

LES TERRES RARES ET LEURS USAGES



Fascinantes Terres rares



Québec 

► Terres rares : que sont-elles?

- 15 éléments métalliques appelés les lanthanides (NA* 57 à 71)
 - ✓ Légères : Lanthane (La 57), Cérium (Ce 58), Praséodyme (Pr 59), Néodyme (Nd 60), Prométhium (Pm** 61), Samarium (Sm 62); numéros atomiques 57 à 62
 - ✓ Lourdes : Europium (Eu 63), Gadolinium (Gd 64), Terbium (Tb 65), Dysprosium (Dy 66), Holmium (Ho 67), Erbium (Er 68), Thulium (Tm 69), Ytterbium (Yb 70), Lutétium (Lu 71); numéros atomiques 63 à 71
- + deux éléments métalliques montrant des propriétés similaires : Yttrium (Y 39) et Scandium (Sc 21)
- Leur découverte s'échelonne de 1787 à 1947 (160 ans)
- Seule la mise au point, au milieu du 20^e siècle, de techniques d'extraction et de séparation commerciales, a permis leurs utilisations dans une foule de produits

* Numéro atomique

** Le prométhium n'est pas présent à l'état naturel.



Terres rares : que sont-elles?

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.kj-sptt.fr/periodic/>

Métaux
Métalloïdes
Non-métaux
Métaux alcalins
Chalcogènes
Métaux alcalino-terreux
Halogènes
Métaux de transition
Gaz nobles
Lanthanides
Actinides

ETAT PHYSIQUE (25 °C, 101 kPa)
 Ne - gaz Fe - solide
 Ga - liquide Te - synthétique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						

Terres rares légères (Sc, Y, La-Lu)

Terres rares lourdes (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRUM	PRASEODYME	NEODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	ERNSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM



Terres rares : que sont-elles?



SC - Scandium



Y - Yttrium



LA - Lanthanum



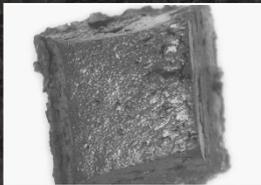
CE - Cérium



PR - Praséodyme



ND - Néodymium



PM - Prométhium



SM - Samarium



EU - Europium



GD - Gadolinium



TB - Terbium



DY - Dysprosium



HO - Holmium



ER - Erbium



TM - Thulium



YB - Ytterbium



LU - Lutétium



Terres rares : rares ou pas rares?

- Le terme « Terres rares » vient de la rareté historique des minéraux à partir desquels on les a isolés au 19^e siècle
- Elles ne sont pas rares :
 - ✓ aussi abondantes que le cuivre, le nickel, le zinc ou le plomb
 - ✓ plus abondantes que l'or, l'argent, le platine ou le palladium
- Elles sont cependant difficiles à concentrer et à purifier.
 - ✓ On doit généralement extraire et concentrer individuellement chacune des terres rares pour obtenir celles qui sont rentables.



Terres rares : des minéraux

- Les ressources en terres rares sont principalement associées à seulement trois minéraux : la monazite, la bastnaésite et le xénotyme.
- La nature chimiquement similaire des éléments de terres rares fait que plusieurs d'entre eux se retrouvent ensemble dans la structure cristalline des minéraux de terres rares.
- Ces minéraux ont donc chacun un ratio caractéristique en terres rares légères et lourdes. Certains minéraux sont ainsi enrichis en terres rares lourdes.
- Chaque minéralisation ou gîte minéral ont une signature spécifique.



Mozanite



Bastnaésite



Xénotyme



Terres rares : des minéraux

- Principaux minéraux
 - Carbonates, phosphates
 - Silicates
 - Certaines argiles (adsorption ionique)
- Les minéraux enrichis en terres rares lourdes sont plus recherchés mais ils sont moins fréquents dans la nature.
- Les terres rares doivent être séparées une à une en usine par des procédés laborieux.
- Ces procédés d'extraction sont utilisés pour les carbonates et les phosphates.
- Des procédés d'extraction sont en développement pour les silicates.

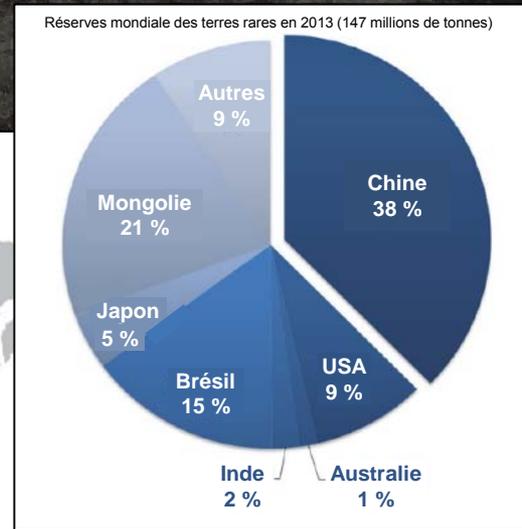
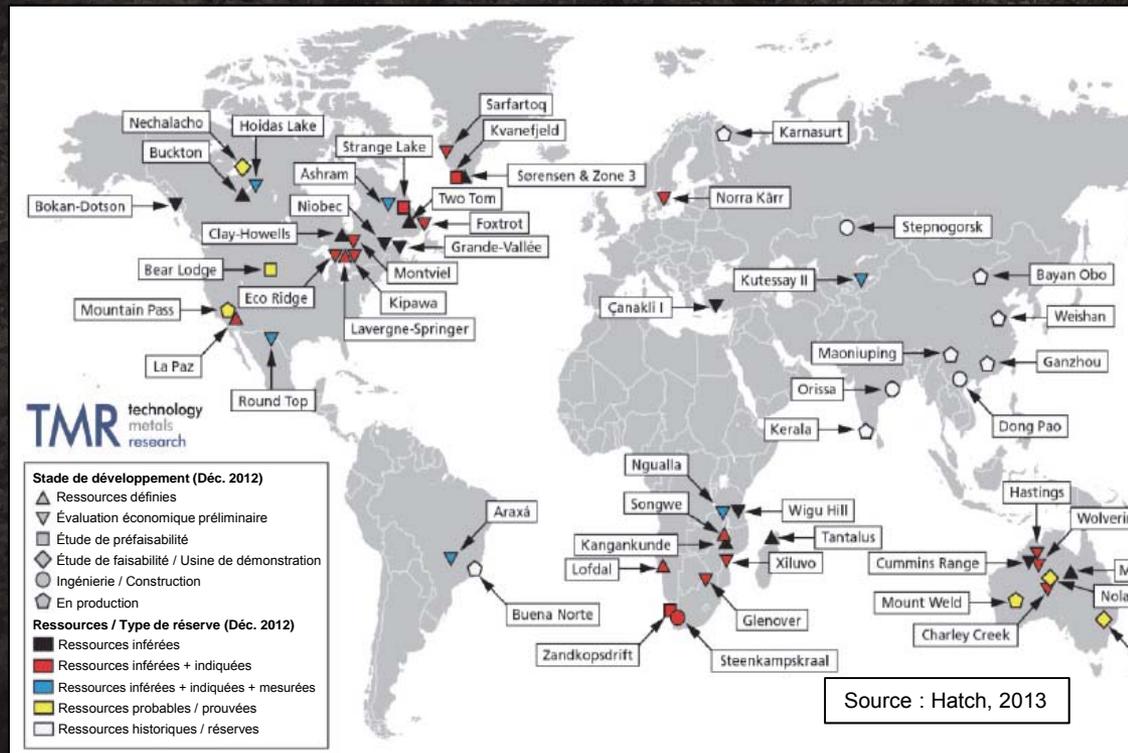
Nom	Formule chimique	% OTR
Aeschnite - (Ce)	(Ce, Ca, Fe, Th)(Ti, Nb) ₂ (O, OH) ₆	32
Allanite - (Ce)	(Ce, Ca, Y) ₂ (Al, Fe ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ OH	38
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)	19
Bastnäsité - (Ce)	(Ce, La)(CO ₃)F	75
Brannerite	(U, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe) ₂ O ₆	9
Britholite - (Ce)	(Ce, Ca) ₅ (SiO ₄ , PO ₄) ₃ (OH, F)	32
Eudialyte	Na ₄ (Ca, Ce) ₂ (Fe ²⁺ , Mn, Y)ZrSi ₈ O ₂₂ (OH, Cl) ₂ (?)	9
Euxenite - (Y)	(Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	24
Fergusonite - (Ce)	(Ce, La, Nd)NbO ₄	53
Gadolinite - (Ce)	(Ce, La, Nd, Y) ₂ Fe ²⁺ Be ₂ Si ₂ O ₁₀	60
Kainosite	Ca ₂ (Y, Ce) ₂ Si ₄ O ₁₂ CO ₃ ·H ₂ O	38
Loparite	(Ce, La, Na, Ca, Sr)(Ti, Nb)O ₃	30
Monazite - (Ce)	(Ce, La, Nd, Th)PO ₄	65
Parisite - (Ce)	Ca(Ce, La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	61
Xenotime	YPO ₄	61
Yttrocerite	(Ca, Ce, Y, La)F ₃ ·nH ₂ O	53
Huanghoite - (Ce)	BaCe(CO ₃) ₂ F	39
Cebaite - (Ce)	Ba ₃ Ce ₂ (CO ₃) ₅ F ₂	32
Florencite - (Ce)	CeAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	32
Synchysite - (Ce)	Ca(Ce, La)(CO ₃) ₂ F	51
Samarskite - (Y)	(Y, Ce, U, Fe ³⁺) ₃ (Nb, Ta, Ti) ₅ O ₁₆	24
Knopite	(CaTi, Ce ₂)O ₃	na

% OTR : % oxydes de terres rares; TR : terres rares

→ : 4 principaux minéraux de terres rares au Québec



Terres rares : distribution mondiale des dépôts



Source : USGS (2014) et Currie (2013)

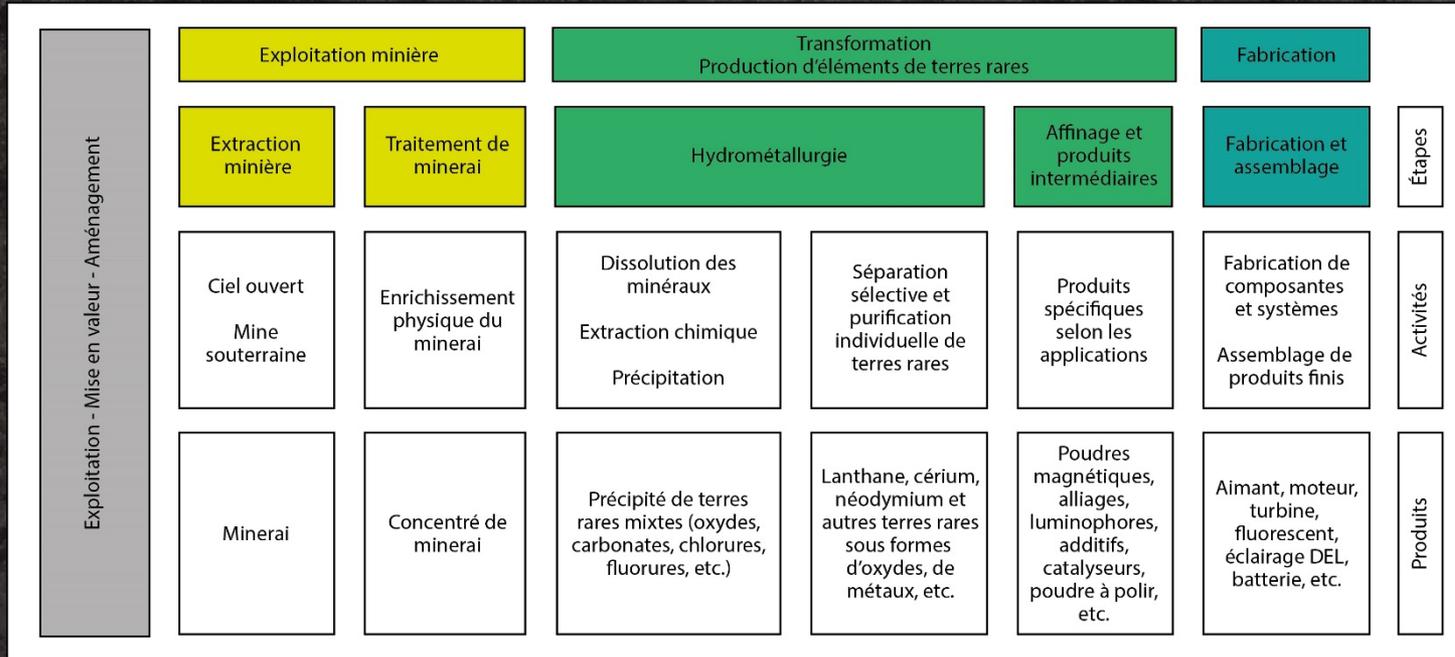


Un peu de terminologie

- **REE** : éléments de terres rares (La, Ce, Nd,...)
- **TREO** : oxydes de terres rares (Nd_2O_3 , Dy_2O_3 ,...) ($\pm \text{Y}_2\text{O}_3$)
- **LREO** : oxydes de terres rares légères
 - ✓ La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 ,
- **HREO** : oxydes de terres rares lourdes
 - ✓ Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 ($\pm \text{Y}_2\text{O}_3$)
- **CREO** : oxydes de terres rares critiques
 - ✓ Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , (+ Y_2O_3)
- **MREO** : oxydes de terres rares (peu utilisé)
 - ✓ Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 ,
- Rapports **LREO/TREO**, **HREO/TREO**, **CREO/TREO** : rapport en %
 - ✓ Ex. : rapport HREO/TREO : $\frac{\sum \text{HREO} + \text{Y}_2\text{O}_3}{\sum \text{TREO} + \text{Y}_2\text{O}_3}$
 - ✓ Ex. : plus le rapport HREO/TREO est élevé, plus le gisement se démarque (\$)
- Toujours vérifier si l'yttrium est inclus ou non dans les listes et les calculs
- Ne pas oublier qu'à chaque étape (extraction, traitement, transformation), il y a des pertes. Le % total de récupération diffère pour chaque élément de terres rares. La récupération totale peut être basse ($\leq 80\%$).

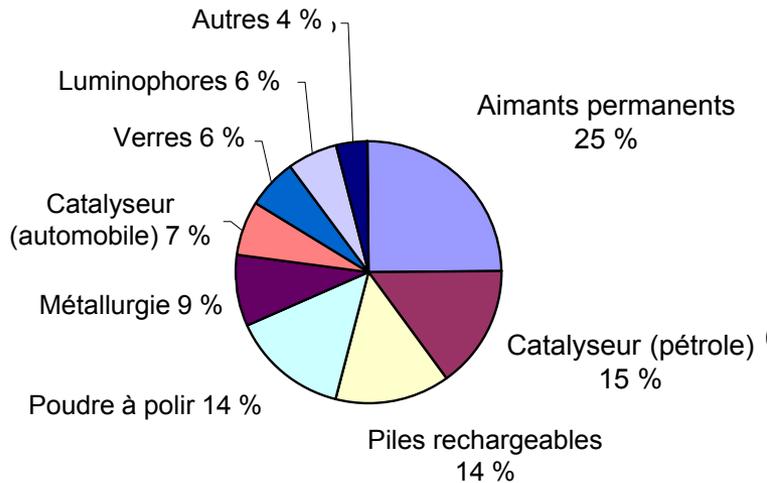


Terres rares : de la mine au téléphone intelligent



Terres rares : principales utilisations

Utilisation par les industries (2010)



Les Terres rares et leurs usages

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y	
Alliages (batteries)	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Catalyseurs	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Céramiques	○	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Verre	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Poudre à polir	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Aimants	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Métallurgie	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Luminophores	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Autres	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

● Usage principal ● Usage secondaire ○ Aucun usage

Source : Volker Zepf, thèse, 2013



Terres rares : industrie automobile

Les voitures électriques et hybrides peuvent contenir de 9 à 11 kg¹ de terres rares

(Deux fois la quantité trouvée dans les voitures à essence)

Additif au carburant diesel
Cérium
Lanthane

Pile hybride NiMH
Lanthane
Cérium

Convertisseur catalytique
Cérium/Zirconium
Lanthane

Plus de 25 moteurs électriques partout dans le véhicule
Aimants de Nd

Phares
Néodyme

Pare-brise anti-UV
Cérium

Vitres et miroirs
Poudre à polir
Cérium

Écran ACL
Europium
Yttrium
Cérium

Capteurs des composants
Yttrium

Moteur et générateur électrique hybride
Néodyme
Praséodyme
Dysprosium
Terbium



¹Source : « The Race for Rare Metals », The Globe and Mail, 16 juillet 2011



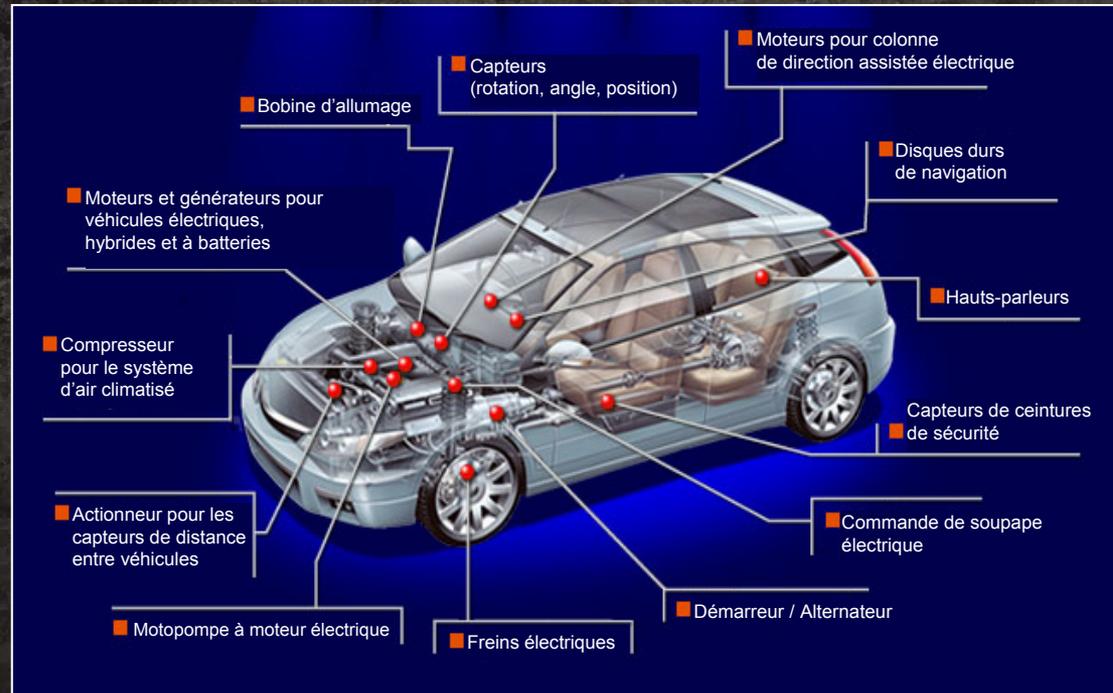
Usages : aimants permanents

- Découverte majeure (1970)
 - ✓ Miniaturisation, puissance
 - ✓ Réduction du poids et des dimensions
 - ✓ Résistance (température, corrosion, démagnétisation)
 - ✓ Efficacité, économie
 - ✓ Plusieurs types : Sm-Co, Nd-Fe-B, Nd-Fe-Dy-B
- Nombreux usages
 - ✓ Automobile
 - ✓ Éolien
 - ✓ Électronique
 - ✓ Autres



Usages : aimants permanents

- Automobile
 - ✓ Moteurs
 - ✓ Senseurs
 - ✓ Actuateurs
 - ✓ Haut-parleurs
 - ✓ Système de freinage
- Aimants
 - ✓ Composés de 30-33 % d'OTR
 - ✓ 1 à 2 kg d'aimants par véhicule
 - ✓ 100 gr Dysprosium par véhicule hybride ou électrique



% OTR : % oxydes de terres rares



Usages : piles rechargeables

- Batterie NiMH (hydrure métallique de nickel-lanthane) (automobile)
 - ✓ Véhicule hybride
 - Lanthane, cérium, néodyme, praséodyme
 - 4-5 kg par véhicule
- Batterie Li-ions
 - ✓ Véhicules de service
 - Yttrium (LiYFePO_4)



Usages : luminophores et électronique

- Ampoule fluoro-compacte
 - ✓ Éco-énergétique
 - Yttrium, europium, terbium (Dy, Ce, Pr)
- Tube fluorescent et DEL
 - ✓ Éclairage
 - Europium
- Écrans ACL, plasma, iPod, MP3
 - ✓ Couleurs et rendus
 - Yttrium, europium : rouge
 - Cérium, terbium : vert
 - Europium : bleu



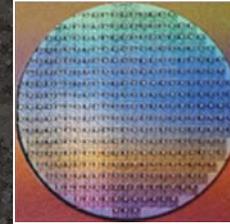
Usages : catalyseur et convertisseur catalytique

- Catalyseur fluidifié de craquage
 - ✓ Raffinage du pétrole (essence, diesel et carburants légers)
 - lanthane, cérium, néodyme, praséodyme
- Convertisseur catalytique
 - ✓ Réduction de la pollution automobile
 - cérium, lanthane, néodyme



Terres rares : autres usages

- Poudre à polir
 - ✓ Semi-conducteur, transistor, écran ACL, plasma
 - cérium
- Additifs au verre
 - ✓ Lentilles, UV, imagerie rayon-X
 - cérium, lanthane, néodyme
 - gadolinium, erbium, holmium
- Alliages métallurgiques
 - ✓ Acier, superalliage, armement
 - cérium, yttrium, dysprosium, autres



Terres rares : autres usages

- Agent de contraste pour imagerie par résonance magnétique (Gd)
- Radiographie (Gd, Tb), médicament (Dy)
- Céramique et verre
- Disque compact, mémoire d'ordinateur
- Système de guidage et laser (Nd, Sm)
- Aérospatiale
- Nucléaire (Gd, Dy, Y, autres)
- Lunettes protectrices UV, soudure (Sm, Gd)
- Papier monnaie (Eu)
- Nouveaux usages : RP-LED, PVC



Terres rares : enjeux

▪ Recyclage

- ✓ Cela est technologiquement difficile.
- ✓ Le recyclage des poudres métalliques se fait déjà.
- ✓ Le volume de matériau à recycler est encore peu élevé.
- ✓ Fluorescents et lampes DEL : on note le début d'une filière de recyclage.
- ✓ Le recyclage réduit la dépendance à de nouvelles sources de terres rares.

▪ Substances de remplacement

- ✓ Certaines terres rares jugées irremplaçables.
- ✓ Les produits de substitution peuvent avoir des performances moindres.
- ✓ Tout est question du rapport entre :
prix / disponibilité / performances.
- ✓ Les recherches se poursuivent pour trouver ces substances de remplacement.



Terres rares : avenir

▪ Marchés et disponibilités

- ✓ L'arrivée de nouveaux producteurs miniers et de nouveaux transformateurs hors Chine est moins rapide que prévue. Les prix, actuellement bas, ralentissent les investissements.
- ✓ Les fabricants et les pays utilisateurs recherchent des sources d'approvisionnement fiables et à long terme pour alimenter leurs industries.
- ✓ Il n'y aurait pas de pénurie à prévoir à moyen terme.
- ✓ Plus de disponibilité sur le marché stimulerait la recherche de nouvelles utilisations des terres rares.
- ✓ La consolidation de l'industrie des terres rares se poursuit en Chine.
- ✓ La considération des enjeux environnementaux, le recyclage et la substitution font maintenant partie des stratégies d'approvisionnement.
- ✓ Les terres rares les plus recherchées sont : dysprosium, néodyme, europium, terbium, yttrium, (gadolinium).
- ✓ Certains gisements du Québec sont enrichis en terres rares parmi les plus recherchées.



Quelques liens

- www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/mineralProfiles.html
- pubs.usgs.gov/fs/2014/3078/pdf/fs2014-3078.pdf
- www.rncan.gc.ca/mineraux-metaux/accueil



▶ Crédits photographiques

- Page 1 : Wikipédia (Peggy Greb (US department of agriculture))
- Page 3 : www.periodni.com
- Page 4 : Wikipédia (Materialschemist, Jurii, Alchemist-hp)
- Page 5 : Wikipédia
- Page 6 : Wikipédia (Aangelo, Robert Lavinsky, Elya)
- Page 8 : Hatch, USGS (2014a) et Currie
- Page 10 : Wikipédia (Dr. Bernd Gross, Peggy Greb (US department of agriculture), Zach Vega)
- Page 11 : Volker Zepf
- Page 12 : The Globe and Mail
- Page 13 : Wikipédia (Cskey, Zach Vega, Molgreen)
- Page 14 : Metal Recycling, United Nations Environment Programme
- Page 15 : Wikipédia (Hatsukari715, J. Hammerschmidt, Robert Scoble)
- Page 16 : Wikipédia (Sun Ladder, Zach Vega, Dan Brady, Nakamichi)
- Page 17 : Wikipédia (Cephas, Stahlkocher)
- Page 18 : Wikipédia (Fir0002/Flagstaffotos, Dan Brady, AKA, Zach Vega)
- Page 19 : CSSS du Lac-des-Deux-Montagnes, Wikipédia (Nakamichi, Amada44, Emilian Robert Vicol, Bin im Garten)
- Page 20 : Wikipédia (Nakamichi, Dan Brady, Molgreen)
- Page 21 : Wikipédia (Molgreen, Sun Ladder, DLLU, Materialschemist, Jurii, Alchemist-hp)
- Page 22 : Wikipédia (Alchemist-hp)
- Page 23 : Wikipédia (AKA)

