

Les Terres Rares, l'or du XXI^e siècle ?

Jean-Louis Rivail

Les Terres Rares constituent une famille d'éléments chimiques métalliques découverts entre la fin du XVIII^e siècle et le début du XX^e. Cette appellation vient du fait qu'ils ont été découverts sous forme d'oxydes auxquels on donnait le nom de terres au XVIII^e siècle. Ils ont été extraits à l'état de traces dans certaines roches présentes principalement en Scandinavie. Cette famille est constituée du lanthane (La), élément 57 suivi des 14 lanthanides dont le numéro atomique Z va de 58 à 71 : cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), prométhium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) et lutétium (Lu). On inclut souvent dans la liste l'élément homologue du lanthane et aux propriétés voisines : l'yttrium (Y, Z = 39) et certains auteurs y ajoutent l'homologue précédent : le scandium (Sc, Z = 21).

	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	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

(source : Wikipedia)

Quatre de ces éléments : yttrium, terbium, erbium et ytterbium portent un nom dérivé de celui du village d'Ytterby, en Suède, où l'on trouve un minéral, aujourd'hui appelé la gadolinite, en l'honneur du chimiste Johan Gadolin qui en a extrait, en 1789, l'oxyde d'yttrium. La purification de cet oxyde au cours du XIX^e a révélé qu'il contenait aussi les oxydes des trois autres éléments. Tous sont des éléments naturels à l'exception du prométhium qui ne possède pas d'isotopes stables. C'est un élément artificiel produit par des réactions nucléaires et caractérisé au milieu du XX^e siècle.

L'appellation est trompeuse. Comme il a été dit, ces éléments sont des métaux et non des terres, mais séparés sous forme d'oxydes nommés « terres », et leur abondance dans la croûte terrestre serait relativement grande, supérieure à certains métaux usuels. Ainsi la plus abondante des Terres Rares, le cérium aurait une abondance voisine de celle du cuivre (environ 60 parties par million) et la plus rare, le thulium une abondance d'environ 0,5 ppm près de 6 fois supérieure à celle de l'argent. La rareté vient de leur faible concentration dans de nombreux minéraux qui les rend très difficiles à extraire.

Leur spécificité provient essentiellement de leur place dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev. On remarque que les 14 lanthanides occupent une place à part entre le lanthane dans la colonne 3 et le hafnium dans la colonne 4. La raison est qu'il apparaît une sous-couche électronique nouvelle, de haute énergie, comportant 7 états électroniques, et comme chaque état électronique peut accueillir 2 électrons de spin opposé, on comprend qu'il y a la possibilité de loger jusqu'à 14 électrons avant de retrouver avec le hafnium une structure électronique plus classique du type de celle présentée par le titane et le zirconium. Par ailleurs, les électrons, lorsqu'ils en ont la possibilité, occupent le maximum d'états de même nature de façon à avoir un maximum d'états de spin identiques. Et comme le spin confère à l'électron un petit moment magnétique, certains lanthanides sont dotés de propriétés magnétiques exceptionnelles. Par ailleurs, la complexité de la structure électronique de ces éléments va faire que certains de leurs composés possèdent de nombreux états électroniques excités de faible énergie ce qui peut conduire à des phénomènes spectraux (absorption ou émission de lumière) situés souvent dans le domaine visible ou à proximité de celui-ci. Enfin, ces caractéristiques en font des métaux très oxydables et certains d'entre eux se transforment plus ou moins rapidement en oxyde à l'air à la température ambiante. Ces propriétés caractéristiques expliquent l'utilisation des terres rares dans de nombreuses applications. .

Applications des Terres Rares dans les nouvelles technologies

Si l'on excepte des usages traditionnels, comme les poudres à polissage ou les pierres à briquet, qui représentaient le principal usage pratique de Terres Rares, essentiellement le cérium, jusqu'au milieu du XXe siècle, celles-ci ont pris, depuis une cinquantaine d'années, une grande importance dans les nouvelles technologies. Sans en donner une liste exhaustive, nous signalerons les applications les plus marquantes de ces éléments.

Magnétisme

La fabrication d'aimants permanents de hautes performances est totalement tributaire des Terres Rares car elle permet une miniaturisation impossible avec les aimants traditionnels. A performances égales, un aimant Néodyme-Fer-Bore est près de 50 fois moins volumineux que le meilleur aimant de technologie plus ancienne. Ces aimants sont devenus incontournables dans la miniaturisation des moteurs électriques présents dans de très nombreux appareils de la vie courante ainsi que pour la réalisation de microphones et haut-parleurs de taille très réduite, voire miniaturisés, présents également dans des technologies usuelles comme les téléphones portables. La réduction de la taille est aussi une nécessité pour les moteurs des véhicules électriques ou hybrides. Par ailleurs, ils permettent le développement de nouvelles applications à hautes performances. Par exemple une éolienne de 6 MW requiert 3600 kg d'aimants permanents pouvant contenir environ 900 kg de néodyme, 160 kg de praséodyme et une quantité à peine inférieure de dysprosium qui, comme le terbium améliorent considérablement les performances des aimants aux hautes températures. Le secteur des aimants permanents est actuellement le plus gros consommateur de Terres Rares et parmi les plus coûteuses. Il représente plus de 20% du total de la consommation mondiale.

Catalyse

Les catalyseurs modernes de craquage des pétroles lourds sont à base d'oxyde de lanthane et dans une moindre mesure d'oxyde de cérium. Ils sont la principale filière d'utilisation du lanthane. À l'autre bout de la chaîne, les pots d'échappement catalytiques des véhicules automobiles, destinés à convertir le maximum de produits résultant d'une combustion incomplète en gaz carbonique, vapeur d'eau et azote, utilisent de l'oxyde de cérium. Au total ce secteur intervient pour environ 19% de la consommation de Terres Rares.

Batteries rechargeables

De nombreux systèmes mobiles, qui vont du téléphone portable à la voiture électrique, en passant par l'ordinateur portable, utilisent des batteries rechargeables. Pour le moment, elles sont essentiellement du type Nickel Métal Hydrure (NiMH) dans lesquelles l'électrode négative est constituée d'un alliage nickel-lanthane. À titre d'information, une batterie pour véhicule hybride contient de 10 à 15 kg de Terres Rares, essentiellement du lanthane. La consommation de Terres Rares absorbée par les batteries rechargeables s'élevait, en 2014 à 9460 tonnes d'oxyde mais ce chiffre devrait se réduire dans l'avenir avec le développement des batteries de type Lithium-ion.

Verres, céramiques et luminophores

Nous avons évoqué l'existence d'états électroniques excités de faible énergie. Certains composés, éclairés par de la lumière blanche, peuvent absorber du rayonnement de longueur d'onde bien définie, conduisant à une lumière colorée. Ainsi le verre peut être coloré par inclusion d'oxyde de néodyme (coloration violette) de praséodyme (jaune) ou d'erbium (rose). D'autres additifs, qui laissent le verre incolore peuvent être utilisés pour augmenter leurs propriétés optiques, en particulier pour augmenter l'indice de réfraction du verre utilisé pour les lentilles d'optique ou pour les fibres optiques, en fort développement. Ce secteur absorbe environ 12% de la production.

L'excitation peut être provoquée par un impact électronique. C'est sur ce principe que fonctionnent les écrans des tubes cathodiques de télévision en couleur, mais de nos jours, ces tubes sont remplacés par des écrans plats qui sont moins consommateurs de Terres Rares. Par ailleurs, l'excitation par la lumière ultra violette peut conduire à une luminescence dans le domaine visible. Les ampoules basse consommation utilisent un revêtement intérieur du tube constitué d'un mélange d'oxyde de Terres Rares pour transformer la lumière ultra violette émise par la vapeur de mercure en une lumière polychromatique dans le domaine visible qui est perçue comme une lumière blanche. De même les billets de banque européens utilisent des encres à base de Terres Rares (Eu, Tb, Tm) qui rendent les billets faciles à authentifier grâce à la fluorescence créée par une simple ampoule émettant dans le domaine ultraviolet. Enfin les lasers à cristaux utilisent des grenats artificiels dopés avec d'autres éléments, dont des Terres Rares, qui déterminent la longueur d'onde émise. Le domaine des luminophores représente environ 7% de la consommation.

Polissage

Les oxydes de Terres Rares, en particulier l'oxyde de cérium, ont des propriétés particulières qui font de ce dernier l'une des meilleures poudres de polissage connues, très utilisée en optique de précision, en cristallerie ou en microélectronique entre

autres, mais cette application n'est pas très onéreuse comparée aux autres du fait de faible coût de l'oxyde de cérium qui, de surcroît, n'a pas à être d'une grande pureté. Elle consomme néanmoins, en masse, 15% de la production totale des Terres Rares.

Autres applications

Il existe de nombreuses applications qui font appel aux propriétés spécifiques des Terres Rares mais qui mettent en jeu des quantités beaucoup plus faibles que celles évoquées ici. On peut citer certains additifs dans les aciers spéciaux ou les barres de contrôle des réacteurs nucléaires ainsi que certains produits à usage médical à base de Terres Rares. Par exemple, des complexes organiques du gadolinium sont utilisés comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM).

Le commerce mondial des Terres Rares

Les gisements de Terres Rares

Les Terres Rares sont présentes dans un très grand nombre de minéraux mais le plus souvent à des concentrations extrêmement faibles qui rendent leur extraction difficile et très coûteuse. Par ailleurs, les propriétés chimiques très voisines des différents éléments font qu'ils sont présents simultanément dans des proportions variables mais ceci complique beaucoup leur séparation. Les principaux minerais suffisamment riches sont la batsnaésite, la monazite et dans une moindre mesure la loparite. Dans ces minéraux on trouve surtout des Terres Rares dites « légères » (dans la classification périodique ce sont les éléments qui vont du lanthane à l'euprium). Il existe aussi certaines argiles dites à adsorption d'ions qui, à la différence des minéraux précédents, contiennent peu de cérium mais sont plus riches en Terres Rares dites « lourdes ».

Les principaux gisements en exploitation se trouvent en Chine. Le plus important est situé à Bayan Obo en Mongolie Intérieure sur le site d'une mine de fer où les sous-produits sont de la batsnaésite et de la monazite. D'autres gisements de batsnaésite, de moindre importance mais exploitables, se situent dans le Sichuan. Enfin, dans le sud-est de la Chine, plusieurs sites d'argiles à absorption d'ions ont des teneurs assez faibles mais d'un grand intérêt du fait de la proportion plus importante de Terres Rares lourdes. Le reste du monde arrive loin derrière la Chine en tonnages de production. Les principaux gisements exploités sont Mount Weld en Australie, Mountain Pass en Californie (USA) produisant de la batsnaésite, Lovosero en Russie produisant de la loparite et dans une moindre mesure Odisha en Inde où l'on exploite des sables de plage à monazite. La géographie de ces gisements explique la répartition de la production mondiale de Terres Rares. La Chine vient largement en tête avec 88% des 143.000 tonnes d'oxydes de Terres Rares produits en 2014 loin devant l'Australie (5%) les États-Unis (3,5%) et la Russie (1,9%), les 1,6% restant représentent les petits producteurs parmi lesquels la France est absente. Le commerce de terres rares suit l'évolution de l'activité mondiale soit une croissance d'environ 5 à 7 % par an.

Le traitement des minerais et la séparation des éléments

Même dans les minéraux les plus riches en Terres Rares, celles-ci ne sont présentes qu'en faible quantité. En outre, les divers éléments se trouvent en proportions variables dans ces minéraux. Il est donc indispensable de séparer la fraction contenant les Terres Rares, généralement sous forme d'oxydes, du reste du minéral. Ces opérations sont lourdes et peuvent poser de graves problèmes pour l'environnement. En particulier, la

monazite contient des quantités non négligeables de thorium radioactif qui, s'il n'est pas traité spécifiquement, peut polluer fortement. Ainsi en Chine, au site de Baotou où sont traités les produits du gisement de Bayan Obo, les effluents toxiques sont stockés dans un lac et la radioactivité y est plus de deux fois celle de Tchernobyl. Le lac et sa radioactivité se déversent dans le Fleuve Jaune qui, de ce fait et du fait des nombreuses usines qui bordent son cours, est considéré comme l'un des fleuves les plus pollués au monde.

La séparation des divers éléments et la production d'oxydes de Terres Rares purs relèvent d'une chimie délicate qui place la France en tête de la production de Terres Rares pures. Cette situation est un héritage d'un universitaire, Georges Urbain (1872-1938) professeur de chimie à la Sorbonne, spécialiste des Terres Rares (il est l'un des découvreurs du Lutétium) et qui avait fondé en 1919, à Serquigny dans l'Eure la « Société Française des Terres Rares ». La production fut transférée dans une usine située à la Rochelle et a rejoint le groupe Rhône-Poulenc dans sa filiale Rhodia qui a été cédée au groupe belge Solvay en 1991. L'usine de la Rochelle traite environ 3000 tonnes de concentrés d'oxydes de Terres Rares par an. C'est la plus grande usine au monde, hors Chine, de séparation des Terres Rares. Elle a renoncé en 1994 à traiter la monazite du fait de la présence de thorium qui constitue un déchet radioactif relevant de la réglementation française relative à cette classe de déchets.

Les Terres Rares dans l'économie mondiale

La consommation directe de Terres Rares comptées en oxyde aurait été, en 2014, de l'ordre de 120.000 tonnes, la valeur de marché mondial aurait été de l'ordre de 3,4 milliards de dollars. En 2012, la consommation directe de Terres Rares dans le monde se répartissait essentiellement entre la Chine (64%), les autres pays d'Extrême Orient (Japon, Corée, Taïwan : 16%) les États-Unis (15 %), l'Europe et le reste du monde ne représentant que 5% de cette consommation. Mais il faut souligner qu'il s'agit de la consommation directe et non la consommation finale de produits finis ou semi-finis, comme les aimants permanents qui sont exportés partout dans le monde. Cette situation souligne la désindustrialisation de l'Europe, et en particulier de la France, et conforte le statut de la Chine comme « usine du monde ».

Le prix des Terres Rares est élevé compte tenu des faibles tonnages produits, comparés à ceux des autres matières premières, et du fait de leurs utilisations très spécifiques. D'un élément à l'autre le prix peut être très variable. Il dépend d'une part de la rareté relative de l'élément mais aussi de la demande industrielle dont il est l'objet. Ainsi, si malgré leurs importantes applications, le cérium et le lanthane sont parmi les plus abordables – leurs oxydes dépassent pas quelques euros par kilogramme – d'autres comme le terbium ou le dysprosium se négocient à des prix considérablement plus élevés du fait de leur faible abondance et de leurs importantes utilisations, en particulier dans les aimants permanents.

À titre indicatif, voici quelques prix auxquels se négociaient les oxydes de grande pureté chez un grossiste le 15 mai 2016 : dysprosium : 241,9 €/kg, europium : 64,0 €/kg, gadolinium : 26,8 €/kg, néodyme : 41,6 €/kg, praséodyme : 46,3 €/kg, terbium : 395,8 €/kg, yttrium : 4,7 €/kg. Pour obtenir l'élément lui-même une opération supplémentaire s'impose : la réduction de l'oxyde, qui est une opération difficile, exigeant un réducteur puissant comme par exemple le calcium métal, ce qui augmente le prix.

Ces cours peuvent beaucoup varier d'une semaine et l'autre et les Terres Rares font l'objet d'une spéculation qui alimente fortement les pages internet. Ils ont flambé dans les années 2010-2011 à la suite d'un incident maritime entre la Chine et le Japon en septembre 2010 au large des îles Senkaku qui a conduit la Chine à déclarer un embargo sur ses livraisons de Terres Rares au Japon. En 2011 l'Organisation Mondiale du Commerce ayant menacé la Chine de sanctions, la tension est retombée et les prix ont fait de même, mais cet événement a conduit les utilisateurs à faire preuve de prudence en se dotant de stocks de précaution. Par ailleurs la même période a relancé la prospection de nouveaux gisements, même moins riches que ceux qui sont actuellement en exploitation. Cependant la chute des cours a modéré cette activité.

Le recyclage des Terres Rares dans les composants usagés, comme les ampoules électriques de basse consommation ou les batteries Nickel Métal Hydrure, apporte une petite contribution à l'approvisionnement. La difficulté provient du fait que, dans de nombreuses applications, comme les aimants, elles sont alliées à d'autres éléments dont il est parfois difficile de les séparer. En France la société Solvay a développé cette activité qui reste cependant très modérée. Enfin, des recherches technologiques visent à échapper à l'usage intensif des Terres Rares. Ainsi, le développement de batteries Lithium-ion concurrence les batteries Nickel Métal Hydrure grosses consommatrice de lanthane.

L'or du XXI^e siècle ?

En 2010 les dirigeants chinois ont déclaré que les Terre Rares étaient le pétrole de la Chine, et de fait elles lui rapportent beaucoup. Elles sont par ailleurs, comme le pétrole, devenues indispensables au monde moderne et la panique causée par l'embargo chinois de 2010-2011 a, toutes proportions gardées, quelque similitude avec celles qui ont accompagné les crises pétrolières. Des journaux sont allés jusqu'à écrire quelles sont l'or du siècle qui commence. Il faut reconnaître que quelques kilos d'un oxyde comme celui de dysprosium ou mieux de terbium peuvent servir de placement dans l'attente d'une remontée des cours qui n'a rien d'improbable. Mais ces fluctuations de cours sont communes à toutes les matières premières, même si, dans le cas présent, elle concerne des kilos d'oxydes et non des tonnes comme dans le cas de nombreux matériaux stratégiques. Enfin, le caractère indispensable de certaines Terres Rares dans des applications importantes n'est pas nécessairement pérenne, comme on le voit dans le cas des batteries. Si la comparaison avec l'or paraît infondée de bien des points de vue, il ne demeure pas moins que les Terres Rares sont pour le moment, et sans doute pour longtemps, des composants indispensables dans certaines hautes technologies dont les réalisations sont devenues vitales dans le monde moderne et c'est ce qui justifie leur prix, au demeurant bien inférieur à celui de l'or.

Références

- Les Lanthanides *L'Actualité Chimique* **2011**, 351, 4-6.
- www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/tera/textera.htm
- K. Bru, P. Christmann, J .F. Labbé, G. Lefebvre : Panorama 2014 du marché des Terres Rares. *Rapport public BRGM/RP-65330-FR*