

## Les Terres Rares et leurs minéraux, des enjeux financiers et géostratégiques

(Cet article est le résumé d'une thématique organisée dans le cadre de l'espace AG!R et de l'exposition temporaire « Tout contre la Terre », au Muséum de Genève, à voir jusqu'en 2023)

### Que sont les Terres Rares ?

Les éléments chimiques nommés terres rares ou lanthanides sont des éléments de transition du Tableau Périodique des Eléments, du numéro atomique 57 au numéro 71, soient le **Lanthane**, le **Cérium**, le **Praséodyme**, le **Néodyme**, le **Prométhium** (créé artificiellement et instable), le **Samarium**, l'**Europium**, le **Gadolinium**, le **Terbium**, le **Dysprosium**, l'**Holmium**, l'**Erbium**, le **Thulium**, l'**Ytterbium**, et le **Lutécium**. A ces lanthanides s'apparentent le **Scandium** (n° 21) et l'**Yttrium** (n° 39), qui possèdent des caractéristiques identiques. Ces éléments possèdent presque tous une valence électronique identique, à savoir qu'ils sont pour la plupart trivalents (3+), et que leur rayon ionique diminue en fonction du numéro atomique croissant (**Tab. 1**). Le premier de ces éléments a été découvert en 1874 par le chimiste Johan Gadolin, l'yttrium, dans la gadolinite d'Ytterby, en Suède. Il fut suivi par de nombreux chimistes qui isolèrent d'autres éléments, dont le Genevois Jean-Charles Galissard de Marignac, qui trouva le terbium, le samarium, le gadolinium et l'ytterbium. Les techniques spectroscopiques permirent par la suite de compléter le tableau.

N°	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Symb	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
r.i. [Å]	1.03	1.01	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.92	0.91	0.90	0.89	0.88	0.87	0.86
Val.	+3 +4	+3 +4	+3	+3	+3	+2 +3	+2 +3	+3	+3 +4	+3	+3	+3	+2 +3	+2 +3	+3

**Tableau 1 : Terres rares, avec leurs rayons ioniques approximatifs en Angströms (0.000001 mm !) et leurs états d'oxydation les plus courants (valence).**

### Où les trouve-t-on ?

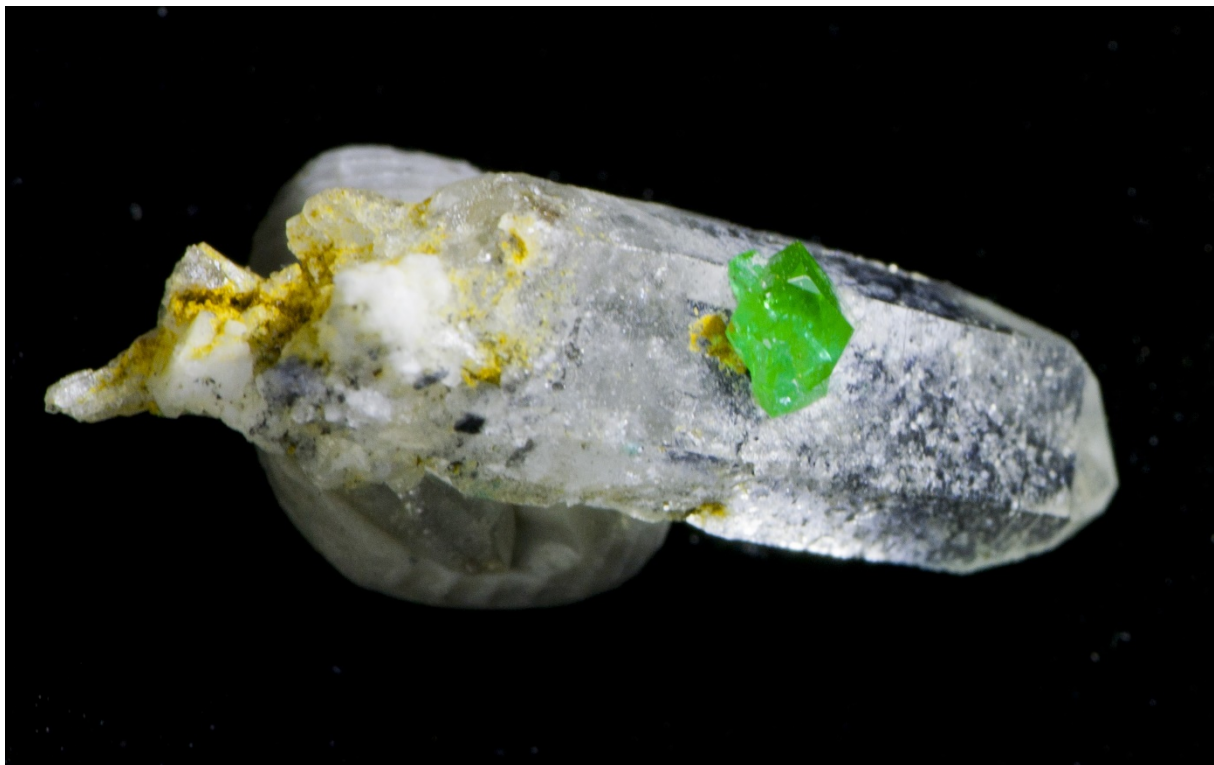
Les terres rares n'ont de rare que le nom ! On pensait à l'origine qu'elles étaient rares, puisque difficiles à isoler. Les techniques de chimie moderne s'améliorant, on découvrit ainsi qu'elles se retrouvent un peu partout, et qu'elles sont bien plus fréquentes que certains métaux comme l'or et le palladium. Leur clark (abondance dans la croûte terrestre) est de 130 à 240 µg/g de roche, nettement plus abondant par rapport à l'or, de l'ordre de 0.001 µg/g ! Les minéraux qui concentrent les terres rares se rencontrent principalement dans les cratons, ensemble de roches anciennes et stables de la croûte terrestre. Ces cratons, répartis sur tous les continents, sont formés de roches diverses ayant subi plusieurs cycles de formations de chaînes de montagnes (orogénèses). Parmi ces roches, on trouve des argiles issues de l'altération des granites, des roches carbonatées appelées carbonatites et des pegmatiques et syénites à néphéline, magmas enrichis en éléments volatiles et en alcalins. Les principaux gisements sont : Bayan Obo en Mongolie, Mountain Pass aux Etats-Unis, Palabora en Afrique du Sud, Mount Weld en Australie, Kola en Russie, Kvanefeld au

Groënland... Vers 2011, de grands gisements de boues pélagiques à terres rares ont été découvertes dans le Pacifique. L'exploitation onéreuse de ces sédiments et les conséquences environnementales certaines, vont-elles décourager les investisseurs et les compagnies minières ?

### Les minéraux, des pompes à terres rares

Du fait de leurs caractéristiques, de petite taille et de valence compatible avec d'autres éléments plus communs, ces terres rares peuvent se retrouver dans n'importe quelle structure cristalline. En particulier, les phosphates comme le **xénotime** ( $\text{YPO}_4$ ), la **monazite** ( $\text{Ce,La,Nd,Th} \text{PO}_4$ ) ou encore l'**apatite**  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ . Certains fluorocarbonates également, comme la **synchysite**  $(\text{Ca,Ce})(\text{CO}_3)\text{F}$  ou la **bastnaesite**  $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$ . Les silicates comprennent quelques minéraux à fort contenu en terres rares, comme l'**allanite**  $(\text{Ce,Ca,Y})(\text{Al,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$ , la **gadolinite**  $\text{Y}_2\text{Fe}^{+2}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , ou le **zircon**  $\text{ZrSiO}_4$ .

Les anciennes lampes à vapeur de mercure (lampe à bronzer ou « lampe à quartz ») sont très utiles pour exciter le néodyme et révéler la présence de minéraux de terres rares, mais interdites, car très dangereuses ! L'intensité colorée est directement fonction de la quantité de terres rares dans le minéral. Une monazite peu enrichie en Nd montrera une coloration vert pâle, alors qu'une monazite très riche en Nd apparaîtra vert foncé, voire bleue (**Fig. 1**). Les fluorites alpines doivent également leur couleur rose ou rouge à des terres rares, que l'on peut identifier par spectroscopie (**Fig. 2**).



**Fig. 1 :** Photo d'une monazite alpine posée sur un cristal de quartz, prise sous lumière à courte longueur d'onde, qui met en évidence la luminescence verte particulière, due au

Nd. La monazite mesure 2 millimètres de longueur. (Photo : P. Wagneur/MHNG. Echantillon : E. Gnos/MHNG).

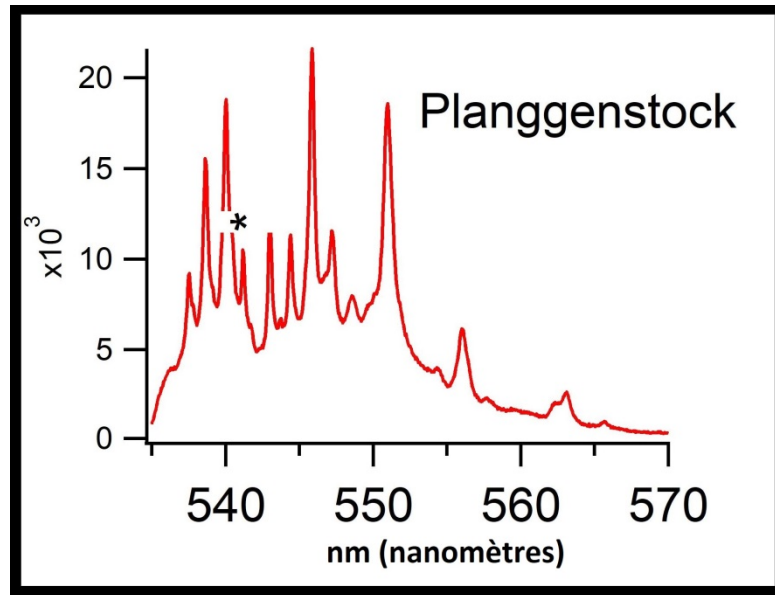


Fig. 2 : Analyse Raman d'une fluorite rose du Planggenstock/Uri. L'étoile marque le pic de la fluorite ( $\text{CaF}_2$ ). Les nombreux autres pics sont dus à l'excitation de  $\text{Er}^{+3}$  et de  $\text{Ho}^{+3}$ . (Analyse et échantillon: C. Schnyder/MHNG, préparation du spectre: H. Hagemann/UNIGE) (*publication en préparation*).

### Des technologies toujours plus gourmandes en terres rares

Exploitées dès les années 1970 à grande échelle, les industriels se sont vite aperçus que les propriétés luminescentes, électriques et électroniques les rendaient indispensables dans les produits technologiques. C'est ainsi qu'on les retrouve dans des batteries, des produits aéronautiques, des écrans LCD, des capteurs chimiques, des moteurs d'éoliennes, des aimants, des lasers, des poudres de polissage, des catalyseurs, des alliages métalliques (Tab. 2).

### Quelques exemples dans des biens de consommation courante...

Dans un smartphone, il y a 3 g de terres rares. Dans une voiture, il y a entre 300 grammes et 3.5 kilogrammes de terres rares. Dans une éolienne, il peut y avoir une tonne de terres rares, principalement dans les aimants. 600 kg d'aimants à Nd-Pr sont nécessaires pour obtenir 1 mégawatt d'énergie électrique par une éolienne.

Produits technologiques	Lanthanides
Produits de polissage	La, Ce
Verres et céramiques (écrans LCD)	Y, La, Ce, Pr, Er
Ampoules lumineuses	Y, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Er
Imagerie médicale (IRM), radiographies	Gd, Tm, Yb
Aimants	Pr, Nd, Tb, Dy
Batteries rechargeables	La, Ce, Pr, Nd, Sm
Alliages	La, Ce, Pr, Nd, Gd
Purification pétrolière	La, Ce
Catalyseur automobiles	La, Ce, Pr, Nd
Lasers	Nd, Eu, Ho

**Tab. 2 : Utilisations des terres rares dans les objets du quotidien. Sources : BRGM/F.Pitrois.**

### **Une consommation effrénée, dictée par nos habitudes de consommation**

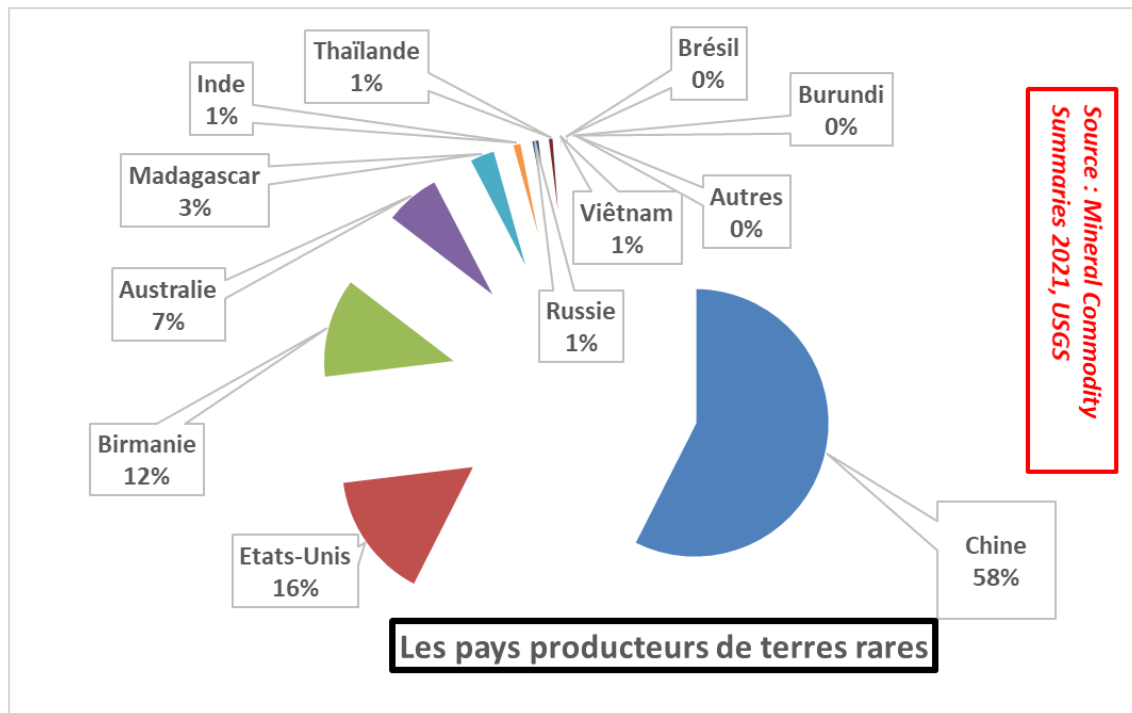
La consommation de métaux utiles pour notre technologie a pris l'ascenseur ces 50 dernières années. Les premiers métaux de base utilisés dans l'Antiquité, furent l'**or**, le **fer**, le **cuivre**, l'**argent**, le **plomb**, l'**étain**. A la Révolution industrielle furent exploités, le **cobalt**, le **nickel**, le **chrome**, le **zinc**, le **titane**, le **platine**. Dans les années 50, l'**antimoine**, le **bismuth**, l'**aluminium**, le **vanadium**, le **manganèse** s'ajoutèrent aux métaux précédemment exploités, pour la technologie automobile et aéronautique. A la fin du XXe siècle, **la quasi-totalité du tableau périodique des éléments est exploitée, soient environ 80 éléments**. Une accélération impressionnante dictée principalement par nos besoins croissants en composants électroniques, même si les métaux de base forment toujours la majeure partie des ressources minières.

### **Des ressources aux enjeux stratégiques**

La mine de Mountain Pass, aux Etats-Unis, était jusqu'en 1990 la plus grande exploitation de terres rares au monde. Des associations environnementales ont dénoncé des rejets dans le désert, obligeant la compagnie Molycorp à payer de fortes amendes. A cette époque, l'émergence des Chinois dans l'extraction et le raffinage a supplanté les Etats-Unis, pour cause de quasi-absence de régulation environnementale et de salaires fortement concurrentiels. L'usine française Rhône-Poulenc, spécialisée dans le traitement et la purification des terres rares, possédait une usine à La Rochelle. Leader entre les années 70 et 90, l'usine a dû sous-traiter le traitement des minerais à la Chine par conséquence de plaintes concernant des rejets toxiques dans l'océan atlantique. C'est ainsi que l'Occident a délocalisé sa pollution !

Les ressources s'assimilent à des moyens de pression politique pour les autres pays. On nationalise les compagnies minières et on joue la carte du protectionnisme économique. Entre 2005 et 2010, la production chinoise est passée de 65'000 tonnes à 30'000 tonnes, afin de s'assurer des réserves confortables en cas de crise économique et faire gonfler les prix pour un effet de « bulle spéculative ». En 2011, le marché des terres rares a connu une

flambée des prix, le kilogramme de Dy passant de 2010 à 2011, de 295 à 1410 dollars US. La même quantité d'Eu a été multipliée par 6 ! Suite à trois plaintes déposées à l'Organisation Mondiale du Commerce (OMC), la Chine a accepté en 2014 de lever les restrictions sur l'exportation. Parmi tous les pays produisant des terres rares, la Chine se taille la part du lion, avec près des 2/3 de l'exploitation mondiale. Elle est suivie par les Etats-Unis, la Birmanie et l'Australie. Les autres pays ne possèdent que peu de ressources, ou en tous cas n'ont pas les moyens de concurrencer les pays majoritaires (**Fig. 4**).



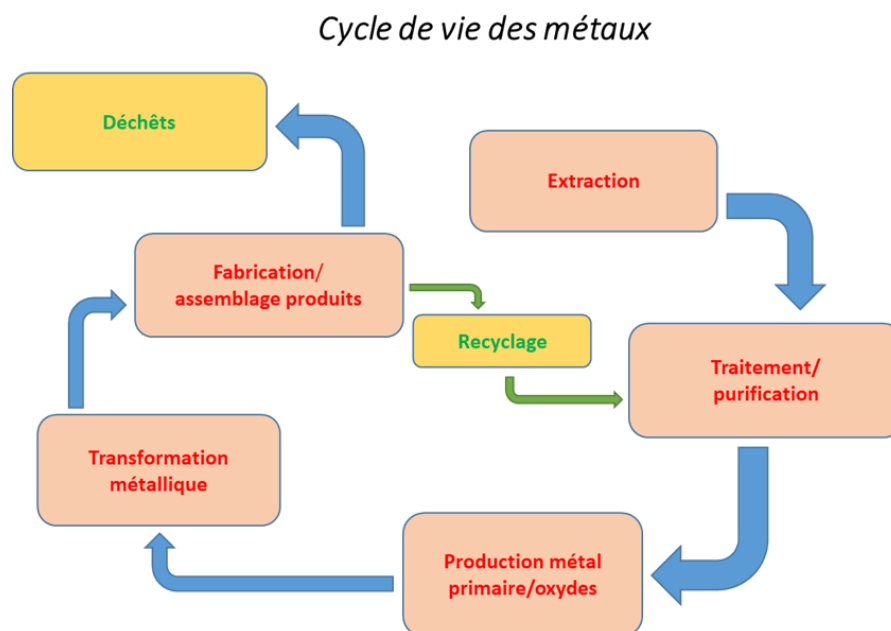
**Fig. 4 : Les principaux pays producteurs de terres rares. Note : la production de certains pays est inférieure à 1%, mais apparaît comme nulle dans ce tableau. Source : USGS, 2021.**

### Des ressources recyclables ? En tous cas polluantes !

Avant de parler du recyclage des terres rares, il faut lever un voile sur le cycle de vie des métaux. Après leur extraction, une phase de traitement et de purification est nécessaire, puis de concentration afin d'obtenir du minerai primaire ou des oxydes de métaux. Des acides sont utilisés pour traiter ces minerais, avant un processus de fonte et de combinaisons sous forme d'alliages. Après la durée de vie du métal usiné, on va le broyer pour en séparer les différents composants, avant réemploi dans le circuit. Ceci dans le meilleur des cas, puisque dans la majeure partie, les métaux et terres sont très difficilement séparables les uns des autres et économiquement non rentable (**Fig. 5**). Par exemple, du fait de leur propriétés magnétiques et des colles et liants utilisés, les déchets issus des équipements électriques et électroniques posent de nombreux problèmes de séparation des autres composés. Quelques méthodes, utilisant une chimie complexe et polluante, ont été inventées :

Le groupe industriel Rhodia Solvay (anciennement Rhône-Poulenc) a développé un processus complexe pour séparer les terres rares des aimants au samarium-cobalt. Le granulat est dissous dans une chaîne d'acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique ou perchlorique, puis précipité avec un métal alcalin ou de l'ammonium pour former un sulfate de terres rares ou avec de l'acide oxalique pour précipiter un oxalate de terres rares. On obtient de nouveau un oxyde de Sm par calcination des sels de terres rares.

Deux ingénieurs du Bureau américain des Mines ont développé le processus suivant pour recycler le Nd des aimants. On dissout les fragments au moyen d'acide fluorhydrique. La solution est ensuite tamponnée avec une base forte comme de l'hydroxyde de potassium ou de la soude caustique, pour former un sulfate de Nd hydraté. En re-solubilisant ces composés dans de l'acide fluorhydrique, on obtient un fluorure de Nd. Par réaction avec du calcium métallique, le fluorure est réduit, déposant de l'oxyde de Nd.



**Fig. 5 : Exemple de circuit idéal dans le cycle de vie des métaux. Dans la pratique, la part des déchets est importante (environ 50% des métaux industriels, et 97% des produits à terres rares).**

On imagine aisément que l'emploi de ces acides et bases fortement corrosifs et dangereux pour l'environnement nécessitent des filières de recyclage et que pour un rapport coût de recyclage/bénéfice, cette industrie ait été exportée dans les pays orientaux, où l'absence de réglementation environnementale le permet aisément. La Convention de Bâle établie en 1989 contraint les producteurs à recycler les appareils dans le pays de production, en empêchant le transport de matières dangereuses vers des pays moins développés. Ce traité a été signé par 185 états, sauf les Etats-Unis. Environ 80% des déchets électroniques sont exportés en Asie et l'on ne connaît pas les filières de recyclage, qui sont probablement

absentes. Une partie des déchets européens part également en Afrique, comme les catalyseurs, les batteries d'éoliennes, les cartes électroniques...

On estime ainsi un taux de recyclage de 50% pour les métaux de base, de 30% pour certains métaux comme l'iridium, le molybdène ou le magnésium, de 10% pour le ruthénium, le cadmium ou le tungstène et seulement de... 3% pour le germanium et les terres rares ! Une fois produites sous forme d'oxydes de terres rares et mélangées dans un alliage (appelé « mischmetal »), les propriétés chimiques particulières des lanthanides impliquent qu'il est très difficile de procéder à leur séparation et de les recycler. C'est un peu comme si l'on voulait de nouveau obtenir le sel contenu dans le pain !

Même si l'épuisement des ressources minières n'est probablement pas si proche que cela, les réserves des gisements étant très difficiles à estimer, le véritable défi réside dans la diminution de l'impact sociétal et environnemental de l'exploitation des ressources naturelles. Sommes-nous prêts à la décroissance technologique, au changement de mode de consommation et ainsi renouer avec un développement plus respectueux des richesses de la planète ? A la chasse aux terres rares pour vos prochaines excursions minéralogiques !

Cédric Schnyder

Remerciements : Je désire remercier Philippe Wagneur, du Muséum d'histoire naturelle de Genève, pour sa contribution photographique.

### Sources bibliographiques

Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A. & Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51 : 1-22.

Borzykowski, M. (1991). Minéraux de terres rares : comment les reconnaître ? *Minéraux et fossiles*, n°163, p. 25.

Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Ressources minérales : les terres rares. Dossier Enjeux des Géosciences, 12 p. (disponible sur Internet)

Confédération Suisse (2018). L'approvisionnement de la Suisse en terres rares. Rapport donnant suite au postulat 12.3475 Schneider-Schneiter du 12.06.2012, 18 p. (sur le site [www.news.admin.ch](http://www.news.admin.ch))

Dubosc, Y. Les terres rares à l'aube du XXI<sup>e</sup> siècle. (sur le site [mediachimie.org](http://mediachimie.org).)

Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T. & Iwamori, H. 2011. Deep-sea mud in the Pacific ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geoscience*, 4 : 535-539, 3 July 2011.

Pitron, G. La guerre des métaux rares, la face cachée de la transition énergétique et numérique. Ed. *Les liens qui libèrent*, 296 p.

United States Geological Survey (USGS). 2021. Mineral Commodity Summaries, p.133 (Rare Earths).