Le principal gisement chinois est celui de Bayan Obo, en Mongolie Intérieure, avec environ 55 % de la production chinoise. 35 % de la production provient de la province du Sichuan et 10 % de l'extraction des argiles ioniques. De 1987 à 2010, la production chinoise a été de 1,6 million de t d'oxydes de terres rares.

En 2009, les exportations chinoises ont été de 31 310 t vers le Japon à 50 %, les Etats-Unis à 19 %, la France à 7 %, les Pays Bas à 4 %, l'Allemagne à 3 %, l'Italie à 3%.

Projets d'exploitation :

- Le gisement de Mountain Pass, aux Etats-Unis, est propriété de la société [Molycorp](#). La production qui était de 3 000 t/an jusqu'en 2002, date à laquelle l'exploitation a été arrêtée devrait redémarrer et atteindre 20 000 t/an à compter de 2012. Avant l'arrêt de la production minière et l'envol de la production minière s'était le principal gisement mondial. Les réserves prouvées et probables sont de 16,7 millions de t de minerai contenant 7,98 % d'oxydes de terres rares exprimés en RE₂O₃.

- Le gisement de Mount Weld, en Australie, est étudié par la société [Lynas Corp](#). La production devrait démarrer fin 2011 avec 11 000 t/an devant ensuite atteindre 22 000 t/an fin 2012. Le traitement du minerai doit être réalisé en Malaisie.

- Le gisement de Lofdal, en Namibie, étudié par la société canadienne [Etruscan Resources](#), est situé près de la bande côtière, dans le Nord-Ouest du pays.

- Le gisement de Hoidas Lake, au Canada, est exploré par la société [Great West Minerals](#).

Teneurs en terres rares de divers projets d'exploitation, en % du total des terres rares :

Projets	Mountain Pass (Etats -Unis)	Mount Weld (Australie)	Lofdal (Namibie)	Hoidas Lake (Canada)
Lanthane	33,0	21,9	25,9 - 28,8	19,8
Cérium	49,0	46,4	40,9 - 43,9	45,8
Praséodyme	4,0	4,9	3,9 - 4,3	5,8
Néodyme	13,0	17,3	12,0 -13,4	21,9
Samarium	0,5	2,5	1,6 - 1,8	2,9
Europium	0,1	0,6	0,4 - 0,6	0,6
Gadolinium	0,2	1,7	1,6 - 2,1	1,3
Terbium	-	0,2	0,2 - 0,3	0,1
Dysprosium	-	0,9	0,7 - 1,6	0,4
Holmium	-	0,1	0,1 - 0,3	-

Erbium	-	0,3	0,4 - 0,9	0,2
Thulium	-	0,1	0,1	-
Ytterbium	-	-	0,4 - 0,7	-
Lutécium	-	-	0,1	-
Yttrium	-	3,1	4,1 - 9	1,3

Source : Namibia Rare Earths Inc

Diverses sociétés japonaises ont créé des coentreprises dans différents pays afin d'exploiter divers gisements :

- Sumitomo avec Kazatomprom, au Kazakhstan, avec une capacité de production de 3 000 t prévue en 2013.
- Toyota, au Viet-Nam à Dong Pao avec une capacité de production de 3 000 t prévue en 2013 et en Inde avec 10 000 t en 2015
- Mitsubishi à Pitinga au Brésil.

Réserves : en 2011, dans le monde : 110 millions de t exprimées en oxydes, principalement dans des minerais de bastnaésite et de monazite. En milliers de t.

Chine	55 000	Australie	1 600
Russie	19 000	Brésil	48
Etats-Unis	13 000	Malaisie	30
Inde	3 100		

Source : USGS

Des gisements de terres rares sont connus dans 34 pays.

UTILISATIONS des terres rares non séparées

De l'ordre de 75 à 80 % du tonnage des terres rares est consommé sans séparation des terres rares contenues dans les concentrés marchands. Ces utilisations mettent, en général, en jeu les propriétés chimiques des terres rares. Ces propriétés étant très voisines, il n'est pas nécessaire de séparer les terres rares.

Les terres rares non séparées se trouvent, en général, sous forme d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates, de fluorures, de chlorures ou de nitrates, les teneurs des différentes terres rares étant celles du minerai. Les différents sels sont obtenus par attaque acide, ou à l'aide de [soude](#), des concentrés marchands, l'oxyde étant obtenu ensuite, par calcination.

Le mélange des métaux de terres rares, appelé mischmétal, est obtenu par électrolyse en sel fondu de terres cériques. Un bain de chlorures de terres rares, additionné de chlorures alcalins et alcalino-terreux, est fondu à 800-1000°C. Le creuset, en [acier](#), sert de cathode, l'anode est en [graphite](#). La composition du mischmétal dépend du minerai ou du mélange de minerais utilisé. Elle est d'environ 50 % en cérium, 25 % en lanthane, 17 % en néodyme, le reste représentant les divers autres lanthanides (voir [tableau](#)).

Pierres à briquet : elles sont en ferrocérium, alliage de mischmétal avec 25 à 30 % de [fer](#). Le fort pouvoir réducteur des terres rares est utilisé dans cette application : les terres rares sont pyrophoriques (les fines particules arrachées par abrasion s'enflamment à l'air). Cette application est fortement concurrencée par les briquets à allumage piézo-électrique.

Métallurgie : utilise les terres rares pour désoxyder et désulfurer l'acier (les métaux de terres rares sont très réducteurs). Elles permettent également, sous forme d'ajout de mischmétal ou de son siliciure, à des teneurs de 0,1 à 0,2 %, la sphéroïsation du graphite dans la fonte nodulaire. Un tiers des terres rares produites en Chine est utilisé dans ces applications.

Catalyse : les terres rares jouent un rôle de promoteur dans des [zéolithes](#) utilisées comme catalyseur dans le craquage des produits pétroliers. En 2010, la consommation mondiale dans ce secteur est de 18 400 t.

TERRES RARES PARTIELLEMENT SEPARÉES - CÉRIUM

Toute la difficulté de la séparation, entre-elles, des terres rares réside dans leur similitude de propriétés chimiques. Les terres rares ne possèdent généralement qu'un nombre d'oxydation (III). Quelques unes peuvent présenter deux nombres d'oxydation différents III et IV pour Ce, Pr, Tb ou II et III pour Eu, Sm et Yb. Pour le cérium et l'euprotium, cela est exploité pour leur récupération, à partir d'un mélange de terres rares en solution.

Le cérium est oxydé de Ce^{III} en Ce^{IV} à l'air à chaud, ou en solution, à l'aide de [peroxyde d'hydrogène](#) à pH 4, puis précipité sélectivement en oxyde de cérium hydraté ($CeO_2 \cdot 2H_2O$).

L'euprotium est réduit de Eu^{III} en Eu^{II} par un [amalgame](#) de [zinc](#) ou par électrolyse puis est précipité sélectivement sous forme de sulfate.

Jusqu'en 1981, la société américaine Molycorp ne retirait du minerai de bastnaésite de Mountain Pass que ces deux terres rares. De 1981 à 2002, elle a récupéré également Sm et Gd. Le procédé utilisé consiste à oxyder le cérium du concentré de bastnaésite par calcination (à l'air), à 650°C, pendant 3 h, puis à dissoudre sélectivement, à l'aide de [HCl](#), les terres rares trivalentes (toutes sauf le cérium après son oxydation). Le résidu, après calcination, qui contient environ 70 % de CeO_2 est utilisé directement. A partir de la solution de chlorures de terres rares, après extraction par solvant, à l'aide d'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP ou D2 EHPA ou DEPA), l'oxyde d'euprotium très pur est obtenu.

Utilisations du cérium :

[Industries du verre](#) et des céramiques :

- Polissage du verre optique : utilise de l'oxyde de cérium plus ou moins pur. Il a totalement remplacé l'oxyde de fer et est employé pour tous les types de surfaces à polir : verres de lunettes (2 g par verre), optique de précision, cristallerie, miroiterie, face avant des tubes de télévision. Après une mise en forme des pièces à l'aide de meules diamantées, celles-ci sont doucies par un abrasif ([carbure de silicium](#) ou [diamant](#)) en suspension aqueuse puis, le dépoli restant est éliminé par polissage à l'aide de poudre d'oxyde de cérium également en suspension aqueuse. En 2010, la consommation mondiale dans ce secteur est de 23 500 t.

- Décoloration du verre : le verre contient comme principales impuretés colorantes des oxydes de fer. Le pouvoir colorant de FeO étant supérieur à celui de Fe_2O_3 , pour décolorer un verre, la première étape (décoloration chimique) consiste à oxyder les ions Fe^{2+} . Parmi les divers oxydants utilisés, l'oxyde de cérium (CeO_2), qui absorbe peu les rayonnements dans le spectre visible, est le plus employé. La quantité d'oxyde de cérium introduit correspond, en masse, à 2 à 3 fois celle de fer. La teinte jaunâtre résultant de ce premier traitement est éliminée en introduisant un colorant

(autre oxyde de terre rare) absorbant fortement cette couleur (décoloration physique) : oxyde de néodyme (teneur égale à celle du fer) ou oxyde d'erbium.

- Agent antibrunissement des verres : Ce^{IV} , à des teneurs de 1 à 2 % d'oxyde, incorporé aux verres subissant des rayonnements ionisants (face avant des tubes télévision, fenêtres de l'industrie nucléaire, fenêtres des installations de stérilisation UV), piège les électrons libérés par le rayonnement et se transforme en Ce^{III} incolore. La formation de centres colorés (liés à la présence d'électrons interstitiels), à l'origine du brunissement, est ainsi évitée.

- Absorbant fortement le rayonnement UV, l'oxyde de cérium, à des teneurs de 2 à 4 %, est également utilisé dans les verres de lunettes.

- Émaux et céramiques : CeO_2 est utilisé comme opacifiant des émaux, en concurrence avec [TiO₂](#).

- [Pigment](#) rouge (Ce_2S_3 , sulfure de cérium) : pour colorer les [matières plastiques](#), en remplacement des pigments traditionnels, toxiques, à base de [sulfure de cadmium](#). Rhodia a lancé la production de tels pigments, reprise par Adisseo. La sulfuration a lieu aux Roches-Roussillon (38) et la finition du pigment à Clamecy (58). La capacité est de 500 t/an.

Manchons incandescents : c'est la première utilisation des terres rares, en 1891, par Carl Auer von Welsbach (chimiste autrichien) qui a mis au point un manchon incandescent permettant l'éclairage (par candoluminescence) par le gaz de ville. Cette technique est toujours utilisée dans l'éclairage de camping, au gaz. Le manchon de coton ou de soie artificielle est trempé dans une solution aqueuse de nitrates de thorium et de cérium, puis séché. Lors du premier chauffage, la fibre brûle et les nitrates sont transformés en oxydes. La composition est de 99 % de ThO_2 et 1 % de CeO_2 . A la mort de von Welsbach, en 1929, environ 5 milliards de manchons avaient été produits, dans le monde.

La monazite, minéral de terres rares et de thorium a été d'abord traitée pour récupérer le thorium (et, en partie, le cérium) destiné aux manchons à gaz. Le résidu, les terres rares, était valorisé en métallurgie ou pour la fabrication des pierres à briquet (voir ci-dessus).

Pot catalytique des automobiles : l'existence des 2 degrés d'oxydation du cérium permet aux oxydes de cérium de jouer soit un rôle d'oxydant (CeO_2) soit un rôle de réducteur (Ce_2O_3). Pour fonctionner efficacement, la teneur en [dioxygène](#) au niveau du catalyseur de post-combustion doit rester dans les proportions stœchiométriques des réactions de combustion des composés imbrûlés (CO et hydrocarbures). L'oxyde de cérium joue un rôle de régulateur de la teneur en dioxygène. En présence d'un excès de dioxygène, l'oxyde de cérium stocke l'oxygène ($Ce_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2CeO_2$), inversement, quand le dioxygène est en défaut, CeO_2 le restitue. Le support du catalyseur (100 à 3000 ppm de Pd, Rh ou Pt) est en [alumine](#) avec environ 20 % en masse d'oxyde de cérium. Les qualités réfractaires des oxydes de cérium sont également appréciées dans cette application. Les catalyseurs 3 voies assurent, à 90 %, la conversion de CO en [CO₂](#) et des hydrocarbures imbrûlés, en CO_2 et H_2O . En 2010, la consommation mondiale dans ce secteur est de 5 960 t.

Additif au carburant diesel : l'ajout au carburant diesel d'un additif (50 g/t) organo-soluble contenant 6 % de cérium, sous forme organométallique, permet d'améliorer la combustion des composés polycycliques (cancérogènes) condensés (suies, 300 000 t/an en Europe) émis par les moteurs diesel et ainsi de diminuer la pollution et la fumée noire émise. L'élimination des fumées noires est possible par combustion à 600°C mais cette température n'est pas atteinte par les gaz d'échappement d'un moteur froid et les particules bouchent les filtres destinés à les éliminer. L'ajout de cérium

permet d'abaisser la température de combustion de 600 à 200°C et ainsi, de brûler les particules sitôt leur formation. Les 2 000 autobus d'Athènes, ville dont l'atmosphère est particulièrement polluée, utilisent des véhicules équipés pour consommer ce carburant diesel.

Chimie analytique : dosages par oxydo-réduction à l'aide du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} ($E^\circ = 1,61$ V).

TERRES RARES SÉPARÉES

Procédé Rhône-Poulenc de séparation : Rhodia, n°1 mondial des terres rares séparées, utilise un procédé de séparation continu par extraction à l'aide de solvants.

Mise en solution : la monazite (ou tout autre minerai de terres rares), après broyage, est attaquée par de la soude à 60 % en masse, à 180°C, en autoclave, pendant environ 3 heures. Le phosphate trisodique (Na_3PO_4) formé, soluble, est éliminé à l'aide d'eau chaude et les hydroxydes de terres rares et de thorium, après filtration et lavage, sont mis en solution dans de l'acide nitrique.

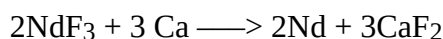
Séparation terres rares/thorium-uranium/impuretés : par batteries d'extraction liquide-liquide. Du nitrate de thorium (à 99,9 %) et du nitrate d'uranium sont produits lors de cette 1^{ère} séparation. Les effluents, radioactifs, sont traités et les résidus sont stockés. Ces déchets, faiblement radioactifs, étaient stockés sur les sites de l'ANDRA (voir le chapitre uranium). Devant les difficultés rencontrées pour stocker ces déchets, Rhodia a changé son approvisionnement en minerai. Au lieu de la monazite importée d'Australie, depuis fin 1994, le minerai employé, la bastnaésite, est prétraité sur les lieux d'extraction (Bayan Oba, en Chine) avant extraction des terres rares à La Rochelle (17).

Séparation des terres rares : toujours à l'aide de batteries d'extraction par solvants, le lanthane (à 99,995 % de pureté) est extrait, puis le cérium (à 99,5 %), le didyme (alliage Nd-Pr séparé ensuite en Pr à 98 % et Nd à 95 %), le samarium/europium (séparé ensuite en Sm à 98 % et Eu à 99,99 %), le gadolinium/terbium (séparé ensuite en Gd à 99,99 % et Tb à 99,9 %), et l'ensemble des autres terres rares, l'yttrium étant obtenu, en fin d'extraction, à 99,99 %.

Lors des diverses extractions, de nombreux types de solvants sont employés : acide di(2-ethylhexyl)phosphorique, tri(n-butyl)phosphate, sels d'ammonium quaternaire, acides carboxyliques... Dans l'usine de La Rochelle, plus de 1 500 étages de mélangeurs-décanteurs sont utilisés.

Les terres rares séparées sont livrées sous forme d'oxyde ou de sels, les puretés étant, en général, exprimées en masse par rapport aux autres terres rares, sans tenir compte des autres impuretés éventuellement présentes.

Les métaux et particulièrement le néodyme, l'yttrium et le terbium, sont préparés par calciothermie, à plus de 1 000°C, à partir du fluorure dans le cas du néodyme selon la réaction :



Le samarium est préparé par réduction de l'oxyde par le lanthane ou le mischmétal, le métal, qui possède une tension de vapeur élevée, étant séparé par distillation sous vide.

Ces opérations métallurgiques sont réalisées exclusivement en Chine.

Utilisations des terres rares séparées : elles font, en général appel aux propriétés physiques des terres rares.

Applications liées aux propriétés optiques : les propriétés remarquables des terres rares dans ce domaine sont liées à leur structure électronique. Les niveaux électroniques 5p et 5s, saturés, font écran au niveau 4f, comme une cage de Faraday, ce qui explique la quasi-insensibilité du niveau 4f aux effets du champ cristallin. En conséquence, les transitions électroniques, $f \rightarrow f$, se produisent entre niveaux discrets, comme dans l'ion libre (l'élargissement des niveaux par effet du champ cristallin disparaît), et les absorptions ou émissions de lumière sont quasi monochromatiques.

Les terres rares sont utilisées comme luminophores, substance qui, sous l'effet d'une excitation extérieure, émet de la lumière (phénomène de luminescence). On peut considérer qu'il existe toujours une terre rare qui réponde à un problème de luminescence donné et, en particulier, tout le spectre visible peut être couvert. L'euporium est, en particulier, utilisé dans la protection des billets de banque.

- *Catholuminescence* : dans les téléviseurs couleur, la couleur rouge est exclusivement à base de terres rares. L'euporium trivalent, qui émet à 612 nm, est dilué dans une matrice d'oxyde ou oxysulfure d'yttrium (Y_2O_3), qui n'a pas de propriété de luminescence propre. Dans les tubes cathodiques, les autres luminophores utilisés, sulfure de zinc activé par du cadmium (vert) et sulfure de zinc activé par du cadmium et de l'argent (bleu) ne sont pas obtenus à partir de terres rares, mais, en particulier pour le vert, des terres rares pourraient être utilisées (terbium). Dans un téléviseur couleur à tube cathodique, 3 canons à électrons (un par couleur primaire : rouge, vert, bleu) excitent les luminophores correspondants disposés en points alternés sur la face interne du tube. Un écran de téléviseur comporte environ 300 000 triades rouge, vert, bleu. Par comparaison, l'œil renferme 4 millions de cônes, de trois types différents, chacun contenant un pigment photosensible dont le maximum de sensibilité est situé dans le rouge (700 nm), le vert (546 nm) ou le bleu (435 nm). De plus, l'œil est tapissé de 125 millions de bâtonnets, cellules qui transmettent, au cerveau, l'intensité lumineuse.

Dans les téléviseurs LCD et plasma, la couleur rouge est également obtenue à l'aide de luminophores $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ou $(Y_{0,65}Gd_{0,35})BO_3:Eu^{3+}$. Le bleu est obtenu à l'aide d'euporium II dans une matrice $BaMgAl_{10}O_{17}$, le vert par le terbium III dans une matrice $YGdBO_3$.

En 2010, la consommation mondiale dans ce secteur est de 7 512 t.

- *Radioluminescence* : dans le domaine des rayonnements de hautes énergies (rayons X, γ , particules α , β , neutrons...), dans un but de radiographie ou de dosimétrie. En particulier, en radiographie médicale, les terres rares sont utilisées dans les écrans renforçateurs de rayons X, à la place du tungstate de calcium ($CaWO_4$), ce qui a permis de réduire considérablement, pour les patients, les doses d'irradiation. Le film photosensible est, en sandwich, entre 2 écrans luminescents, dans lesquels sont dispersés des luminophores à base de terres rares (Tb^{3+} dans Gd_2O_3 , Tm^{3+} dans $LaOBr$, Nb^{3+} ou Tm^{3+} dans $YTbO_4$). Le rayonnement X est transformé en rayonnements bleu ou vert pour lesquels les émulsions photographiques sont nettement plus sensibles.

- *Photostockage* : l'euporium, dans une matrice de carbonate de strontium et d'oxyde métallique, permet à la poudre ainsi fabriquée d'émettre une lumière visible pendant plus de 10 heures après une irradiation de 10 minutes. Mélangée à de l'encre, de la peinture, des plastiques, elle remplace le prométhium, radioactif.

- *Fluorescence* : dans les lampes à décharge fluorescentes (voir également le chapitre concernant les gaz rares - lampes). Le revêtement luminophore des lampes fluo-compactes contient, en masse, 69,2 % d'oxyde d'yttrium, 11 % d'oxyde de cérium, 8,5 % d'oxyde de lanthane, 4,9 % d'oxyde

d'euporium, 4,6 % d'oxyde de terbium. En 2010, la consommation mondiale dans la fabrication de lampes fluocompactes est de 3 779 t.

Dans le cas des lampes à vapeur de [mercure](#) à haute pression, qui n'émettent pas dans le rouge, un dépôt interne de luminophore Eu^{3+} dans du vanadate d'yttrium (YVO_4), est excité par la partie UV du spectre de décharge du mercure (entre 220 et 310 nm) et émet dans le rouge à 620 et 700 nm. Les grains de luminophore ont environ 5 μm de diamètre.

Dans le cas des lampes à vapeur de mercure à basse pression, lampes fluorescentes les plus courantes, les lampes trichromatiques utilisées dans l'éclairage familial font intervenir :

- pour le bleu, à 450 nm : la transition $4f \rightarrow 5d$ de Eu^{2+} dans $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$.
 - pour le vert, à 540 nm : des transferts d'énergie de Ce^{3+} à Tb^{3+} dans $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$.
 - pour le rouge, à 610 nm : la transition $f \rightarrow f$ de Eu^{3+} dans Y_2O_3 .
- *Lasers* : dans ce cas, les centres actifs sont forcés à émettre dans une seule direction. Dans les laser YAG, qui émettent principalement à 1,064 μm , Nd^{3+} est utilisé dans un grenat d'yttrium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Nd^{3+} est également utilisé dans un [verre](#) (laser Nd-verre).

Applications liées aux propriétés magnétiques : les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, malheureusement, en dessous de la température ambiante. Le point de Curie le plus élevé est celui du gadolinium, à 20°C. A la température ambiante, les terres rares sont paramagnétiques ou diamagnétiques. La formation d'alliages samarium-[cobalt](#), tels que SmCo_5 ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, à point de Curie supérieur à 700°C, et à performances magnétiques remarquables a permis la miniaturisation des aimants et leur utilisation dans les moteurs pas à pas ou dans les écouteurs miniatures des baladeurs. La production mondiale des aimants Sm-Co est de 300 t/an. La production est assurée, à 60 %, en Chine.

Les aimants néodyme-fer-[bore](#) ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), dopés au dysprosium, sont actuellement les plus performants disponibles industriellement qui avec un point de Curie à 310°C, sont utilisés à plus basse température que les aimants samarium-cobalt. Ils contiennent, en masse, 31 % de néodyme et 5,5 % de dysprosium. Les actuels véhicules automobiles en contiennent de 1 à 2 kg. Ils sont, en particulier, utilisés pour positionner les têtes de lecture des disques durs. Les éoliennes off shore renferment 155 kg de néodyme et 27,5 kg de praséodyme par MW de puissance. La production est assurée, à 75 %, en Chine. En 2010, la consommation mondiale dans ce secteur est de 31 100 t.

L'enregistrement magnétooptique, à l'aide d'alliages amorphes (Gd,Tb)-(Co,Fe), permet des densités d'enregistrement très élevées (20 Mbits/cm²).

Autres applications :

- Métallurgie : l'yttrium métal est employé pour améliorer la tenue aux chocs thermiques des [aciers](#) pour pipeline.
- Céramiques : l'oxyde d'yttrium, à des teneurs supérieures à 7 %, est utilisé pour stabiliser, à haute température, la forme cubique de la zircone (ZrO_2). La zircone cubique, qui possède des propriétés de réfraction de la lumière proches de celles du [diamant](#), est utilisée, comme imitation du diamant, en joaillerie. L'oxyde d'erbium est utilisé comme pigment rose des verres et céramiques.

Des sondes à oxygène, destinées à la mesure de la teneur en dioxygène des gaz émis par les moteurs à explosions afin d'ajuster celle-ci pour la combustion dans les pots catalytiques de CO et des hydrocarbures imbrûlés, sont en zircone plus ou moins dopée (de 1 à 10 % atomique) en oxyde d'yttrium. La stabilisation de la zircone par des ions trivalents à la place d'ions tétravalents entraîne la création de lacunes en oxygène qui confèrent au matériau une conductibilité ionique qui varie avec la pression partielle en dioxygène.

- Verres : les oxydes de terres peuvent colorer les verres : violet, avec 2 à 6 % d'oxyde de néodyme; vert clair, avec 2 à 6 % d'oxyde de praséodyme; rose pale, avec 2 à 5 % d'oxyde d'erbium; jaune clair à orange, avec CeO₂ (1 à 3 %) associé à TiO₂ (2 à 6 %).

L'oxyde de lanthane, à des teneurs comprises entre 5 et 40 %, accroît l'indice de réfraction et diminue la dispersion de la lumière. Les verres au lanthane sont universellement employés, en optique de précision, pour réaliser des lentilles de microscopes, de télescopes, des objectifs photographiques...

- Batteries Ni-M-H : ces batteries qui remplacent les batteries Ni-Cd, contenant du cadmium toxique, sont constituées d'une électrode positive en hydroxyde-oxyhydroxyde de nickel, d'un électrolyte d'hydroxyde de potassium à 8,7 mol./L et d'une électrode négative en alliage de base LaNi₅ avec Ni substitué partiellement par Mn, Al ou Co et La par diverses autres terres rares. Les réactions mises en jeu sur les électrodes sont les suivantes :

- à l'électrode positive : $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ avec $E^\circ = + 0,49 \text{ V}$

- à l'électrode négative : $\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MH} + \text{H}_2\text{O}$ avec $E^\circ = - 0,80 \text{ V}$

Dans une batterie la teneur en terres rares (Ce, La, Nd et Pr) est de 7 % en masse. Dans un véhicule hybride, le poids de terres rares est de 12 à 15 kg dans les batteries, dans une batterie AAA (LR3) de 1 g, dans une batterie d'outil professionnel, 60 g.

En 2010, la consommation mondiale dans ce secteur est de 27 300 t.

Utilisation des terres rares, en % d'une terre rare donnée pour une application

Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Yttrium
		23,4	69,4	-	-	2	0,2	5	-
50	33,4	3,3	10	3,3	-	-	-	-	-
26	52	5,5	16,5	-	-	-	-	-	-
5	90	2	3	-	-	-	-	-	-
90	10	-	-	-	-	-	-	-	-
31,5	65	3,5	-	-	-	-	-	-	-
24	66	1	3	-	-	-	-	-	2
8,5	11	-	-	-	4,9	1,8	4,6	-	69,
17	12	6	12	-	-	-	-	-	53
19	39	4	15	2	-	1	-	-	19

Source : Lynas Corp.

RECYCLAGE

En France, la société [Récylum](#) SAS a récupéré, en 2010, 3 650 t de lampes fluorescentes en vue du recyclage, par Rhodia, des terres rares contenues. 4 000 t de lampes sont susceptibles de donner 15 t d'yttrium, 1 t de terbium et 1 t d'europium.

Les groupes [Umicore](#) et [Rhodia](#), se sont associés pour recycler, à compter de fin 2011, les batteries Ni-M-H. Les batteries seront traitées par Umicore à Hoboken afin de séparer le nickel des terres rares et le concentré de terres rares obtenu sera traité par Rhodia à La Rochelle pour séparer les terres rares.

Situation française :

- Pas de production minière.

- Production de terres rares séparées : par [Rhodia](#) (n°1 mondial), depuis 1950, à La Rochelle (17). Rhodia exploite 4 autres usines dans le monde, 3 en Asie et une aux Etats-Unis.

Rhodia produit l'ensemble des terres rares avec en particulier la production de luminophores pour lampes fluocompactes et écrans télévisions, d'additif pour carburant diesel afin de régénérer les filtres à particules, avec 3 millions de véhicules équipés dans le monde, de pots catalytiques automobiles avec plus de 1/3 des pots utilisés dans le monde, de poudre pour polissage d'écrans LCD, de condensateurs céramiques pour applications électroniques.

Consommation : dans le monde, en 2009 : 133 000 t exprimées en oxydes. En tonnes.

Chine	72 000	Europe	13 000
Japon	32 000	Etats-Unis	11 000

Source : Lynas Corporation

Par secteurs d'utilisation, dans le monde, en 2010 : en tonnes et % valeur.

Application	Chine	Etats-Unis	Monde	% en volume	% en valeur
Catalyse	9 000	9 000	24 500	19 %	5 %
Additifs du verre	7 000	1 000	11 000	10 %	2 %
Polissage	10 500	1 000	19 000	12 %	4 %
Alliages métalliques	15 500	1 100	22 000	18 %	14 %
Aimants	21 000	500	26 000	21 %	37 %
Luminophores	5 500	500	8 500	7 %	31 %
Céramiques	2 500	1 500	7 000	6 %	4 %
Autres	4 000	500	7 000	7 %	3 %
Total	75 000	15 000	125 000	-	-

Source : Industrial Minerals Company of Australia

Prévisions de consommation et de production des diverses terres rares, en tonnes, en 2014

Eléments sous forme d'oxydes	Prévision demande en 2014	Prévision production en 2014
Lanthane	51 050	54 750
Cérium	65 750	81 750
Praséodyme	7 900	10 000
Néodyme	34 900	33 000

Samarium	1 390	4 000
Europium	840	850
Gadolinium	2 300	3 000
Terbium	590	350
Dysprosium	2 040	1 750
Erbium	940	1 000
Yttrium	12 100	11 750
Ho,Tm,Yb,Lu	200	1 300
Total	180 000	203 500

Source : Industrial Minerals Company of Australia