

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 atomique 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); numéro atomique 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-sptit.fr/periodic/fr/>

LEGÈNDE :

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

ÉTAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)

- Ne - gaz
- Fe - solide
- Ga - liquide
- Tp - synthétique

TABLEAU PÉRIODIQUE :

PERIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
1	H																		He					
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	La-Lu lanthanides	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	Ac-Lr actinides	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo							

Terres rares légères

Terres rares lourdes

LANTHANIDES :

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	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM

ACTINIDES :

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	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM



Terres rares : que sont-elles?



SC - Scandium



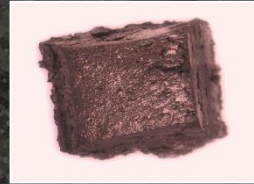
Y - Yttrium



LA - Lanthanum



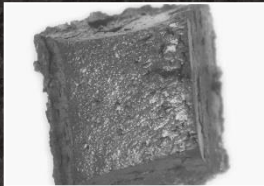
CE - Cerium



PR - promethium



ND - Neodymium



PM - Prométhium



SM - Samarium



EU - Europium



GD - Gadolinium



TB - Terbium



DY - Dysprosium



HO - Holmium



ER - Erbium



TM - Thulium



YB - Ytterbium



LU - Lutetium



► 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.

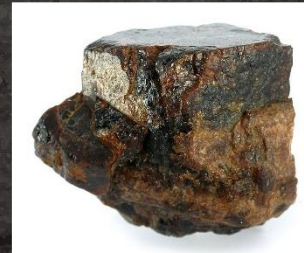


► Terres rares : des minéraux

- Les ressources en terres rares sont principalement associées à seulement trois minéraux : la monazite, la bastnaésite et le xénotime.
- 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



Xénotime



▶ 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.

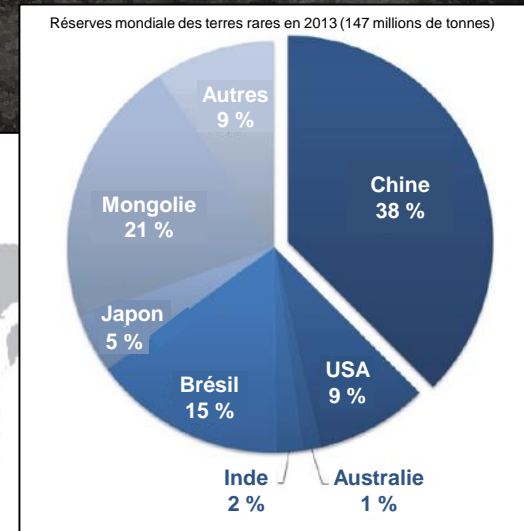
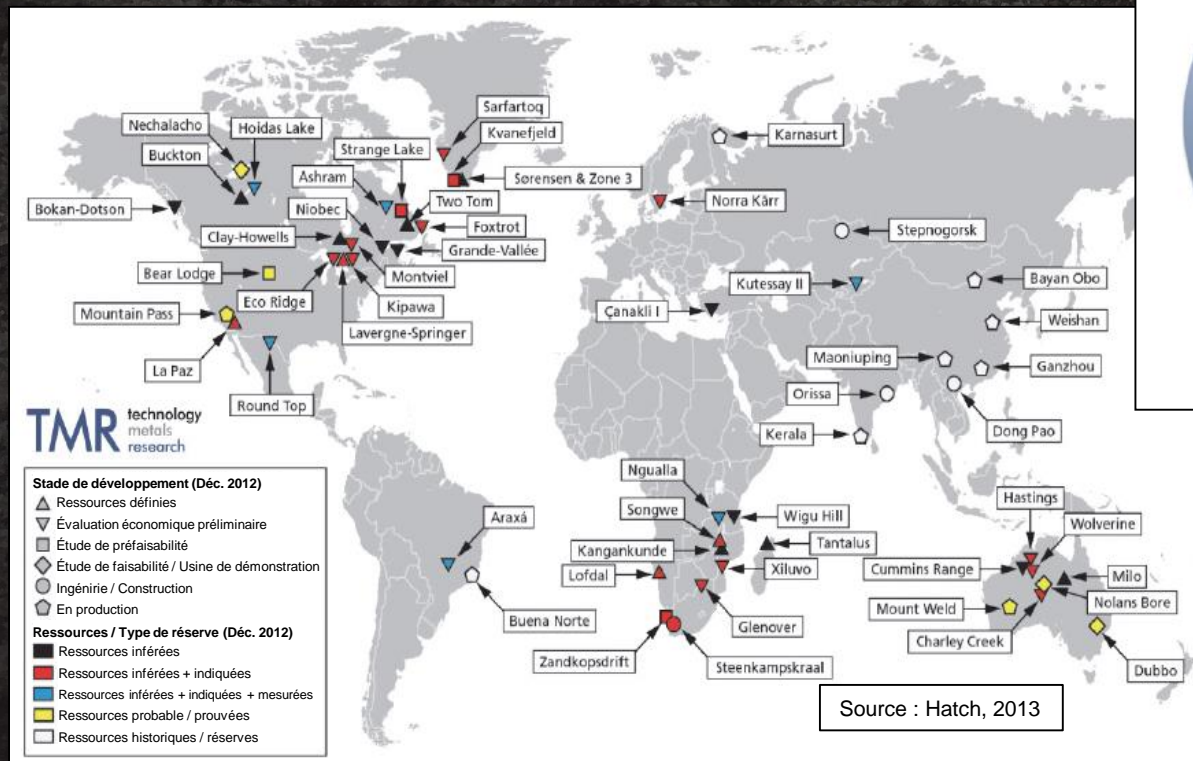
Nom	Formule chimique	% OTR
Aeschnite - (Ce)	(Ce, Ca, Fe, Th)(Ti, Nb) ₂ (O, OH) ₆ .	32
Allanite - (Ce)	(Ce, Ca, Y) ₂ (Al, Fe ³⁺) ₃ (SiO ₄) ₃ OH.	38
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl, OH)	19
Bastnäsité - (Ce)	(Ce, La)(CO ₃)F	75
Brannerite	(U, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe) ₂ O ₆	9
Britholite - (Ce)	(Ce, Ca) ₅ (SiO ₄ , 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 (2014a) et Currie (2013b)

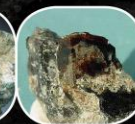
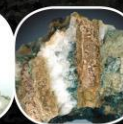
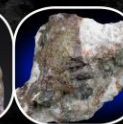
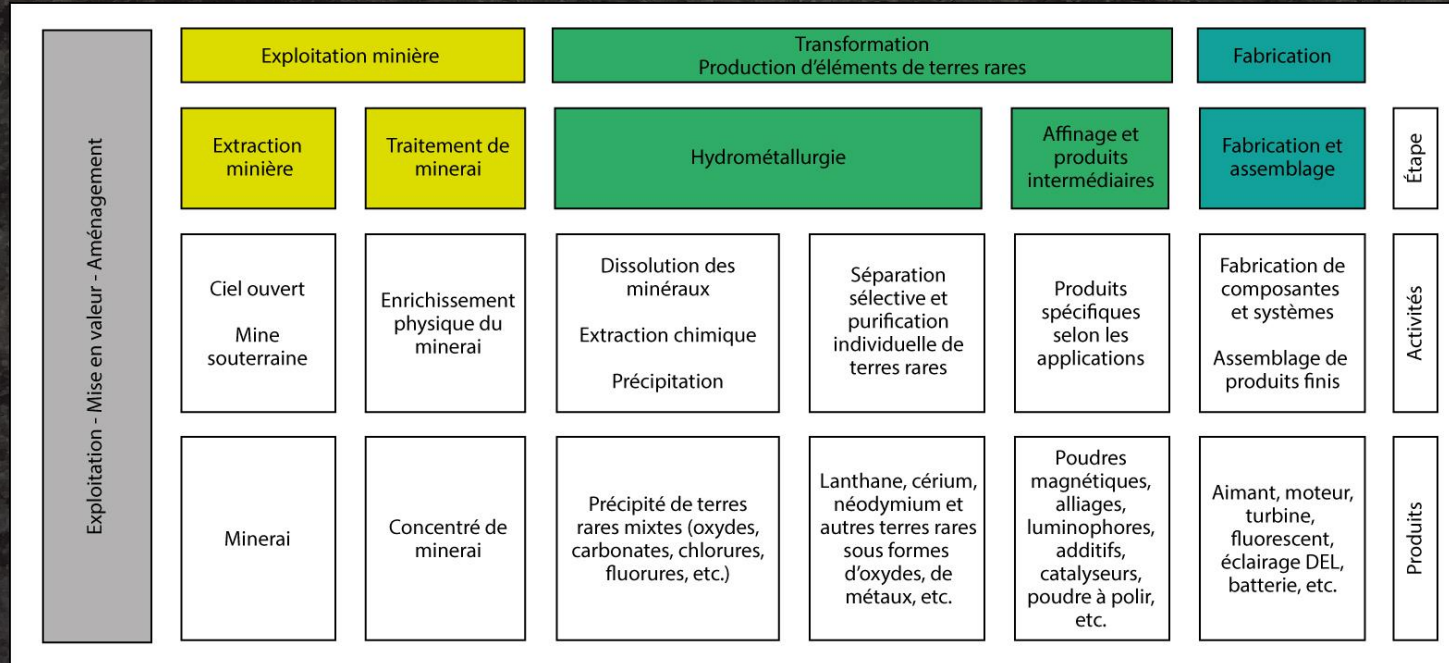


► Un peu de terminologie

- **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** : oxyde 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 : $\Sigma \text{HREO} + \text{Y}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{TREO} + \text{Y}_2\text{O}_3$
 - ✓ 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 ($\leq 80\%$).

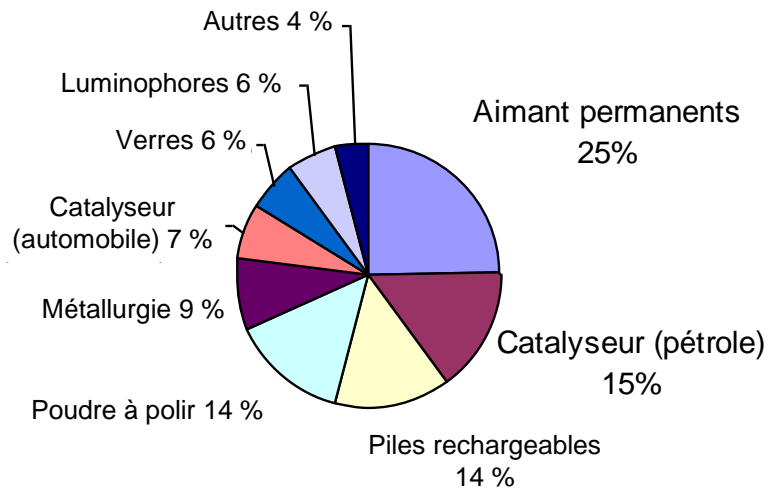


Terres rares : de la mine au téléphone intelligent



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	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y

● 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



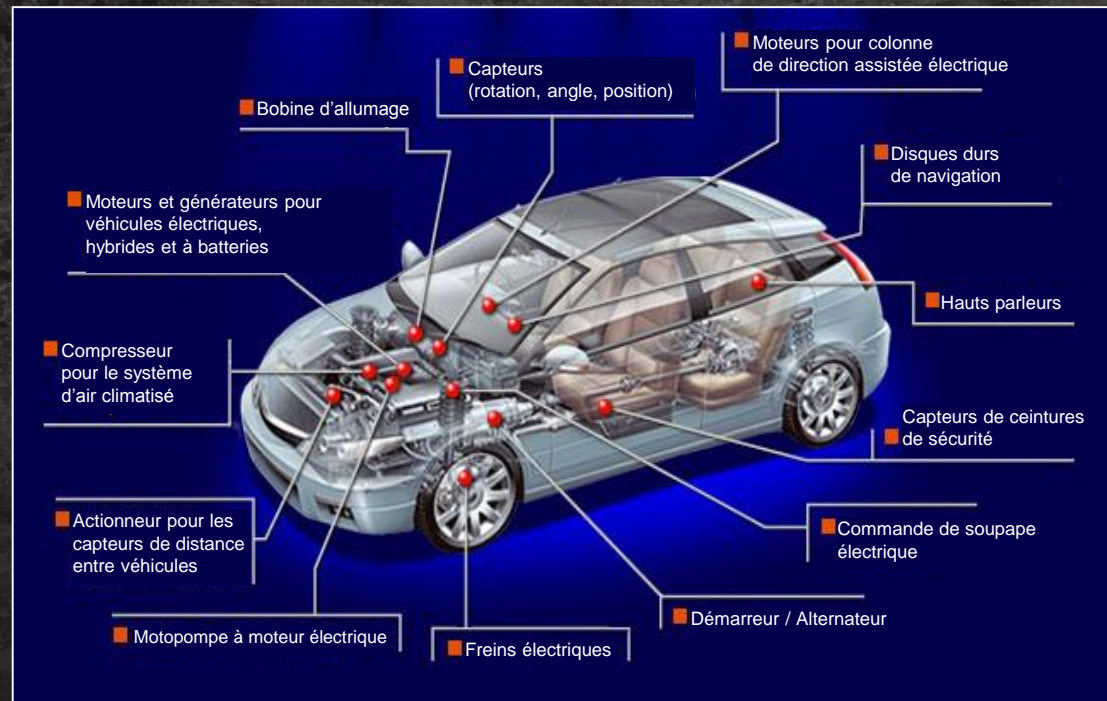
► Usages : aimants permanents

- 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'ETR
 - ✓ 1 à 2 kg d'aimants par véhicule
 - ✓ 100 gr Dysprosium par véhicule hybride ou électrique



% OTR : % oxydes de terres rares



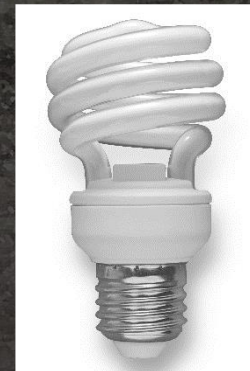
► Usages : piles rechargeables

- 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



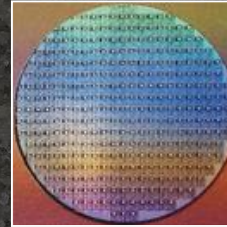
▶ Usages : catalyseur et convertisseur catalytique

- 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 partis 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)

