

## TERRES RARES 2015

Les données atomiques, physiques, chimiques et thermodynamiques des éléments des terres rares ainsi que celles du scandium et de l'yttrium sont accessibles à partir du tableau périodique du chapitre présentation.

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du lanthane au lutécium) 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, légères (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme et samarium) des terres yttriques, plus lourdes (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** : la teneur de l'écorce terrestre en terres rares, notées TR, est d'environ 0,08 %, voir le [tableau](#) ci-dessous pour plus de détails.

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, le thorium et l'uranium, radioactifs, sont associés aux terres rares ce qui entraîne des difficultés d'exploitation et, en particulier en Chine, de nombreuses pollutions.

**Minerais et exploitations minières** : les principaux minerais sont la bastnaésite et la monazite.

**Bastnaésite** : c'est un fluorocarbonate,  $(\text{TR})\text{FCO}_3$ , à forte teneur en terres cériques et, relativement, en europium. Exploitée en Chine, co-produit d'une [mine de fer](#), à Bayan Obo, en Mongolie Intérieure et aux États-Unis, à 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 était enrichi à environ 60 %, par flottation. Depuis octobre 2015, la production de Mountain Pass est suspendue.

- Le gisement de terres rares de Bayan Obo, le plus important au monde, est exploité, à ciel ouvert, par le groupe Baogang. Il renferme de la bastnaésite et de la monazite, associées à des oxydes de fer, ainsi qu'à des oxydes de niobium et de thorium. Les 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. Le fer contenu est destiné à la production d'acier par la société [Baotou Iron & Steel](#) avec, en 2015, 11,9 millions de t d'acier et les terres rares sont également traitées à Baotou par la société [Baogang Rare Earth](#) qui produit des concentrés de bastnaésite renfermant 68 % d'oxydes de terres rares, des concentrés de monazite renfermant 36 % d'oxydes de terres rares et des terres rares séparées sous forme d'oxydes et de métaux, avec, en 2013, une production de 65 000 t d'oxydes de terres rares. D'autres gisements de bastnaésite sont exploités en Chine, à Weishan dans la province de Shandong, à Maoniuping et Dalucao dans la province du Sichuan.

- Le gisement de Mountain Pass, aux Etats-Unis, propriété de la société [Molycorp](#), est exploité depuis 1952. Jusqu'au début des années 1990, avant le développement de la production chinoise, c'était la principale source mondiale de terres rares. Face à la concurrence chinoise et à des pollutions accidentelles, la production minière a cessé en 2002. Elle a repris en 2011 avec environ 4 000 t/an. Les réserves prouvées et probables sont de 18 millions de t de minerai contenant 8,03 % d'oxydes de terres rares exprimés en TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En octobre 2015, la production a été à nouveau suspendue.

Molycorp extrait également et sépare des terres rares, en Chine, à Jiangyin, à partir d'argiles ioniques. Sépare des terres rares à Sillamäe, en Estonie, par sa filiale Molycorp Silmet avec une capacité de production de 3 000 t/an et à Zibo, dans la province de Shandong, en Chine. La production de métaux et alliages est effectuée aux Etats-Unis, à Tolleson, dans l'Arizona. Par ailleurs Molycorp produit des aimants permanents Nd-Fe-B et Nd-Pr-Fe-B à Tianjin, en Chine, et à Korat, en Thaïlande, avec sa filiale [Magnequench](#) ainsi qu'à Nakatsugawa, au Japon, à travers une joint-venture avec Daido, 35,5 %, Mitsubishi, 34,5 % et Molycorp, 30,0 %.

Monazite : c'est un orthophosphate de terres rares et de thorium, (TR,Th)PO<sub>4</sub>. 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. Avant l'exploitation du gisement de Mountain Pass, aux Etats-Unis, c'était la principale source de terres rares et pendant longtemps, jusqu'au développement de la production chinoise, l'Australie a été un important producteur à partir de monazite.

- Le gisement de Mount Weld, en Australie, est exploité, depuis 2011, par la société [Lynas Corp.](#) La capacité de production sous forme de concentré, renfermant 40 % de terres rares, devrait atteindre 22 000 t/an. Le traitement du minerai est réalisé, depuis 2012, à Kuantan, en Malaisie. De juin 2015 à juin 2016, la production a été de 8 799 t d'oxydes de terres rares. Les réserves prouvées et probables sont de 9,9 millions de t de minerai renfermant 10,8 % d'oxydes de terres rares. Les terres rares contenues sont constituées de 47 % de Ce, 24 % de Nd et Pr, 24 % de La. La production est en grande partie exportée en France, à La Rochelle, pour réaliser la séparation des terres rares dans l'usine du groupe Solvay.

#### Autres minerais :

Xénotime : c'est un orthophosphate de terres yttriques, renfermant 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. Parmi les terres rares, la part de l'Yttrium peut atteindre 60 %.

Loparite : c'est un niobiotitanate de terres rares présent en Russie, dans la péninsule de Kola. Le minerai exploité par [Solikamsk Magnesium Works](#), filiale du groupe [Uralkali](#), renferme de 28 à 30 % d'oxydes de terres rares, de 35 à 38 % d'oxyde de [titane](#), de 7,5 à 8 % d'oxyde de [niobium](#), de 0,5 à 0,8 % d'oxyde de [tantale](#). Les concentrés obtenus titrent environ 32 % de terres rares, surtout cériques. Ils sont traités en partie sur place et en partie exportés à Sillamäe, en Estonie, dans l'usine de [Molycorp Silmet](#) pour séparer les terres rares. En 2015, la production a été de 8 509 t de loparite qui a donné 2 312 t d'oxydes de terres rares, 2 014 t de titane dans de l'éponge de titane et du tétrachlorure, 628 t d'oxyde de niobium et 31,6 t d'oxyde de tantale.

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, à Ganzhou, Xunwu, Longnan, dans la province de Jiangxi, Caowu dans la province de Guangdong, Hezhou dans celle du Guangxi, Jianghua dans celle du Hunan, renferment de 0,05 à 0,33 % d'oxydes de terres rares sous forme d'ions adsorbés qui sont récupérés par lixiviation in situ à l'aide de solutions salines. Elles renferment très peu de cérium, des teneurs élevées en europium et des teneurs très variables en yttrium. C'est la principale source mondiale de terres yttriques avec environ 95 % de la production mondiale. Les réserves de la province de Jiangxi sont estimées à 15,6 millions de t d'oxydes de terres rares dont 2,13 millions de t de terres yttriques.

#### Teneurs des principaux minerais :

Formule	Teneur de l'écorce terrestre (en ppm)	Concentrés miniers (teneurs* en %)			Concentrés chimiques (teneurs* en %)			Prix en \$/kg en
		Monazite	Bastnaésite	Loparite	Bayan Obo (Chine)	Mountain Pass (Etats -Unis)	Central Lanthanide Deposit, Mount Weld (Australie)	
-	150	~ 60	60-70	~ 32	100	100	100	
2O3	18	24	32	28	23,0	34,0	23,88	
O2	46	46	49	57	50,0	48,8	47,55	
O11	5,5	5	4	4	6,2	4,2	5,16	
2O3	24	17	13,5	9	18,5	11,7	18,13	
2O3	6,5	2,5	0,5	0,9	0,8	0,79	2,44	
2O3	0,5	0,05	0,1	0,1	0,2	0,13	0,53	
2O3	6,4	1,5	0,3	0,2	0,7	0,21	1,09	
4O7	0,9	0,04	0,01	0,07	0,1		0,09	
2O3	5	0,7	0,03	0,09	0,1		0,25	
2O3	1,2	0,05	0,01	0,03	-		0,03	
O3	4	0,2	0,01	0,07	-		0,06	
2O3	0,4	0,01	0,02	0,07	-		0,01	
2O3	2,7	0,1	0,01	0,3	-		0,03	
2O3	0,8	0,04	0,01	0,05	-		0	
O3	28	2,4	0,1	0,15	-	0,12	0,76	

O <sub>2</sub>	10	6,7	0,35	0,65	0,032			
O <sub>8</sub>	4	0,3	< 0,05					
O <sub>3</sub>	16							

Sources : <sup>1</sup>Meneral Info, <sup>2</sup>Panorama 2014 BRGM

\* 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 minéral.

**PRODUCTIONS MINIERES** : en 2015, dans le monde : 124 000 t d'oxydes de terres rares.

Chine	105 000 t	Inde, en 2013	2 900 t
Australie	10 000 t	Russie	2 500 t
Etats-Unis	4 100 t	Thaïlande	2 000 t

Source : USGS

Le principal gisement chinois de terres rares 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 dans les argiles ioniques. De 1987 à 2010, la production chinoise a été de 1,6 million de t d'oxydes de terres rares. En 2012, la production chinoise illégale est estimée à 40 000 t. Le maximum de production de la Chine a été atteint en 2006 avec 133 000 t dont 45 100 t d'ions adsorbés dans des argiles.

En 2012, les exportations chinoises ont été de 33 729 t à 41 % vers le Japon, 25 % l'Union européenne, 22 % les Etats-Unis.

En 2012, les principaux pays importateurs ont été : le Japon avec 13 829 t, les Etats-Unis avec 10 161 t, la France avec 5 520 t, l'Estonie avec 5 044 t, l'Allemagne avec 4 814 t, la Malaisie avec 4 332 t.

**Production par élément** en % du total des terres rares, en 2012 :

Ce	38 %	Y	7,6 %	Gd	1,7 %	Eu	0,3 %
La	26 %	Pr	4,8 %	Dy	1 %	Tb	0,3 %
Nd	16,5 %	Sm	2 %	Er	0,7 %	Ho, Tm, Yb, Lu	1,3 %

Source : Panorama mondial 2014, BRGM

**Évolution de la production minière mondiale :**

	1985	1990	1994	1998	2000	2005	2010	2013	2015
Etats-Unis	13 428 t	22 700 t	20 700 t	5 000 t	5 000 t	-	-	4 000 t	4 100 t
Chine	8 500 t	16 500 t	23 000 t	60 000 t	73 000 t	119 000 t	120 000 t	93 800 t	105 000 t
Australie	10 304 t	6 050 t	-	-	-	-	-	2 000 t	10 000 t
Russie/URSS	-	8 500	6 000 t	2 000 t	2 000 t	-	-	2 400 t	2 500 t

Source : USGS

**Production d'yttrium** : en 2013, dans le monde : 7 100 t d'oxyde. En oxyde :

Chine	7 000 t	Bésil	15 t
-------	---------	-------	------

Inde	56 t	<a href="#">Etats-Unis</a>	5 t
Australie	15 t	<a href="#">Malaisie</a>	2 t

Source : USGS

Production de scandium : en 2013 : dans le monde, environ 2 t d'oxyde comme co-produit, principalement en :

- Chine, par la [sidérurgie](#) et les métallurgies de l'[étain](#) et du [tungstène](#).
- Kazakhstan, lors de la production d'[uranium](#).
- Russie, lors du traitement des apatites destinées à l'industrie des [engrais](#).

**Réserves** : en 2015, dans le monde : 130 millions de t exprimées en oxydes, principalement dans des minerais de bastnaésite et de monazite. En milliers de t.

Chine	55 000	<a href="#">Australie</a>	3 200
Brésil	22 000	Inde	3 100
Russie	19 000	Etats-Unis	1 800

Source : USGS

Des gisements de terres rares sont connus dans 34 pays.

Réserves d'yttrium : en 2013, dans le monde : 540 000 t exprimées en oxyde.

Chine	220 000 t	Inde	72 000 t
Etats-Unis	120 000 t	Malaisie	13 000 t
<a href="#">Australie</a>	100 000 t	<a href="#">Brésil</a>	2 200 t

Source : USGS

## **TERRES RARES NON SEPARÉES : PRODUCTION ET UTILISATIONS**

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 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 d'[hydroxyde de sodium](#), 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 métaux de terres rares pour désoxyder et désulfurer l'acier (les métaux de terres rares sont très réducteurs). Ils permettent également, sous forme d'ajout de mischmétal ou de son siliciure, à des teneurs de 0,1 à 0,2 %, la sphéroïdisation 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.

## **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'euporium, 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'euporium 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'euporium 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 téléviseurs. Le polissage des écrans (téléviseurs, ordinateurs, smartphones, tablettes...) représente le principal marché. 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.

- Décoloration du verre : le verre contient comme principale impureté colorante 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 [TiO<sub>2</sub>](#).

- 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, devenu [Solvay](#), a lancé la production de tels pigments. 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 ( $Ce_2O_3 + 1/2O_2 = 2CeO_2$ ), 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 [CO<sub>2</sub>](#) et des hydrocarbures imbrûlés, en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

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 polyaromatiques (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**

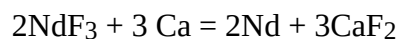
**Procédé Rhône-Poulenc de séparation** : [Solvay](#), utilise un procédé de séparation continu par extraction à l'aide de solvants.

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 1 100 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 principalement en Chine.

Jusqu'en 1994, Rhodia importait de la monazite d'Australie qui renfermait de l'uranium et du thorium. La monazite, après broyage, était 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, était éliminé à l'aide d'eau chaude et les hydroxydes de terres rares et de thorium, après filtration et lavage, étaient mis en solution dans de l'[acide nitrique](#). Une première séparation terres rares/thorium-uranium/impuretés était effectuée par des batteries d'extraction liquide-liquide. Du nitrate de thorium (à 99,9 %) et du nitrate d'[uranium](#) étaient produits lors de cette 1<sup>ère</sup> séparation. L'uranium était vendu et le thorium stocké, avec en 2014, un stock de 6 200 t de thorium sous forme de nitrate et d'hydroxyde. Les effluents, radioactifs, étaient traités et les résidus 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 modifié son approvisionnement en minerai. La bastnaésite, est prétraitée sur les lieux d'extraction (Bayan Oba, en Chine) et la monazite australienne est prétraitée, en Malaisie, avant extraction des terres rares à La Rochelle (17).



**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 configuration 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, substances qui, sous l'effet d'une excitation extérieure, émettent 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 LCD et plasma, les couleurs sont obtenues à l'aide de terres rares. Pour la couleur rouge, de l'euporium trivalent, qui émet à 612 nm, est dilué dans une matrice d'oxyde ou oxysulfure d'yttrium ( $Y_2O_2S$ ), qui n'a pas de propriété de luminescence propre ou de borate d'yttrium et gadolinium ( $Y_{0,65}Gd_{0,35}BO_3$ ). 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  $YGdBO_3$ .

- *Radioluminescence* : dans le domaine des rayonnements de hautes énergies (rayons X, gamma, particules alpha, bêta, 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  $Gd_2O_2S$ ,  $Tm^{3+}$  dans  $LaOBr$ ,  $Nb^{3+}$  ou  $Tm^{3+}$  dans  $YTao_4$ ). 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* : les lampes fluorescentes, renferment, en fonctionnement, de la vapeur de mercure à basse pression qui permet d'exciter le revêtement luminophore qui contient pour les lampes fluo-compactes, 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. 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  $BaMgAl_{10}O_{17}$ .
- pour le vert, à 540 nm : des transferts d'énergie de  $Ce^{3+}$  à  $Tb^{3+}$  dans  $(Ce,Tb)MgAl_{11}O_{19}$ .
- pour le rouge, à 610 nm : la transition  $f \rightarrow f$  de  $Eu^{3+}$  dans  $Y_2O_3$ .

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 5µm de diamètre.

- *Lasers* : dans ce cas, les centres actifs sont forcés à émettre dans une seule direction. Dans les lasers YAG, qui émettent principalement à 1,064 µm, Nd<sup>3+</sup> est utilisé dans un grenat d'yttrium (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>). Nd<sup>3+</sup> 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<sub>5</sub> ou Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, 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. En 2014, la production mondiale d'aimants Sm-Co est de 1 300 t.

Les aimants néodyme-fer-[bore](#) (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>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, 27,5 kg de praséodyme et de 2,8 à 24 kg de dysprosium par MW de puissance. La production est assurée, à 75 %, en Chine, avec, en 2014, une production mondiale de 79 500 t. Molycorp, avec sa filiale [Magnequench](#), à côté d'une production classique d'aimants Nd-Fe-B et Nd-Pr-Fe-B, a développé une production de matériaux amorphe et nanocristallin par solidification rapide en projetant l'alliage en fusion sur une roue tournant à grande vitesse et permettant d'évacuer très rapidement la chaleur. Les particules obtenues ont une épaisseur de 35 µm sur une largeur de 1 à 3 mm.

L'enregistrement magnétooptique, à l'aide d'alliages amorphes (Gd,Tb)-(Co,Fe), permet des densités d'enregistrement très élevées (20 Mbits/cm<sup>2</sup>).

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<sub>2</sub>). 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 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 rares 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 CeO<sub>2</sub> (1 à 3 %) associé à TiO<sub>2</sub> (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 LaNi<sub>5</sub> 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 :  $\text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- = \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$  avec  $E^\circ = + 0,49 \text{ V}$

- à l'électrode négative :  $\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{MH} + \text{H}_2\text{O}$  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.

- Catalyse : la catalyse pour le craquage des pétroles lourds utilise principalement le lanthane pour activer et stabiliser les zéolithes employées.

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.

Le scandium est principalement utilisé, à des teneurs de 0,1 à 0,5 %, dans des alliages d'aluminium destinés à des applications dans l'industrie aérospatiale et le sport. A des teneurs pouvant atteindre 2 % il a été utilisé, en Russie, pour la production des Mig 21 et 29. Il est également employé dans des lampes halogènes sous forme d'iodure de scandium afin d'obtenir une lumière proche de celle d'une source naturelle.

**RECYCLAGE** : en 2015, il est estimé à 1 % de la consommation, principalement à partir de chutes de fabrication.

En France, la société [Récylum](#) SAS a récupéré, en 2014, 4 780 t de lampes soit 43 millions d'unités en vue du recyclage, par [Solvay](#), 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. [Solvay](#), récupère à Saint-Fons (69) la poudre luminescente de ces lampes, élimine les résidus de verre et le mercure, et produit un concentré de terre rare qui contient du lanthane, du cérium, du terbium, de l'yttrium, de l'europium et du gadolinium puis sépare ces différentes terres rares à La Rochelle (17).

Les groupes [Umicore](#) et [Solvay](#), se sont associés pour recycler 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 est traité par Solvay à La Rochelle pour séparer les terres rares.

**SITUATION FRANCAISE** : en 2015.

- Pas de production minière.

- Production de terres rares séparées : par [Solvay](#), depuis 1948, à La Rochelle (17), à l'origine pour donner des pierres à briquet. La capacité de production est de 10 000 t/an.

Solvay exploite 4 autres usines dans le monde, 2 en Chine avec les joint-ventures, Baotou Solvay Rare Earth Co. et Liyang Solvay Rare Earth New Materials Co., une au Japon, Anan Kasei, en association avec [Santoku](#) et une aux Etats-Unis.

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

Dans l'usine de La Rochelle, Solvay vient de débiter la recyclage de terres rares à partir de lampes fluorescentes usées, batteries et aimants.

Commerce extérieur :

Ferrocérium :

- Exportations : confidentielle.

- Importations : 122 t d'Espagne à 62 %, de Chine à 34 %.

Métaux de terres rares :

- Exportations : 17 t vers l'Allemagne à 82 %.

- Importations : 147 t de Chine à 98 %.

**CONSOMMATIONS** :

**Consommation** : dans le monde, en 2015 : 146 000 t exprimées en oxydes, dont 97 000 t en Chine, 17 000 t aux Etats-Unis.

Consommation, par terre rare, en 2012, sur un total de 113 250 t :

Ce	45 525 t	Y	7 650 t	Dy	845 t	Eu	425 t
----	----------	---	---------	----	-------	----	-------

La	31 494 t	Pr	4 945 t	Er	540 t	Tb	290 t
Nd	19 925 t	Gd	1 020 t	Sm	515 t	Ho, Tm, Yb, Lu	75 t

Source : Panorama mondial 2014, BRGM

**Par secteurs d'utilisation**, dans le monde, en 2011 : en tonnes et % valeur.

Application	Chine	Etats-Unis	Monde	% en volume	% en valeur
Catalyse	11 000	5 000	20 000	19 %	5 %
Additifs du verre	5 500	750	8 000	8 %	2 %
Polissage	10 500	750	14 000	13 %	4 %
Alliages métalliques	15 000	1 000	21 000	20 %	14 %
Aimants	16 500	500	21 000	20 %	37 %
Luminophores	5 000	500	8 000	8 %	31 %
Céramiques	3 000	1 500	7 000	7 %	4 %
Autres	3 500	500	6 000	5 %	3 %
Total	70 000	10 500	105 000	-	-

Source : D.J. Kingsnorth

En 2015, la répartition de la production, en volume, est la suivante :

Aimants	31 %	Verres	5 %
Catalyse	19 %	Luminophores	4 %
Alliages métalliques	17 %	Céramiques	4 %
Polissage	14 %		

Source : Solikamsk Magnesium Works

**Par élément chimique :**

Secteurs d'utilisation, par terre rare, en 2012 :

Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Erbium
		73 %	89 %	97 %	-	35 %	24 %	98 %	-
26 %	3 %				-	-	-	-	-
10 %	19 %		2 %	-	-	28 %	-	-	-
44 %	13 %			-	-	-	-	-	-
	5 %	-	-	-	-	-	-	-	-
2 %	35 %			-	-	-	-	-	-
6 %	13 %	7 %	5 %	-	-	-	-	-	72 %
2 %	4 %	12 %	-	-	96 %	23 %	71 %	-	25 %

Source : Panorama 2014, BRGM