RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE





Laboratoire de Recherche de Génie Minier



Département Génie minier

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Minier

---

Éxtraction des éléments de terres rares contenus dans le phosphate de Djebel el Onk

---

LANGUER Anis & DJAHOUDI Mohammed

Sous la direction de **Pr. OULD HAMOU Malek** ENP

Présenté et soutenu publiquement le (19/11/2024)

Composition du jury :

Président :	Pr.YOUSFI Hamid	ENP
Promoteur :	Pr.OULD HAMOU Malek	ENP
Examinateur :	Pr. KHELOUFI Abdelkrim	CRTSE
Représentant de l'incubateur :	Dr. BOUSBAI M'hamed	Incubator ENP
Invitée :	Dr.MERCHICHI Amira	UQAT

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE





Laboratoire de Recherche de Génie Minier



Département Génie minier

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Minier

---

Éxtraction des éléments de terres rares contenus dans le phosphate de Djebel el Onk

---

LANGUER Anis & DJAHOUDI Mohammed

Sous la direction de **Pr. OULD HAMOU Malek** ENP

Présenté et soutenu publiquement le (19/11/2024)

Composition du jury :

Président :	Pr.YOUSFI Hamid	ENP
Promoteur :	Pr.OULD HAMOU Malek	ENP
Examinateur :	Pr. KHELOUFI Abdelkrim	CRTSE
Représentant de l'incubateur :	Dr. BOUSBAI M'hamed	Incubator ENP
Invitée :	Dr.MERCHICHI Amira	UQAT

الملخص

تعتبر العناصر الأرضية النادرة ضرورية لتطوير التكنولوجيات المتقدمة وتجتذب اهتماماً متزايداً. يهدف هذا العمل إلى استخلاص هذه المعادن الاستراتيجية الموجودة في فوسفات جبل العنق الذي يعتبر مصدراً محتملاً لهذه العناصر.

بعد إجراء توصيف معدني وكيميائي متعمق لخام الفوسفات، تمت دراسة عمليتي استخلاص: التعويم ومزيج من النض والترسيب والتكلس. كشفت النتائج التحليلية عن وجود العديد من العناصر الأرضية النادرة، بما في ذلك الإيتريوم والسيريوم والنيوديميوم واللانثانوم والبراسيوديميوم، مع أقصى عائد استخلاص بنسبة 18.665٪.

يُظهر هذا البحث الجدوى التقنية لاستخراج العناصر الأرضية النادرة من الفوسفات الجزائري ويفتح آفاقاً واعدة لتطوير صناعة وطنية عالية التقنية.

الكلمات المفتاحية: العناصر الأرضية النادرة - الاستخراج - فوسفات جبل العنق - التعويم - الترشيح - الترسيب - التكليس - التكليس - المعادن الاستراتيجية - الإيتريوم والسيريوم والنيوديميوم واللانثانوم والبراسيوديميوم - عائد الاستخراج - الصناعة الوطنية.

Abstract

Rare earth elements are essential for the development of advanced technologies and are attracting increasing interest. This work aims to extract these strategic metals present in the phosphates of Djebel El Onk, considered a potential source of these elements.

After an in-depth mineralogical and chemical characterization of the phosphate ore, two extraction processes were studied : flotation and a combination of leaching, precipitation, and calcination. Analytical results revealed the presence of various rare earth elements, including yttrium, cerium, neodymium, lanthanum, and praseodymium, with a maximum extraction yield of 18.665%.

This research demonstrates the technical feasibility of extracting rare earth elements from Algerian phosphates and opens promising prospects for the development of a national high-tech industry.

Keywords : Rare earth elements - Extraction - Djebel El Onk phosphates - Flotation - Leaching - Precipitation - Calcination - Strategic metals - Yttrium, cerium, neodymium, lanthanum, praseodymium - Extraction yield - National industry

---

Résumé

Les éléments de terres rares sont essentiels au développement des technologies de pointe et suscitent un intérêt croissant. Le présent travail vise à extracter ces métaux stratégiques présents dans les phosphates de Djebel El Onk qui est considéré comme source potentielle de ces éléments

Après une caractérisation minéralogique et chimique approfondie du minerai de phosphate, deux procédés d'extraction ont été étudiés : la flottation et une combinaison de lixiviation, précipitation et calcination. Les résultats analytiques ont mis en évidence la présence de divers élements de terres rares, notamment l'yttrium, le cérium, le néodyme, le lanthane et le praséodyme, avec un rendement d'extraction maximal de 18,665 %.

Cette recherche démontre la faisabilité technique de l'extraction des éléments de terre rares à partir des phosphates algériens et ouvre des perspectives prometteuses pour le développement d'une industrie nationale de pointe.

Keywords : Éléments de terres rares - Extraction -Phosphates de Djebel El Onk -Flottation -Lixiviation -Précipitation -Calcination -Métaux stratégiques -Yttrium, cérium, néodyme, lanthane, praséodyme -Rendement d'extraction -Industrie nationale.

Remerciements

Avant tout, nous remercions **Allah le Tout-Puissant** pour nous avoir donné la force, le courage et la patience nécessaires pour mener ce travail à terme.

Pour tout ce qu'elle a apporté comme innovation au département de Génie Minier et à son laboratoire de recherche, nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance et notre profonde gratitude à **Dr Amira MERCHICHI**, notre enseignante, qui a été pleinement engagée dans ce projet qu'elle a tenu à encadrer conjointement avec **Pr OULD HAMOU**. Etant un thème nouveau qui traite des matières rares, **Dr MERCHICHI** a tenu à nous accompagner par visio conférences, malgré la distance et au détriment de ses obligations à l'université de **l'UQAT** au Canada. Elle nous a fourni une documentation de premier ordre et a suivi nos expérimentations, lesquelles sont analysées et débattues pour être validées. Ses remarques pertinentes et ses encouragements tout au long du projet ont grandement enrichi notre réflexion et notre travail. **Dr MERCHICHI**, qui faut-il le signaler, a été la première au sein du département de Génie minier à poser le jalon dans ce domaine, nous a appris à être patients et nous a fait comprendre que la rareté des terres rares réside, en fait, dans leur très faible concentration, qui nécessite l'extraction de grands volumes de matière, de leur valorisation, leur séparation et leur purification. Etant en mise en disponibilité, son nom ne peut malheureusement figurer sur la page de garde de notre mémoire de fin d'études.

Nos plus sincères remerciements vont à **Monsieur OULD HAMOU Malek**, notre promoteur, pour son encadrement exceptionnel, ses conseils avisés et son soutien indéfectible tout au long de ce projet. Son expertise a été pour nous une source d'inspiration constante et de motivation.

Nous adressons également notre gratitude aux membres du jury, **Pr Abdelkrim Kheloufi, Pr Hamid Yousfi** et **Monsieur Bousbai M'hamed**, pour l'honneur qu'ils nous font en prenant le temps de lire et avoir accepté d'évaluer notre travail et de participer à cette étape cruciale de notre parcours académique.

Nous remercions chaleureusement toute l'équipe de **SOMIPHOS** pour leur accompagnement et pour nous avoir fourni les échantillons de phosphate sans lesquels cette étude n'aurait pas été possible. En particulier, nous exprimons notre gratitude à **Monsieur Bessam AMMARA** pour ses précieuses informations et son aide.

Un grand merci à **Monsieur Abdelyamine NAIT BOUDA** pour son accompagnement au Centre de Développement des Technologies Avancées (**CDTA**) et pour sa formation sur la microscopie électronique à balayage (**MEB**). Sans cette formation, nous n'aurions pas pu compléter cette étude.

Notre gratitude va également au laboratoire de recherche en génie environnemental et procédés ainsi qu'au laboratoire du département de génie chimique, qui nous ont permis l'accès aux installations nécessaires à la réalisation de cette étude. Nous vous remercions sincèrement pour avoir ouvert vos portes et pour votre assistance tout au long de ce processus.

Enfin, un merci spécial à nos camarades de classe et amis pour leurs encouragements, leurs échanges intellectuels stimulants et pour tous les moments partagés. Votre soutien a été inestimable pour la réussite de ce projet.

Anis LANGUER *et* ***Mohammed DJAHOUDI****.*

Dédicaces

À ma mère et à mon père, pour l'amour infini, la tendresse et le soutien indéfectible de l'une, et pour la sagesse, la patience et les encouragements constants de l'autre. Ensemble, vous m'avez donné des ailes et guidé à chaque étape de ma vie, vous êtes le socle de tout ce que je suis. **À mes grands-parents, Mama Cherifa et Baba Mouloude**, pour l'amour inconditionnel, les valeurs profondes et la chaleur de vos cœurs, qui illuminent ma vie comme une bénédiction précieuse. **À mes frères, Rami et Iyed, et à ma sœur Lina,** pour l'affection partagée, le soutien fidèle et les moments inoubliables qui nourrissent mon esprit de réconfort et emplissent mon cœur de fierté. À chacun de vous, merci d'être là, de m'inspirer et de me donner tant de raisons de croire en l'amour et en la force de la famille.

À mon frère Oussama, Dont l'amour et le soutien indéfectible ont été des lumières dans les moments les plus sombres. Tu as toujours été là, trouvant les mots justes et les gestes réconfortants, dissipant les peurs et rappelant l'essentiel. Ta confiance en moi a nourri mon courage, et ta fierté a donné un sens à chacun de mes efforts. Merci d'être ce frère au grand cœur, ce complice et cet allié sans pareil.

À mon binôme Anis Languer, Pour ta présence fidèle et ton soutien indéfectible tout au long de ce projet de fin d'études. Tu as été bien plus qu'un partenaire de travail ; tu as été un compagnon de route, toujours prêt à donner le meilleur de toi-même. Ta persévérance et ta détermination ont inspiré chacune de nos étapes, et je suis infiniment reconnaissant d'avoir partagé cette expérience avec toi.

À mes anciens camarades, Merabti Abd Rahmane, Dalila Mahreche, Hamza Zouaimia, Asma Belazla, Silina Merguegue, Sohayb Daoudi, Marouane Chaira, Haytem, Sohayb Bouras, Yahia, Chahinez, Ines, Ismahane, Anouar Khoussi, Alla El Aanka, Adel, Aya, et Hana, Pour les moments précieux, les fous rires, les défis relevés ensemble et les souvenirs inoubliables. Vous avez été bien plus que des amis, vous avez été une famille avec laquelle j'ai partagé des joies, des peines, et des expériences qui ont forgé qui je suis aujourd'hui. Peu importe où la vie nous mènera, sachez que chacun de vous occupe une place spéciale dans mon cœur. Un merci tout particulier à **Madame Zineb Mezdor**, ma chère enseignante, dont les conseils et la bienveillance ont profondément marqué mon parcours.

Mohammed.

Dédicaces

À mes parents, pour leur amour inconditionnel et leur soutien sans faille tout au long de ma vie. Sans leur présence et leurs encouragements, je ne serais pas arrivée là où je suis aujourd'hui.

À ma sœur unique, pour être cette précieuse partenaire, cette confidente incomparable et chère, ainsi que pour ses attentions, sa délicieuse cuisine et ses douceurs. Que Dieu vous accorde réussite et bonheur dans votre vie.

À mes grands-parents, pour leur sagesse, leurs histoires qui nourrissent mon cœur et mon esprit, ainsi que leur soutien inestimable. Et **à Nana**, qui m'a soutenue dans mes études : que Dieu ait pitié de vous.

À mes tantes, pour leur gentillesse et leurs encouragements constants.

À mes amis proches et d'enfance, Iskandar ZELLAGUI, Adam STAYFI, Mohammed ZAOUCHE, Lotfi KETFI, Rami AICHAOUI, Sami MALEK, Abdellah BENDADA, Abdelquddus BEN CHIKH, Mouath MILOUDI, Anis et son frère Safieddine BOUZGHAIA, Abderahmane BOUZGHAIA, Oussama MAOUCHE, et Adel, merci pour votre soutien, vos moments de partage, vos éclats de rire, ainsi que pour les valeurs d'honnêteté, d'affection et d'amitié sincère qui nous unissent.

À mon binôme Zaki, mon partenaire constant et compagnon d'efforts, toujours là pour relever les défis à mes côtés. Merci pour votre fidélité, votre soutien inconditionnel, et ces heures de travail partagé qui transforment chaque obstacle en victoire commune. Votre présence rend ce voyage plus enrichissant, plus joyeux, et beaucoup moins solitaire.

À mon frère aîné et professeur, Omar KHERIF, que ma mère n'a pas mis au monde, mais que la vie m'a généreusement donné. Ta sagesse, ta patience, et ton dévouement, tout comme ceux de **Mohammed MADI**, me guident à chaque étape, tel un phare dans les moments de doute. Vous êtes bien plus que des mentors : vous êtes des modèles de bienveillance et de persévérance. Votre présence dans ma vie est une bénédiction inestimable.

Merci à chacun de vous pour l'amour, la confiance, et la lumière que vous apportez à ma vie.

Anis.

Dédicaces

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **BENMOUSSA Mohammed**, **MANAA Assil**, **Ouadiaa El BANNI** et **Merouane CHAIRA** pour leur soutien inestimable dans le cadre de notre projet.Leur disponibilité, leurs précieux conseils, et leur implication ont été d'une grande aide tout au long de notre démarche. Ce projet ne serait pas ce qu'il est sans leur contribution. Merci infiniment pour votre engagement et votre amitié qui nous inspirent et nous motivent à aller toujours plus loin.

À nos compagnons de route universitaire, **Chakib Bourouis, Zakaria Hamouche malik El mostankaa , Anis Amir, Akram Hider, Riyadh Hafsaoui, Hamdane Sifo, Mammeri el hamda, Amine Bensaada, Ahmed Lakeche, MAMERI abdelhamid, MAZID Abdelhaq, Krimou HAMMA, Ahmed Messaoudi, Said GUERAZEM, rassim BENTATA, Salah HENIDOUMA, Zaki, Zmitou, Aymen ZIBOU, Hakou, l'binome, M54, Sabri, B4H, younes, Mossab LAOUICI, Adem ABDI, Chrif, Djamel, Salim, l'équipe de ballon Ali la pointe, Ayoub CHIKHI, Souhil BCH, Ishak, Benhilla, SC3, Tarek Tbh, Ibrahim, CHEMAMI, Ami Sahleh et Yahya**, dont l'amitié, le soutien indéfectible et les échanges enrichissants ont illuminé ces années d'études. Ensemble, nous avons traversé des défis, partagé des rires et vécu des moments d'apprentissage inoubliables qui resteront gravés à jamais dans ma mémoire.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet. Votre soutien, vos encouragements et vos précieux mots de motivation ont été des sources d'inspiration inestimables. Ce travail est le reflet non seulement de nos efforts, mais aussi de votre bienveillance et de votre présence tout au long de ce parcours. Un grand merci à vous tous pour votre contribution et votre générosité !

***Anis LANGUER** et **Mohammed DJAHOUDI**.*

Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des acronymes

Introduction générale **22**

1 Géologie régionale et locale du secteur d'étude **25**

1.1 Localisation géographique de Djebel Onk 25

1.2 Contexte géologique régional 26

1.2.1 Géologie de l'Atlas saharien oriental 27

1.3 Stratigraphie 27

1.3.1 Crétacé supérieur 27

1.3.2 Paléocène (paléogène nummulitique) 28

1.3.3 Danien 28

1.3.4 Montien 28

1.3.5 Thanétien 28

1.3.6 Éocène inférieur 29

1.3.6.1 Yprésien 29

1.3.6.2 Lutétien (Éocène moyen) 29

1.3.7 Miocène (Néogène) 29

1.3.7.1 Miocène inférieur 29

1.3.7.2 Miocène moyen 30

1.3.7.3 Miocène supérieur 30

1.3.8 Quaternaire 30

1.4 Tectonique régionale 32

Conclusion 32

2 Généralités sur le phosphate de Djebel el Onk 35

Introduction 35

2.1 Le phosphate en Algérie 35

2.2 Le gisement du phosphate de Djebel-Onk 36

2.2.1 Présentation de l'entreprise : 36

2.2.1.1 FERPHOS : 36

2.2.1.2 SOMIPHOS : 36

2.2.2 Histories du complexe de Djebel el Onk 36

2.2.3 Description du gisement de phosphate de Djebel el Onk 37

2.2.3.1 Le gisement de Djemi-djma 38

2.2.3.2 Le gisement de Bled El Hadba 38

2.2.3.3 Gisement de Kef Essenoun 39

2.3 Traitement physique du minerai de phosphate à l'usine Djebel Onk 39

2.3.1 Description de la chaine de traitement 39

2.4 Minéralogie et géochimie du minerai phosphaté 40

2.4.1 Minéralogie 40

2.4.2 Géochimie 40

2.5 Synergie entre l'exploitation des phosphates et des terres rares 41

Conclusion 41

3 Généralités sur les ETRs et leurs domaines d'utilisation 44

Introduction 44

3.1 Définition et classification des terres rares 44

3.1.1 Définition des terres rares 44

3.1.2 Classification des terres rares 44

3.2 Isotopes 46

3.3 Propriétés physiques et chimiques des terres rares 47

3.3.1 Propriétés physiques 47

3.3.2 Propriétés chimiques 48
3.4 Domaines d'utilisation des terres rares 49
3.5 Répartition mondiale des gisements de terres rares 51
3.5.1 Gisements majeurs dans le monde 51
3.5.2 Régions de concentration 51
3.5.3 Autres régions notables 51
3.6 Terres rares en Algérie 52
3.7 Présence et distribution des terres rares dans le phosphate de Djebel el Onk . . 53
3.7.1 Teneurs et concentrations en terres rares dans le minerai 53
3.7.1.1 Teneur en terres rares 53
3.7.1.2 Répartition des terres rares 53
3.7.1.3 Implications pour le traitement du minerai 53
3.7.2 Répartition spatiale des terres rares au sein du gisement et l'impact environnementale 54
3.7.2.1 Répartition spatiale des terres rares 54
3.7.2.2 Impacts environnementaux 55
3.7.3 Facteurs contrôlant la présence et la distribution des terres rares 55
3.7.3.1 Minéralogie et Géochimie 55
3.7.3.2 Géologie et environnement de déposition 56
3.7.4 Processus de diagenèse et de métamorphisme 56
3.8 Aspects économiques et envirommentale de la valorisation des terres rares 57
3.8.1 Analyse du marché des terres rares et perspectives de demande 57
3.8.2 Évolution des prix des ETR lourds et des ETR légers 57
3.8.3 Domination du marché par la Chine 58
3.8.3.1 Risques de pénurie et de dépendance 59
3.8.4 Considérations économiques et sociales liées à la valorisation des terres rares 59
3.8.4.1 Considérations économiques 59
3.8.4.2 Considérations sociales 60
3.8.5 Impacts environnementaux potentiels de l'exploitation des terres rares . 60
3.8.5.1 Pollution de l'air et de l'eau 60

3.8.5.2 Destruction de la végétation et dégradation des sols 60
3.8.5.3 Radioactivité 61
3.8.5.4 Impacts à long terme 61
Conclusion 61

4 Technique de caractérisation et d'extraction des ETR 63

Introduction 63
4.1 Méthodes de caractérisation 63
4.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 63
4.1.2 Fluorescence des rayons X (XRF) 64
4.1.3 Diffraction des rayons X (DRX) 65
4.1.4 Spectroscopie ICP 66
4.2 Techniques d'extraction des éléments de terres rares à partir du phosphate . . . 67
4.2.1 Techniques de séparation physique des élements de terres rares 67
4.2.1.1 Séparation magnétique des éléments de terres rares 67
4.2.1.2 Séparation gravimétrique des éléments de terres rares 67
4.2.1.3 Séparation électrostatique des éléments de terres rares 67
4.2.2 Méthode d'extraction physico-chimique 68
4.2.2.1 La flottation 68
4.2.3 Méthodes d'extractions chimique 69
4.2.3.1 Procédés de lixiviation 69
4.2.3.2 Précipitation des terres rares 70
Conclusion 70

5 Analyse et méthodologies d'extraction des ETR dans les Phosphates de Djebel el Onk 72

Introduction 72
5.1 Techniques expérimentales de préparation 72
5.1.1 Principales ressources des échantillons de terres rares 72
5.1.2 Choix d'échantillon 73
5.2 Caractérisation des échantillons du minerai de phosphate 74
5.2.1 La fluorescence X (EDX) 75

5.2.1.1 Interprétation des résultats 76
5.2.2 La microscopie éléctronique à balayage (MEB) 76
5.2.2.1 Morphologie 76
5.2.2.2 Identification et détermination des éléments associés aux ETR dans l'échantillon RT2 77
5.2.3 La Diffraction des Rayons X (DRX) 79
5.3 Étapes expérimentales de préparation et d'extraction des ETR 80
5.3.1 Préparation de l'échantillon 80
5.3.2 Extraction physico-chimique (la flottation) 81
5.3.3 Extraction des ETR par procédé chimique 82
5.3.3.1 Processus de traitement de l'échantillon RT2 82
5.3.3.2 Lixiviation à l'acide nitrique (HNO_3) 83
5.3.3.3 Filtration et séparation des phases 84
5.3.3.4 Précipitation des ETR par acide oxalique 85
5.3.3.5 Séparation et nettoyage du précipité 85
5.3.3.6 Séchage et calcination 86
Conclusion 87

6 Résultats et discussion **89**

Introduction 89
6.1 Flottation avec l'acide oléique (Na-OL) 90
6.1.1 Interpretation de tableau 90
6.2 Lixiviation avec l'acide nitrique HNO_3 91
6.3 Précipitation avec l'acide oxalique 91
6.3.1 Interpretation du tableau 92
6.3.2 Morphologie, identification et détermination des éléments associés aux ETR par MEB dans le précipité d'acide oxalique 93
6.3.2.1 Interpretation des images et résultats EDS du précipité oxalique 94
6.4 Produit finis (oxydes des terres rares) 95
6.4.1 Interpretation du tableau 96
6.4.2 Morphologie, identification et détermination des éléments associés aux ETR par MEB dans le produit fini 97

6.4.3 Morphologie 98
6.4.4 Interpretation des analyses EDS 99
Conclusion 100

Conclusion générale **102**

Bibliographie **103**

Liste des tableaux

3.1 Tableau des isotopes des éléments de terres rares et de leur Abondance [1] . . . 46

3.2 Propriétés physiques des éléments de terres rares 48

5.1 Nomenclature des échantillons produits par la société SOMIPHOS 74

5.2 Composition élémentaire massique des échantillons analysés par fluorescence X (EDX) 75

5.3 Composition en oxydes des échantillons analysés par fluorescence X (EDX) . . . 75

5.4 Les doses des réactifs utilisés lors de chaque essais 82

6.1 Taux de récupération des éléments des terres rares(ETR) 90

6.2 Tableau récapitilatif des analyses chimique par (EDX) des deux précipité d'acide oxalique 92

6.3 Les teneurs en oxydes des deux produits finis 96

Table des figures

1.1 Localisation géographique de Djebel Onk [2] 26

1.2 Colonne stratigraphique de la région de Djebel Onk - Algérie orientale - [3] . . . 31

2.1 Carte géologique du gisement de Bled El Hadba[2] 38

3.1 Les éléments de terres rares dans le tableau périodique de Mendeleïev 45

3.2 Répartition mondiale des gisements de terres rares [4] 52

3.3 Évolution des prix de terres rares légères, de l'yttrium et du gadolinium (Janvier 2017 - Juillet 2022) [5]. 57

3.4 Évolution de la production mondiale de terres rares par pays (1994-2017) [6]. . . 58

4.1 Microscope électronique à balayage (MEB) 64

4.2 Spectromètre de fluorescence X (XRF) 65

4.3 Diffractomètre des rayons X (DRX) 66

4.4 ICP-OES 67

5.1 Flowsheet du la chaine de traitement des phosphates de Djebel el Onk et les points de prélèvement des échantillons (en jaune) pour les besoins des terres rares. 73

5.2 Équipements d'échantillonnage : rifflage et échantillonnage automatique 74

5.3 Morphologies et structure des échantillons de phosphate 77

5.4 Analyses par EDS des éléments associés aux ETR dans l'échantillon RT2 78

5.5 Diffractogramme de l'échantillon RT2 79

5.6 Équipements de préparation mécanique 80

5.7 cellule de flottation 81

5.8 schéma du processus de la flottation 82

5.9 Schéma détaillé du processus de traitement chimique de l'échantillon RT2 83

5.10 Processus de lixiviation 84

5.11 Filtration 84
5.12 Réaction de précipitation des ions de terres rares avec l'acide oxalique 85
5.13 Précipité d'acide oxalique 85
5.14 filtration du précipité solide avec papaier filtre 86
5.15 Four 86

6.1 Micrographies du précipité d'acide oxalique à 100x,1000x,10000x grossissement . 93
6.2 Analyses par EDS des éléments associés aux ETR du précipité oxalique 94
6.3 Micrographies du produit fini 2 à 100x,1000x,10000x grandissement 97
6.4 Analyses par EDS des éléments associés aux ETR du produit fini 98

Liste des acronymes

- **ETR** : Element des terres rares
- **MEB** : Microscopie Électronique à Balayage
- **XRF** : Fluorescence des Rayons X
- **EDX** : Energy dispersive X ray spectrometry
- **DRX** : Diffraction des Rayons X
- **ICP** : Inductively Coupled Plasma Spectroscopy
- **Na-OL** : Acide oléique
- **PF** : Produit fini
- **Y** : Yttrium
- **Ce** : Cérium
- **La** : Lanthane
- **Pr** : Praséodyme
- **Tb** : Terbium
- **Dy** : Dysprosium
- **Nd** : Néodyme

Introduction générale

Introduction générale

La valorisation des terres rares contenues dans les phosphates de Djebel Onk (Tebessa, Algérie) représente une opportunité stratégique majeure pour le développement économique et technologique du pays. Ce gisement renferme un potentiel économique significatif, alimenté par la demande mondiale croissante en terres rares, essentielles à la fabrication de nombreux produits technologiques de pointe. Cependant, l'extraction et la valorisation de ces éléments soulèvent des enjeux environnementaux et technologiques complexes, nécessitant le développement de méthodes innovantes et durables.

Comment caractériser précisément les terres rares présentes dans les phosphates de Djebel Onk et concevoir des procédés d'extraction et de valorisation économiquement viables, tout en minimisant l'impact environnemental ? Telle est la problématique à laquelle ce projet de fin d'études tente d'apporter des réponses.

Ce projet vise à caractériser les terres rares présentes dans les phosphates de Djebel Onk en utilisant des techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X (XRF) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La DRX permettra de déterminer la structure cristalline des phases minérales contenant les terres rares. La XRF permettra de déterminer la composition élémentaire globale de l'échantillon, notamment la teneur en terres rares. Le MEB fournira des images haute résolution et permettra d'identifier les phases minérales contenant les terres rares.

Grâce à ces analyses, une meilleure compréhension de la distribution des terres rares dans le minerai sera acquise. Il sera ainsi possible d'évaluer la teneur en terres rares de ce gisement et de la comparer à d'autres gisements mondiaux.

Par ailleurs, le projet développera des procédés d'extraction sélective et efficace des terres rares, tels que la flottation et des combinaisons de lixiviation, précipitation et calcination.

Les résultats de cette étude permettront de mieux comprendre le potentiel des terres rares de Djebel Onk et leur répartition dans le minerai. Ils permettront également de définir une stratégie de valorisation optimale, en tenant compte des contraintes techniques, économiques et environnementales. Ainsi, ce projet contribuera au développement d'une industrie nationale des terres rares, renforçant ainsi l'autonomie technologique de l'Algérie et favorisant la transition énergétique en fournissant des matières premières essentielles pour les technologies propres.

La valorisation des terres rares de Djebel Onk représente un enjeu majeur pour l'Algérie. Ce projet de recherche contribuera à lever les verrous technologiques et à positionner le pays comme un acteur clé dans la production de ces métaux stratégiques.

Ce projet comporte six chapitres principaux. Le premier chapitre explore la géologie régionale et locale de Djebel Onk, en soulignant les caractéristiques géologiques et tectoniques influençant la formation des phosphates. Le deuxième chapitre présente les propriétés des phosphates de

Djebel Onk, leur exploitation en Algérie, et la synergie potentielle avec les ETR présentes. Dans le troisième chapitre, les ETR sont définis, leurs propriétés sont détaillées, et leurs applications industrielles sont analysées, tout en tenant compte de la répartition mondiale et algérienne de ces éléments. Le quatrième chapitre se concentre sur les techniques de caractérisation et d'extraction des ETR, incluant la flottation avec l'acide oléique et la lixiviation avec l'acide nitrique. Le cinquième chapitre présente la partie expérimentale,présente les échantillons, les méthodes de préparation et les analyses de caractérisations incluant les techniques d'extraction des ETR. Enfin, le sixième chapitre expose les résultats et les conclusions, en démontrant la faisabilité d'une extraction efficace des ETR et en ouvrant des perspectives pour le développement d'une industrie nationale de haute technologie.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par les principales conclusions et quelques perspectives.

Chapitre 1

Géologie régionale et locale du secteur d'étude

Chapitre 1

Géologie régionale et locale du secteur d'étude

Introduction

L'étude géologique de la région de Djebel Onk, située au sud-ouest de Tébessa, revêt une importance particulière pour comprendre la configuration géologique régionale et locale de cette zone. Djebel Onk, par sa position géographique à la frontière entre les hauts-plateaux et le domaine saharien, et par sa structure lithologique, présente des caractéristiques géologiques uniques. En effet, cette région se trouve à la transition entre l'Atlas saharien et la plateforme saharienne, deux entités tectoniques majeures de l'Algérie. Le contexte géologique, riche en formations stratifiées de phosphate, témoigne de l'histoire géologique complexe de cette région, marquée par des épisodes de subsidence, d'accumulation sédimentaire, et de mouvements tectoniques. Cette partie se propose d'examiner en détail la géologie de cette région, en passant en revue ses principales caractéristiques géographiques et stratigraphiques, tout en tenant compte de l'évolution tectonique et sédimentaire. Une attention particulière sera accordée à la stratigraphie des formations phosphatées, ainsi qu'à leur potentiel économique dans le bassin de Gafsa-Bir El Ater, qui englobe à la fois l'Algérie et la Tunisie.

1.1 Localisation géographique de Djebel Onk

Djebel Onk est situé au sud-ouest de Tébessa à 80 km, et à 20 km de la frontière algéro-tunisienne, sur la route reliant Tébessa à El-Oued. Il constitue la limite géographique naturelle entre les hauts-plateaux du constantinois et le domaine saharien. Djebel Onk est un massif calcaire d'environ 20 km de long, culminant à 1198 m sur la montagne de Tarfaya [2].

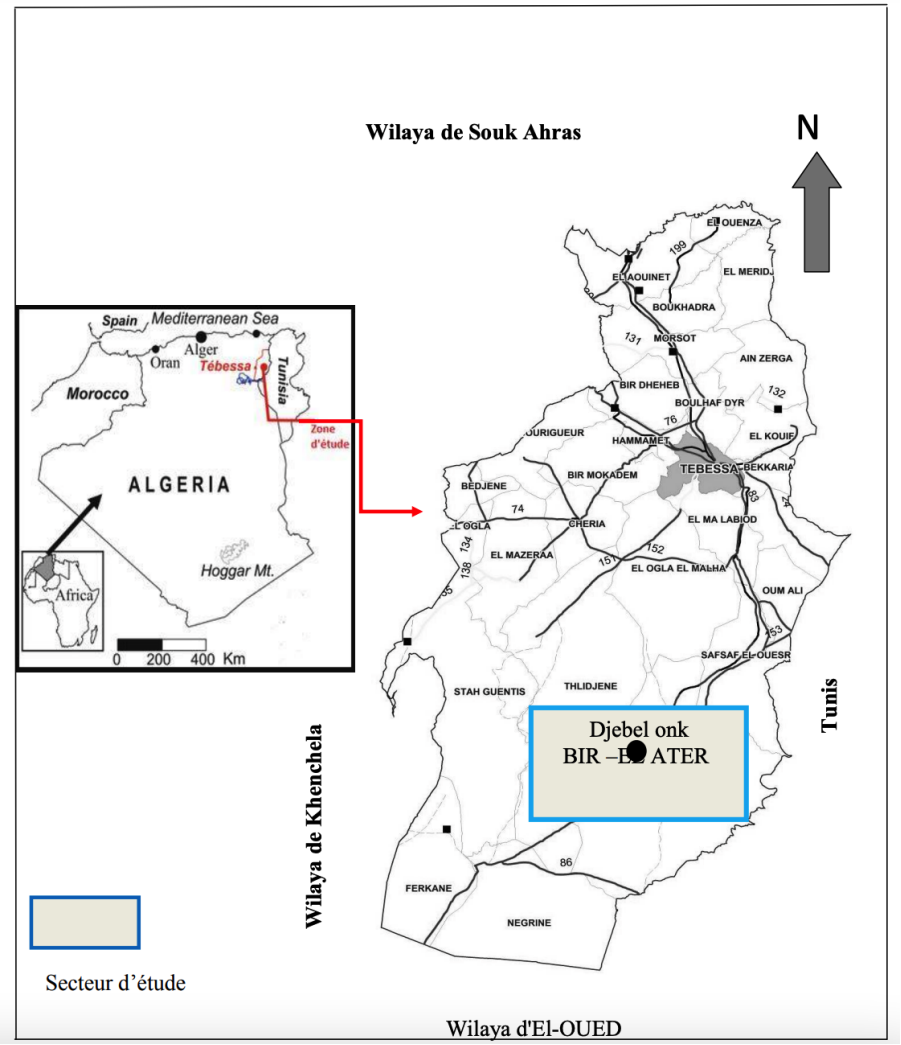


FIGURE 1.1 – Localisation géographique de Djebel Onk [2]

1.2 Contexte géologique régional

Djebel Onk près de Bir El Ater se situent à la transition entre la partie orientale de l'Atlas saharien au nord et la Plateforme saharienne au sud. La limite entre ces deux unités tectoniques est marquée par la faille ou la flexure de l'Atlas méridional. Les montagnes de l'Atlas appartiennent à la ceinture alpine, formée par la convergence des plaques eurasienne et africaine au Miocène. Les dépôts stratiformes de phosphate marin sont bien développés dans le nord-est de l'Algérie. Ces gisements tertiaires (Paléocène tardif - Éocène précoce) font partie de la grande province phosphogénique méditerranéenne, s'étendant du Maroc au Moyen-Orient (Irak, Jordanie, Syrie). Les roches phosphatées de cette province sont principalement d'âges crétacé-éocène. En Algérie, les couches phosphatées s'étendent du Thanétien supérieur au Yprésien inférieur de la Formation de Chouabine, avec une épaisseur totale de 68 m. La principale couche de phosphate atteint localement 43 m d'épaisseur, caractérisée par des grains de pseudo-oolithes de phosphate, des coprolithes, des dents de poisson et des fragments d'os phosphatés.

La base de la formation de Chouabine est constituée de marnes bitumineuses du Thanétien inférieur, avec des intercalations de calcaire renfermant une faune de gastéropodes. Les couches de phosphorite à Djebel Onk (Tébessa) sont en lien spatial et chronologique avec celles connues en Tunisie. Cependant, les localités avec des dépôts de phosphorite présentent parfois des dif-

férences pétrographiques et géochimiques. Les dépôts au nord de Tébessa (Djebel Dyr et El Kouif) sont équivalents à ceux de Ain Kerma, Kelaât Djerda et Sra Ouartane en Tunisie. Ceux situés au sud de Tébessa, comme Djebel Onk, montrent un potentiel économique considérable et sont similaires aux dépôts tunisiens du bassin de Gafsa. La partie supérieure de la couche phosphatique est représentée par la Formation de Metlaoui-Yprésien, d'une épaisseur de 50 à 55 m, caractérisée par des calcaires lumachelliques et des marnes avec des concrétions de silex. Ce bassin de phosphate, situé entre l'Algérie et la Tunisie, est également connu sous le nom de bassin de Gafsa-Bir El Ater. Les dépôts de Bled El Hadba (BEH) et de Kef Essennoun (KES) sont dans ce bassin et constituent l'objet de cette étude. La zone prospectée est composée de sédiments marins du crétacé supérieur à l'Éocène inférieur, recouverts de dépôts continentaux de sable et d'argile du Miocène au Quaternaire [2].

1.2.1 Géologie de l'Atlas saharien oriental

Le bassin atlasique algéro-tunisien s'étend dans une direction nord-est sud-ouest à la bordure nord-orientale de l'Afrique. Il est large au niveau de sa partie sud-ouest, dans les Aurès, et se rétrécit progressivement vers le nord-est tunisien. Concernant la lithostratigraphie de l'Atlas saharien oriental à Tébessa, les formations sédimentaires affleurantes sont essentiellement carbonatées, allant du Trias au Miocène, avec une absence de Jurassique. Ces formations sont recouvertes par des dépôts superficiels d'âge quaternaire.

La structure actuelle de ce bassin est le résultat d'une tectonique polyphasée, retraçant l'évolution paléogéographique et structurale de la région. Elle est caractérisée par une forte subsidence, du diapirisme triasique salifère, des plissements des séries sédimentaires et la formation de fossés d'effondrement.

Il a été observé un effondrement avec un enfoncement du socle algéro-tunisien depuis le Barrémien jusqu'à la fin du Crétacé, accompagné par une accumulation sédimentaire pouvant atteindre 5000 m. Le taux de subsidence n'était pas uniforme dans toute la région, perturbé dès l'Aptien par l'apparition de hauts fonds où se déposaient des sédiments carbonatés subrécifaux. L'évolution paléogéographique de la région de Tébessa est étroitement liée à celle de la couverture méso-cénozoïque [7].

1.3 Stratigraphie

Les gisements de phosphate de Djebel Onk datent du Thanétien supérieur (Paléocène), avec une couche phosphatée d'environ 30 m d'épaisseur. La stratigraphie de Djebel Onk a été étudiée par plusieurs auteurs, dont Joleaud, Dussert, et Flandrin. La série sédimentaire de la région comprend une succession allant du Crétacé supérieur (Maastrichtien) à l'Éocène moyen (Lutétien).

1.3.1 Crétacé supérieur

Dans le gisement de Djebel Onk, les sédiments les plus anciens se trouvent au cœur de l'anticlinal.

Maastrichtien (Sénonien) : Djebel Onk est constitué de calcaires blancs massifs, riches en In-

oceramus et Ostrea overwegi de BUCH, présents au cœur de l'anticlinal. La surface du sommet montre des traces de ferruginisation.

1.3.2 Paléocène (paléogène nummulitique)

Le Paléocène est représenté par des sédiments marins assez épais, atteignant 350 m d'épaisseur.

1.3.3 Danien

Le Danien est constitué d'une épaisse formation marneuse, d'environ 100 mètres d'épaisseur, subdivisée lithologiquement en deux sous-étages : inférieur et supérieur.

- **Danien inférieur :** Cette sous-formation présente une épaisseur de 30 à 40 m. Les couches sont constituées de marnes argileuses et schisteuses, de couleur gris foncé à brun-vert, avec des intercalations de marnes dures et irrégulières. On note la présence des filons de gypse.

- **Danien supérieur :** L'épaisseur de ces couches varie de quelques centimètres à un mètre. Elles sont composées de calcaires blancs très durs et fins, souvent avec des cassures conchoïdales, intercalés de marnes argileuses et schisteuses.

1.3.4 Montien

L'épaisseur des couches montiennes est d'environ 100 m. Elles sont constituées de calcaires détritiques à lumachelles, avec des intercalations de marnes et de dolomie, et contiennent également une faible quantité de silex. Ces couches sont riches en huîtres de différentes couleurs.

1.3.5 Thanétien

Le Thanétien est subdivisé en deux sous-étages :

- **Thanétien inférieur :** d'une épaisseur variant entre 30 et 40 m, il est composé de marnes grises foncées à noires schisteuses. La partie inférieure contient des conglomérats et de minces lits phosphatés ainsi que deux niveaux de marnes fossilifères. La surface supérieure présente des intercalations phosphatées pouvant atteindre 2 m d'épaisseur, surmontées de calcaires et de marnes riches en gastéropodes.

- **Thanétien supérieur :** la couche phosphatée du Thanétien supérieur atteint une épaisseur de 30 m. Dans la zone de Djebel Onk Nord, cette couche commence par un niveau dolomitique à gastéropodes. L'épaisseur du faisceau phosphaté diminue progressivement vers l'ouest, jusqu'à disparaître complètement (biseau stratigraphique) .

1.3.6 Éocène inférieur

1.3.6.1 Yprésien

L'Yprésien, d'une épaisseur de 33 m, repose directement sur les dépôts du Thanétien. Il est subdivisé en deux sous-étages :

- **Yprésien inférieur :** Il se caractérise par des dolomies et des calcaires dolomitiques, avec des intercalations de phosphates très dolomitiques. On y trouve également de nombreux débris de silex noirs.

- **Yprésien supérieur :** Il est composé d'une alternance de calcaires, de calcaires dolomitiques et de marnes, avec des calcaires à nodules de silex noirs ayant une patine ferrugineuse brun-rouge à noir.

1.3.6.2 Lutétien (Éocène moyen)

Le passage au Lutétien se manifeste par un changement de faciès et la disparition des phosphates. Il est également divisé en deux sous-étages :

- **Lutétien inférieur :** Cette formation est marquée par des calcaires marneux blancs en plaquettes, des calcaires massifs blancs avec des nodules de silex. On observe la présence de géodes de quartz et de nodules de silex, ainsi qu'une faune caractéristique (Hemither Sitéa Moracano). L'épaisseur varie entre 40 et 50 m.

- **Lutétien supérieur :** D'une épaisseur de 65 m, cette formation comprend, de la base au sommet :

  — Une alternance d'argiles vertes parfois phosphatées et de bancs calcaires, avec des grains d'argile composés de coprolithes, ainsi que des fossiles.
  — Une alternance d'argiles vertes et de bancs de gypse intercalés. Cette formation présente également une alternance de dépôts à caractère détritique et lagunaire.

1.3.7 Miocène (Néogène)

Cette formation est caractérisée par un complexe de roches terrigènes, incluant des conglomérats, des argiles, des sables et des schistes. Elle est subdivisée en trois formations lithologiques :

1.3.7.1 Miocène inférieur

Cette formation est composée de conglomérats et de sables avec des lits minces d'argile siliceuse. Les teintes sont claires, gris blanchâtre, et l'épaisseur est d'environ 200 m.

1.3.7.2 Miocène moyen

Il est représenté par des argiles marron, parfois schisteuses, avec des intercalations de sables à grains fins et moyens. L'épaisseur atteint 250 m.

1.3.7.3 Miocène supérieur

Cette série est sablo-argilo-conglomératique avec une épaisseur maximale de 350 m.

1.3.8 Quaternaire

Les formations quaternaires sont représentées par des éboulis de pente, des dépôts sableux, des graviers, ainsi que des dépôts éoliens, alluviaux et fluviaux [3].

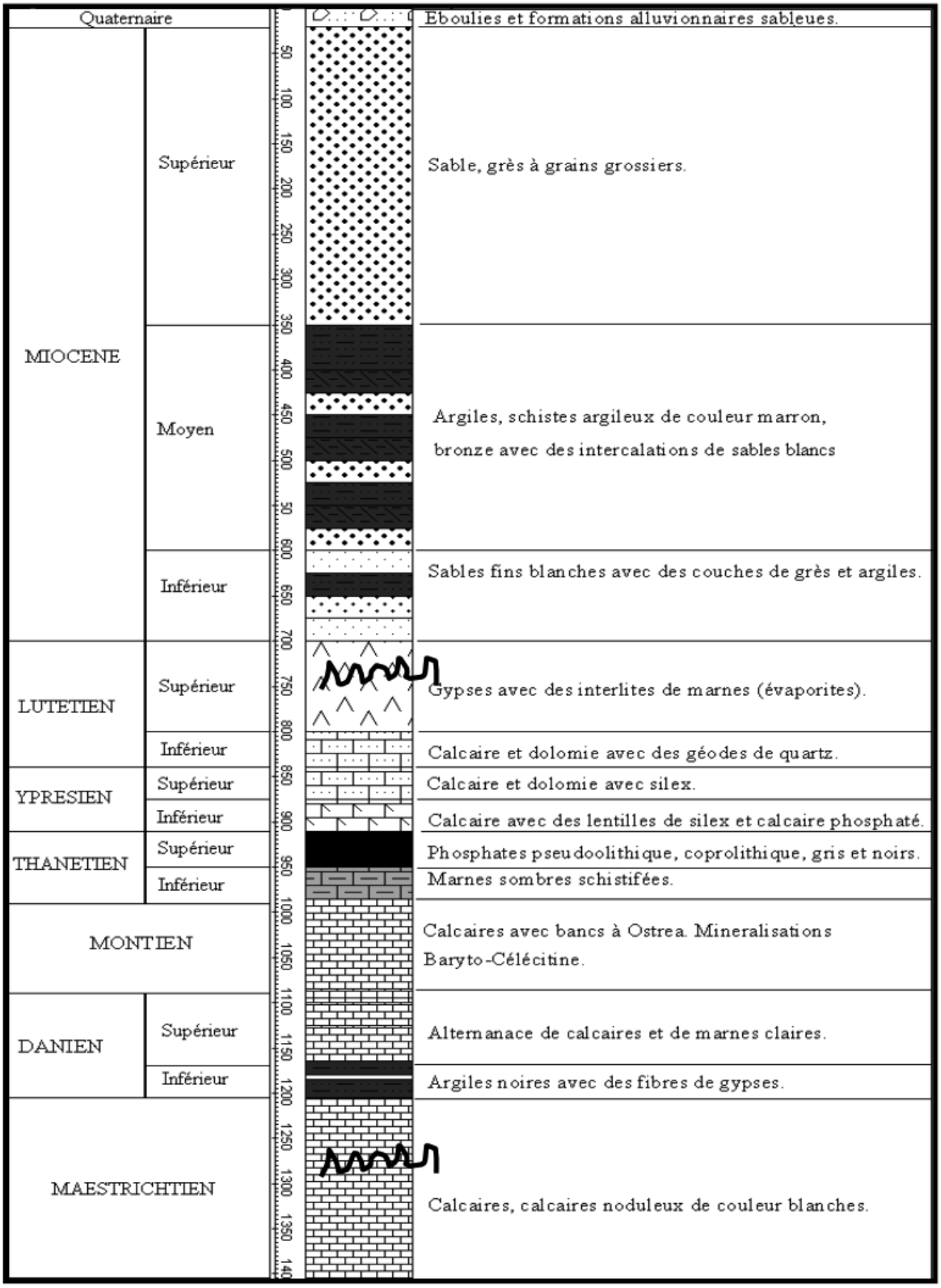


FIGURE 1.2 – Colonne stratigraphique de la région de Djebel Onk - Algérie orientale - [3]

1.4 Tectonique régionale

L'anticlinal du Djebel Onk présente une structure asymétrique, avec un flanc méridional fortement accidenté, marqué par une flexure. À certains endroits, les couches affichent un pendage allant jusqu'à 90°, avec des phénomènes de plissement, de couches inverses, et même des plis renversés. Ce complexe géologique est également traversé par de nombreuses failles transversales et longitudinales, témoignant d'une tectonique complexe. Cette dernière entraîne des réductions locales des épaisseurs de couches ou leur répétition, comme observé dans les sédiments du Danien, du Montien et du Thanétien, avec des exemples notables comme la répétition des strates au Djebel Tarfaya.

Le cœur de l'anticlinal du Djebel Onk est constitué de calcaires du Crétacé supérieur, affectés par plusieurs failles à rejets significatifs et de directions variées. Un contact tectonique évident peut être observé entre des couches quasi horizontales, faillées, et des couches fortement inclinées voire sub-verticales . Certaines sections des sédiments montrent des mouvements ascendants, alors que d'autres, à proximité, semblent peu affectées par la tectonique. En général, les failles suivent une orientation NW-SE, mais des failles majeures à grand rejet de direction sub-latitudinale sont également présentes, particulièrement sur le flanc méridional, où un petit brachyanticlinal, celui du Djebel Djemidjma, se distingue. Ce dernier présente un cœur constitué de phosphates du Thanétien supérieur, encadré par des sédiments de l'Yprésien. Le flanc Sud du Djebel Djemidjma est très accidenté, avec des couches à fort pendage évoluant probablement en flexure, tandis que le flanc Nord est faiblement incliné, avec des pendages variant entre 2° et 6°.

Le cœur du Djebel Djemidjma est également perturbé par des failles orientées NW-SE et N-S, avec des rejets pouvant atteindre 30 mètres, comme la faille Visse, la faille Nord, et la faille extrême Est. Le flanc Nord de l'anticlinal du Djebel Onk présente une tectonique particulièrement complexe, marqué par des failles parallèles qui ont surélevé les couches de l'Yprésien par rapport aux couches plus anciennes, provoquant ainsi une inversion des pendages dirigés vers le cœur de l'anticlinal.

La partie occidentale de la structure est remarquable, car les sédiments crétacés situés au cœur de l'anticlinal sont nettement plus bas que les flancs tertiaires surélevés. Les sédiments maestrichtiens y sont presque horizontaux, alors que ceux des flancs montrent des pendages marqués, traduisant un soulèvement et une déformation considérables.[8]

Conclusion

L'étude géologique de Djebel Onk et de ses environs révèle une région stratigraphiquement riche et tectoniquement complexe. Située à la frontière entre l'Atlas saharien et la Plateforme saharienne, cette zone est marquée par des formations sédimentaires importantes, en particulier les gisements phosphatés du Paléocène-Éocène, qui constituent une ressource économique majeure. La dynamique tectonique, avec des phénomènes de subsidence et de plissement, a façonné la géomorphologie actuelle de la région, tandis que les dépôts marins et continentaux retracent une histoire géologique qui s'étend du Crétacé au Quaternaire.

L'importance de Djebel Onk réside non seulement dans sa richesse en ressources minérales, mais aussi dans son rôle clé pour comprendre les interactions tectoniques entre l'Atlas et le domaine saharien. Les similitudes et différences entre les gisements algériens et tunisiens renforcent

l'intérêt de cette zone comme site d'étude géologique transfrontalier. Cette analyse régionale et locale met en évidence le potentiel scientifique et économique de la région, tout en soulignant la nécessité de recherches complémentaires pour approfondir la compréhension de sa géologie.

Chapitre 2

Généralités sur le phosphate de Djebel el Onk

Chapitre 2

Généralités sur le phosphate de Djebel el Onk

Introduction

L'Algérie possède d'importants gisements de phosphate, notamment celui de Djebel Onk, situé dans la région de Tébessa, qui est l'un des plus riches et des plus vastes du pays. Ces gisements représentent une ressource stratégique pour le développement économique algérien, en raison de la demande croissante mondiale en engrais phosphatés, nécessaires pour soutenir la production agricole. La minéralogie des phosphates algériens, caractérisée par la présence d'apatite, de carbonate et d'autres minéraux associés, en fait une ressource intéressante pour une exploitation à grande échelle. La géochimie de ces minerais révèle un potentiel pour des synergies avec l'extraction d'autres éléments de valeur comme les terres rares, qui peuvent coexister dans les dépôts phosphatés.

2.1 Le phosphate en Algérie

Le phosphate représente l'une des plus grandes richesses naturelles de l'Algérie, avec des ressources et réserves estimées à plus de deux milliards de tonnes, principalement situées dans l'Est du pays. Le vaste gisement de Djebel Onk, au sud de Tébessa, exploité depuis plus de 40 ans, contient environ la moitié de ces réserves. Ces réserves ne constituent qu'une partie de celles que recèle le bassin phosphaté. Au rythme actuel de production, la durée de vie de ces réserves pourrait approcher deux siècles. La zone de Djebel Onk est destinée à devenir un centre majeur de développement économique, axé sur l'exploitation et la transformation massive du phosphate [3].

2.2 Le gisement du phosphate de Djebel-Onk

2.2.1 Présentation de l'entreprise :

2.2.1.1 FERPHOS :

L'entreprise nationale du fer et du phosphate est l'une des plus importantes entreprises minières en Algérie. Dans ses activités d'exploitation des mines de phosphate, de fer et de pouzzolane, FERPHOS utilise les technologies et procédés les plus récents, recherche l'excellence, et emploie des hommes qualifiés, intègres et motivés [9].

2.2.1.2 SOMIPHOS :

SOMIPHOS est une société par actions à capital public, détenu à 100 % par FERPHOS Group. Elle a pour objet la recherche, l'exploitation, le traitement, l'enrichissement, la transformation, le transport et la commercialisation des phosphates et produits connexes ou analogues. Le phosphate brut est extrait du sol grâce à des carrières à ciel ouvert dans le bassin phosphatier de Djebel Onk. Le minerai est ensuite criblé, lavé et séché. Une fois traité, il est expédié aux installations portuaires d'Annaba, soit par voie ferrée, soit par transport routier.

Le complexe de Djebel Onk est la principale unité stratégique de FERPHOS pour la production de phosphates. Composé de deux mines à ciel ouvert et d'une usine de traitement de phosphate, le complexe est en phase finale de certification aux normes de l'International Standardisation Organisation, ISO 9001 version 2000 (Système de Management de la Qualité) et ISO 14001 (Système de Management Environnemental) [9].

2.2.2 Histories du complexe de Djebel el Onk

Les phosphates Algériens ont été découverts à BOUGHARI par PH.THOMAS en 1873.

Dans la période (1907 -1908) L.JOLEAU a découvert le gisement de Djebel Onk, des informations plus complètes ont été présentées par D.DUSSERT, mais surtout FLANDRIN en 1948 qui contribua à l'apport des nouvelles plus détaillées.

Ce n'est qu'en 1931 que ces phosphates font l'objet d'une première concession par la compagnie des phosphates de CONSTANTINE qui était le principal producteur en Algérie suite à laquelle fût créer la société S.D.O en 1936.

De 1961 à 1963, des essais de prospection radiométrique aéroportée sont effectués audessus du gisement de Djebel Onk.

En 1963, les études géologique et minière précédant l'exploitation du gisement de Djami-Djema sont réalisées par la société SERMI, pour la société de DJEBEL- ONK parallèlement, la société française SOFREMINES (1962 rédige un avant-projet d'exploitation du gisement de KEF-ESSENOUN).

Ce n'est qu'en mois de Février1965 que débute l'exploitation de Djemi-Djema (SOCIETE DU DJEBEL-ONK) qui aurait dû relayer, en 1963, la fin de l'exploitation de DJEBEL-KOUIF commencée en 1894.

De 1971 à 1974, les travaux de recherche et de prospection sur les phosphates dans l'Est de l'Algérie qui ont été relancés par la SONAREM, sont suivis par une compagne de prospection et d'évaluation du district minier de Djebel Onk.

De1985-1987, l'EN FERPHOS a confié à l'EREM des travaux de recherche et d'évaluation des ressources en phosphate de tous les gisements potentiels de la région du Djebel -Onk, notamment le gisement de KEF ESSENOUN a été reconnu en détail par l'EREM au cours de l'année 1986, grâce à 32 sondages carottés notés S-2 à S-46 réalisés à la maille de 250 x 300 m et 22 tranchées réalisées dans les dressants de KEF ESSENOUN.

En Novembre1989, l'EN FERPHOS fait connaitre on cahier des charges pour des études de développement du Complexe minier de Djebel Onk.

En Avril 1992, signature du contrat entre l'EN FERPHOS et le consultant BRGM/SOFRE-MINES concernant le rassemblement des éléments techniques et économiques permettant d'arrêter un projet de développement de l'exploitation des gisements de phosphate de Djebel Onk. En 1993, BRGM a fourni un rapport d'expertise géologique de tous les gisements de Djebel Onk [3].

2.2.3 Description du gisement de phosphate de Djebel el Onk

La région de Djebel Onk est située au Sud – Est de l'Algérie, à 100 km de la Wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro – Tunisienne, sur la route qui relie Tébessa à El Oued . Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts de Nememcha qui prolonge vers l'Est de massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied du Djebel Onk sont d'environ 635m.

Les phosphates de la région de Bir El Ater font partie d'une succession d'assises sédimentaires, développées dans l'Est et le Sud-Est constantinois (Algérie), et porteuses de concentrations minérales phosphatées.

Ces concentrations, d'intérêt économique, appartiennent à un vaste ensemble de gisements phosphatés formés à la période fin Crétacé-Eocène dans tout le Magreb.

La région de Djebel Onk est subdivisée en 5 secteurs miniers [3] :

- Gisement de Djemi-Djema,
- Gisement de Kef Essenoun,
- Gisement de Djebel Onk Nord,
- Gisement d'Oued Betita,
- Gisement de Bled El Hadba

2.2.3.1 Le gisement de Djemi-djma

Le gisement de Djemi-Djema qui fait partie du bassin minier de Djebel Onk (Tébessa Sud), est actuellement en cours d'exploitons, la région de Djebel Onk se présente sous forme d'un massif calcareux de longueur de 20 Km avec une largeur de 3 Km où il culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Il est caractérisé par des ailles dans leurs flancs orientés N80^{0}E [2].

2.2.3.2 Le gisement de Bled El Hadba

Le gisement de phosphate de Bled El Hadba dans le bassin de Djebel Onk. Ce gisement se situe à 14 km au Sud Est de Bir-El-Ater Tébessa. Dans ce gisement, l'horizon phosphaté est une couche sédimentaire d'une épaisseur moyenne de 32 m. L'étude structurale de la couche phosphatée, a montré que cette dernière plonge sous un pendage moyen de 8° et une direction de N 320^0 W. Cette couche est constituée de la superposition de trois sous-couches sommitale, principale et basale. Le projet prévoit l'extraction de 6 millions de tonnes/an de phosphate de haute qualité de Bled El-Hadba. Les réserves du gisement de Bled el Hadba, prouvées et probables, estimée par l'entreprise sont de 841 Mt de minerai de Mt avec une teneur de 22,2 % en P_2O_5 [2].

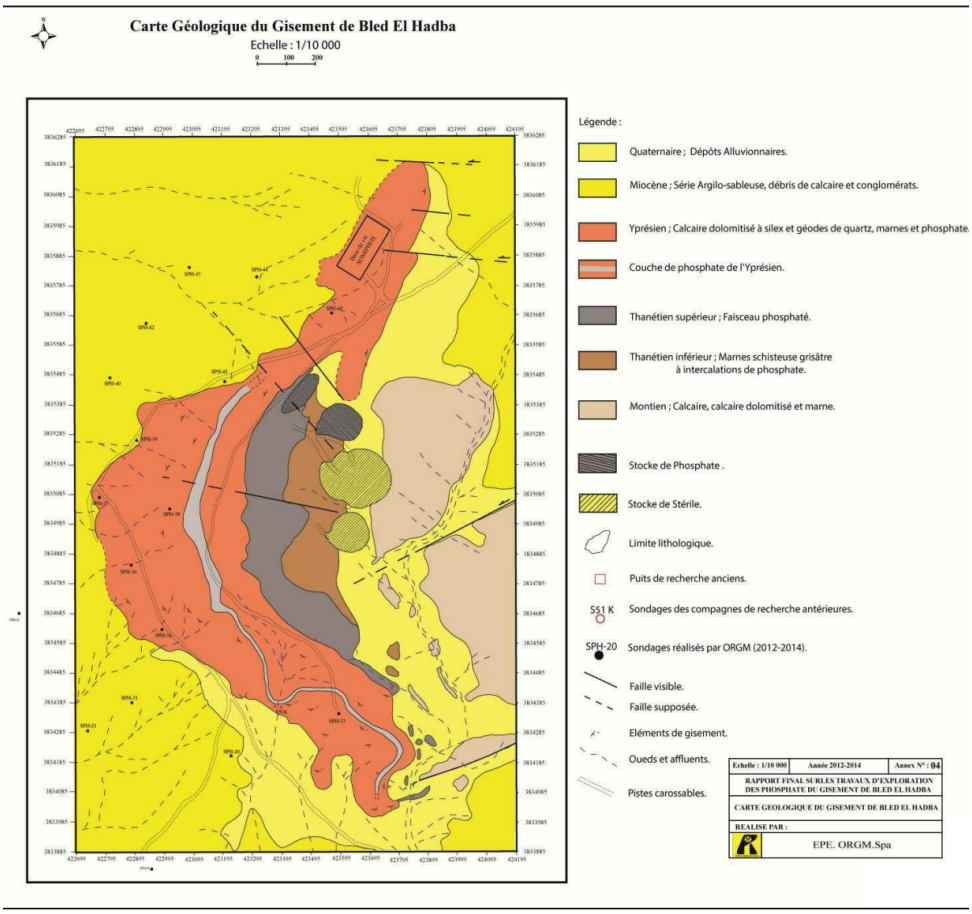


FIGURE 2.1 – Carte géologique du gisement de Bled El Hadba[2]

2.2.3.3 Gisement de Kef Essenoun

Le bassin du Sud est représenté par le gisement de Kef Essenoun(Djebel el Onk).

Ce site est situé à 80 km au sud-ouest de Tébessa. La formation phosphatée est intercalée entre les marnes du Thanétien inférieur à la base et les dolomies à silex de l'Yprésien au sommet. L'épaisseur de cette couche phosphatée peut atteindre 30 m. Elle est subdivisée en trois sous-couches selon la teneur en P_2O_5 et MgO. De bas en haut, on distingue : la couche basale, la couche principale et la couche sommitale [2].

2.3 Traitement physique du minerai de phosphate à l'usine Djebel Onk

2.3.1 Description de la chaine de traitement

Dans l'usine de traitement de phosphate de Djebel Onk, la préparation mécanique consiste en deux étapes de concassage (200 mm et 20 mm) du minerai brut, suivies d'un tamisage avec une taille de maille de 15 mm, où l'humidité initiale varie entre 3 et 7 %. Les refus forment les premiers déchets ($R + 15mm$), tandis que le passage est traité sur deux lignes parallèles (voie sèche et voie humide) [10].

L'installation de la voie sèche vise à obtenir un concentré sec avec moins de 1% d'humidité et une teneur en (P_2O_5) d'environ 28.5 %. L'approvisionnement de cette voie comprend 2/3 de la quantité de phosphate traitée (fraction < 15 mm) issue de la préparation mécanique . Après séchage dans un four pour éliminer la partie fine de la silice et fluidiser jusqu'à atteindre une humidité de 1 %, le processus de tamisage est effectué à une taille de $2\,mm$ pour enlever un maximum de grains grossiers ($+2$ mm). Le passage est broyé par un broyeur à marteaux pour libérer une partie de la gangue fixée aux grains phosphatiques. Ensuite, une séparation par un sélecteur de 0.08 mm est réalisée pour éliminer les fines -0.08 mm de faible teneur. Après cela, un tamisage de 0.8 mm est nécessaire pour éliminer les particules grossières ($+0.8$ mm). La fraction $+0.08$ mm est le concentré final, avec des teneurs en (P_2O_5) d'environ 29 % [11].

Les procédés de la voie humide représentent environ 1/3 du poids total du phosphate issu de la préparation mécanique (fraction $< 15\,mm$). Dans cette voie, l'élimination du matériau grossier ($> 1mm$) est assurée par une grille courbe, puis un désamorçage par hydrocyclone et centrifugeuse pour produire une pulpe. Cela permet une classification pour éliminer les particules fines ($< 0.08\,mm$) qui ont une faible concentration en (P_2O_5). Le produit obtenu est ensuite calciné à une température de 900 °C, conduisant à une augmentation de (P_2O_5) d'environ 3,67 %. La calcination entraîne la destruction thermique des carbonates (e.g., magnésite, dolomite et calcite) du phosphate pour former de l'acide carbonique instable, qui se décompose en eau et (CO_2). Le produit obtenu est ensuite lavé pour éliminer la chaux, qui apparaît sous forme de lait de chaux. Enfin, le produit est séché dans un four rotatif pour atteindre une humidité inférieure à $0.2\,\%$ et un produit titré à environ ($34.32\,\% - 35.24\,\%$) en (P_2O_5) [10].

2.4 Minéralogie et géochimie du minerai phosphaté

Le minerai phosphaté de Djebel el Onk se caractérise par une minéralogie complexe, avec une prédominance d'apatite et de minéraux carbonatés, ainsi qu'une géochimie variable selon les couches et les fractions granulométriques, avec des teneurs non négligeables en éléments traces [12].

2.4.1 Minéralogie

La minéralogie du minerai phosphaté se réfère à l'étude des minéraux présents dans le minerai de phosphate, ainsi que leur structure, composition et origine. Le principal minéral phosphaté est l'apatite, une famille de minéraux phosphatés, souvent sous forme de fluorapatite ou de chlorapatite [12]. Cependant, d'autres minéraux peuvent être présents dans le minerai de phosphate selon sa géologie, tels que :

- **Apatite :** Ce minéral est la principale source de phosphore dans les minerais phosphatés. Il peut être trouvé sous différentes formes chimiques (fluorapatite, hydroxyapatite, chlorapatite).

- **Carbonates :** Certains phosphates se trouvent associés à des minéraux carbonatés comme la calcite et la dolomite, souvent dans les phosphates sédimentaires.

- **Silicates :** Les silicates, tels que le quartz, peuvent être présents comme minéraux accessoires dans certaines formations phosphatées.

- **Argiles :** Les minéraux argileux, comme la kaolinite et la montmorillonite, peuvent être présents en tant qu'impuretés dans les dépôts phosphatés.

- **Oxydes de fer et d'aluminium :** Ces oxydes peuvent également être présents dans certains minerais, contribuant à la coloration et à d'autres propriétés du minerai.

La distribution et l'assemblage de ces minéraux peuvent varier en fonction de l'origine géologique du minerai (sédimentaire, magmatique ou métamorphique) [12].

2.4.2 Géochimie

La géochimie du minerai phosphaté se concentre sur la composition chimique du minerai, y compris la répartition des éléments majeurs et traces, ainsi que les processus géochimiques qui affectent leur formation, transport et accumulation. Les éléments clés dans la géochimie des phosphates incluent [12] :

- **Phosphore (P) :** Élément principal du minerai phosphaté, principalement présent sous forme d'apatite. La teneur en phosphore est un indicateur de la qualité du minerai.

- **Calcium (Ca) :** Associé au phosphore dans la structure de l'apatite ($Ca_5(PO_4)$,(F,OH,Cl).

- **Fluor (F) :** Présent dans les fluorapatites, l'une des formes dominantes du phosphate.

- **Oxygène (O) :** Présent dans les phosphates et autres minéraux comme les oxydes.
- **Silicium (Si) :** Parfois présent sous forme de quartz ou d'autres silicates, il est considéré comme une impureté dans le minerai phosphaté.
- **Magnésium (Mg), Fer (Fe), Aluminium (Al) :** Ces éléments peuvent être présents en traces ou associés à des minéraux accessoires ou des impuretés.
- **Oligo-éléments :** D'autres éléments comme le zinc (Zn), le cadmium (Cd), le strontium (Sr), et les terres rares peuvent être présents en faibles quantités.

2.5 Synergie entre l'exploitation des phosphates et des terres rares

Les phosphates, bien connus pour leur utilisation dans les industries des engrais et de l'agriculture, renferment également des éléments stratégiques comme les terres rares, qui sont cruciaux pour de nombreuses technologies modernes, telles que l'électronique, les énergies renouvelables, et les appareils de haute précision. Les terres rares se trouvent souvent associées aux gisements de phosphate sous forme de traces réparties dans les couches minérales, notamment dans des régions telles que Djebel Onk en Algérie [13].

Cette relation entre les phosphates et les terres rares s'explique par la formation géologique commune de ces ressources. En effet, les phosphates se forment principalement à partir de dépôts marins et sédimentaires, où les terres rares peuvent également s'accumuler en faibles concentrations. Ce processus de co-dépôt fait des gisements de phosphate des sources potentielles d'éléments stratégiques additionnels, ce qui suscite un intérêt croissant pour la recherche de méthodes d'extraction optimisées pour récupérer à la fois les phosphates et les terres rares.

Ainsi, l'exploitation des phosphates pourrait être considérablement améliorée en intégrant des procédés de valorisation des terres rares, contribuant ainsi à diversifier les produits issus de ces gisements tout en répondant aux besoins croissants en matières premières pour les industries de pointe. Cette approche intégrée représenterait un atout stratégique pour les pays producteurs de phosphate, leur offrant une nouvelle source de revenus et renforçant leur rôle sur le marché mondial des matériaux critiques [14].

Conclusion

L'exploitation des phosphates dans la région de Djebel Onk, avec ses vastes réserves, joue un rôle majeur dans l'économie algérienne, notamment en matière de production d'engrais et de matières premières pour diverses industries. Toutefois, l'intérêt pour ces gisements dépasse leur simple utilisation en agriculture, puisque des éléments stratégiques tels que les terres rares y sont également présents en quantités significatives. Cette association entre phosphates et terres rares représente une opportunité unique pour diversifier l'exploitation minière en Algérie. La récupération simultanée des terres rares pourrait ajouter de la valeur aux opérations minières, tout en répondant à la demande mondiale croissante pour ces éléments, essentiels dans de nombreuses technologies de pointe. Une approche intégrée de l'exploitation et de valorisation pourraient

ainsi rehausser le potentiel économique des gisements de Djebel Onk, tout en contribuant à l'innovation et au développement industriel du pays.

Chapitre 3

Généralités sur les ETRs et leurs domaines d'utilisation

Chapitre 3

Généralités sur les ETRs et leurs domaines d'utilisation

Introduction

Les terres rares, bien que présentes en abondance dans la croûte terrestre, sont difficiles et coûteuses à extraire en raison de leur dispersion et de leurs faibles concentrations dans les gisements. Composées de 17 éléments, comprenant les 15 lanthanides ainsi que le scandium et l'yttrium, ces ressources sont stratégiques pour plusieurs secteurs industriels clés, notamment les technologies de pointe et les énergies renouvelables.

Ces éléments présentent des propriétés uniques qui les rendent essentiels pour des applications dans l'électronique, l'énergie propre, ainsi que dans les équipements médicaux. La distribution géographique des gisements de terres rares est également inégale, les principaux producteurs étant la Chine, les États-Unis et l'Australie, ce qui confère à ces éléments une importance géopolitique notable. La concentration de l'approvisionnement en terres rares dans certaines régions du monde a des implications économiques et stratégiques significatives pour les industries de haute technologie et les politiques d'indépendance énergétique.

3.1 Définition et classification des terres rares

3.1.1 Définition des terres rares

Les terres rares constituent un groupe de 17 éléments chimiques du tableau périodique, comprenant les 15 lanthanides (de l'élément lanthane (La) au lutécium (Lu)), ainsi que le scandium (Sc) et l'yttrium (Y). Ces éléments ne sont pas véritablement rares en termes de quantité dans la croûte terrestre, mais ils sont souvent dispersés et rarement trouvés sous forme de gisements facilement exploitables [1].

3.1.2 Classification des terres rares

Selon (Karl A. Gschneidner, Jr et Vitalij K. Pecharsky) [1], on définit deux classes de terres rares

1 **Terres rares légères (ETR$_{légèrs}$) :**

- Ces éléments incluent le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm), et le samarium (Sm).
- Ils sont plus abondants dans la nature, mais leur séparation à partir de minerais contenant d'autres éléments peut s'avérer complexe.
- Les LREE sont largement utilisés dans la production d'aimants permanents (par exemple, le néodyme pour les moteurs électriques) et les alliages métalliques.

2 **Terres rares lourdes (ETR $_{lourds}$) :**

- Elles regroupent le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb), le lutécium (Lu), ainsi que l'yttrium (Y).
- Moins abondantes que les LREE, ces éléments sont souvent plus difficiles à extraire et donc plus précieux.
- Les HREE sont particulièrement recherchés pour des applications de haute technologie comme les lasers, et les dispositifs électroniques.

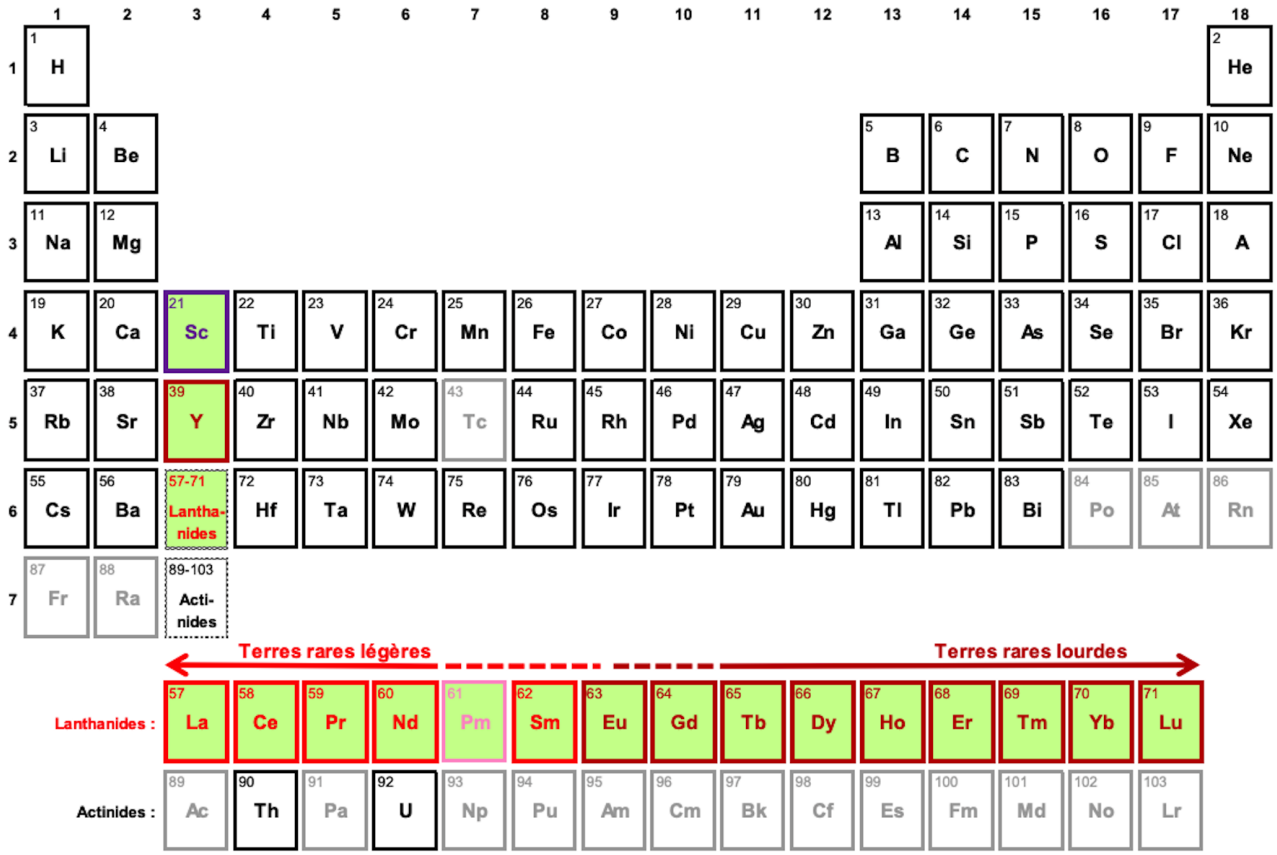


FIGURE 3.1 – Les éléments de terres rares dans le tableau périodique de Mendeleïev

3.2 Isotopes

Pour les éléments des terres rares de numéro atomique pair, il existe plusieurs isotopes stables dans la nature (sur Terre), tandis qu'il y a généralement un ou parfois deux isotopes stables pour les éléments des terres rares de numéro atomique impair. Le tableau 3.1 présente les isotopes récapitulés, avec leurs concentrations naturelles relatives, ainsi que les principaux isotopes instables et radioactifs artificiels.

Elément	Isotope	Abondance naturelle	Période radioactive
Yttrium (39)	^{87}Y	artificiel	3.3 j
	^{88}Y	artificiel	106.6 j
	^{89}Y	100%	stable
	^{90}Y	artificiel	2.67 j
	^{91}Y	artificiel	58.5 j
Lanthane (57)	^{137}La	artificiel	60 ka
	^{138}La	0.09%	1.05 x 10^{11} a
	^{139}La	99.91%	stable
Cérium (58)	**^{136}Ce**	0.185%	> 0.7 x 10^{14} a
	^{138}Ce	0.25%	> 3.7 x 10^{14} a
	^{139}Ce	artificiel	137 j
	^{140}Ce	88.45%	stable
	^{141}Ce	artificiel	32.5 j
	^{142}Ce	11.114%	> 1.6 x 10^{17} a
	^{144}Ce	artificiel	285 j
Praséodyme (59)	**^{141}Pr**	100%	stable
Néodyme (60)	**^{142}Nd**	27.13%	stable
	^{143}Nd	12.18%	stable
	^{144}Nd	23.80%	2.1 x 10^{15} a
	^{145}Nd	8.30%	stable
	^{146}Nd	17.19%	stable
	^{148}Nd	5.76%	stable
	^{150}Nd	5.64%	1.33 x 10^{20} a
Prométhium (61)	^{145}Pm	artificiel	17.7 a
	^{146}Pm	artificiel	5.53 a
	^{147}Pm	artificiel	2.6234 a
Samarium (62)	**^{144}Sm**	3.07%	stable
	^{145}Sm	artificiel	340 j
	^{146}Sm	artificiel	103 Ma
	^{147}Sm	14.99%	1.06 x 10^{11} a
	^{148}Sm	11.24%	7 x 10^{15} a
	^{149}Sm	13.82%	> 2 x 10^{15} a
	^{150}Sm	7.38%	stable
	^{151}Sm	artificiel	89 a
	^{152}Sm	26.75%	stable
	^{153}Sm	artificiel	46.28 h
	^{154}Sm	22.75%	stable
Europium (63)	^{150}Eu	artificiel	36.9 a
	^{150}Eu	47.8%	stable
	^{150}Eu	artificiel	15.537 a
	^{150}Eu	52.2%	stable
Gadolinium (64)	^{146}Gd	artificiel	48.3 j
	^{152}Gd	0.20%	1.08 x 10^{14} a
	^{154}Gd	2.18%	stable

Elément	Isotope	Abondance naturelle	Période radioactive
Gadolinium (64) *(suite)*	**^{155}Gd**	14.80%	stable
	^{156}Gd	20.47%	stable
	^{157}Gd	15.65%	stable
	^{158}Gd	24.84%	stable
	^{160}Gd	21.86%	1.3 x 10^{21} a
Terbium (65)	^{157}Tb	artificiel	71 a
	^{157}Tb	artificiel	180 a
	^{157}Tb	100%	stable
Dysprosium (66)	^{154}Dy	artificiel	3 Ma
	^{156}Dy	0.06%	> 10^{18} a
	^{158}Dy	0.10%	stable
	^{160}Dy	2.34%	stable
	^{161}Dy	18.91%	stable
	^{162}Dy	25.51%	stable
	^{163}Dy	24.90%	stable
	^{164}Dy	28.18%	stable
Holmium (67)	^{163}Ho	artificiel	4 570 a
	^{165}Ho	100%	stable
	^{166}Ho	artificiel	26.8 h
Erbium (68)	**^{162}Er**	0.14%	stable
	^{164}Er	1.61%	stable
	^{166}Er	33.60%	stable
	^{167}Er	22.95%	stable
	^{168}Er	26.80%	stable
	^{169}Er	artificiel	9.4 j
	^{170}Er	14.90%	stable
Thulium (69)	^{167}Tm	artificiel	9.25 j
	^{168}Tm	artificiel	93 j
	^{169}Tm	100.00%	stable
	^{170}Tm	artificiel	129 j
	^{171}Tm	artificiel	1.92 a
Ytterbium (70)	**^{168}Yb**	0.13%	stable
	^{169}Yb	artificiel	32 j
	^{170}Yb	3.05%	stable
	^{171}Yb	14.30%	stable
	^{172}Yb	21.90%	stable
	^{173}Yb	16.12%	stable
	^{174}Yb	31.80%	stable
	^{175}Yb	artificiel	4.2 j
	^{176}Yb	12.70%	stable
Lutétium (71)	^{173}Lu	artificiel	1.37 a
	^{174}Lu	artificiel	3.31 a
	^{175}Lu	97.41%	stable
	^{176}Lu	2.59%	3.78 x 10^{10} a

TABLE 3.1 – Tableau des isotopes des éléments de terres rares et de leur Abondance [1]

3.3 Propriétés physiques et chimiques des terres rares

Les terres rares présentent des propriétés physiques et chimiques uniques liées à leur configuration électronique particulière, ce qui en fait des éléments très utilisés dans de nombreuses applications technologiques.

3.3.1 Propriétés physiques

- **Apparence et état physique :** Les terres rares sont des métaux gris argenté à l'exception du prométhium qui est radioactif. Ils sont généralement durs et cassants à température ambiante [15].

- **Masse volumique :** Leur masse volumique varie de 5,2 g/cm^3 pour le lanthane à 9,8 g/cm^3 pour le lutécium, avec une augmentation régulière le long de la série des lanthanides due à la contraction des lanthanides [15].

- **Point de fusion :** Le point de fusion augmente de manière régulière à travers la série, du lanthane jusqu'au lutétium, à l'exception du cérium, de l'europium et de l'ytterbium. Le point de fusion du lutétium est presque le double de celui du lanthane. Gschneidner et Daane (1988) attribuent cette variation à l'hybridation des orbitales 4f et 5d 6s. L'hybridation est particulièrement marquée pour le cérium (la terre rare au point de fusion le plus bas) et diminue le long de la série, des lanthanides légers aux lanthanides lourds. Un point de fusion plus bas est ainsi associé à une hybridation plus prononcée. Une certaine variabilité est observée dans les valeurs des points de fusion des métaux de terres rares. Cette variabilité pourrait être due à la pureté des métaux ainsi qu'à la diversité des méthodes expérimentales utilisées. La température de fusion des métaux de terres rares dépend de leur pureté : si des quantités importantes d'oxygène, de carbone ou d'azote sont présentes dans l'échantillon, les points de fusion mesurés sont susceptibles d'être plus élevés. Le point de fusion des métaux de terres rares constitue un paramètre crucial dans le choix des procédés de réduction pour la production de métaux [16].

- **Point d'ébullition :** les points d'ébullition des métaux des terres rares ne présentent pas de tendance similaire à leurs points de fusion, à travers la série. Le lanthane, qui est parmi les quatre terres rares ayant le point de fusion le plus bas, a le point d'ébullition le plus élevé. En d'autres termes, il a la plus faible pression de vapeur à son point de fusion de toutes les terres rares. Le métal de terre rare le plus volatil est l'ytterbium. À 1000 ^{0}C par exemple, la pression de vapeur du lanthane est un milliardième de la pression de vapeur de l'ytterbium. Comme le point de fusion, le point d'ébullition d'un métal de terre rare influence fortement la méthode utilisée pour sa préparation et sa purification. D'autre part, la volatilité relativement élevée de nombreux métaux de terre rare s'avère être une limitation majeure dans l'application de techniques d'ultra purification [17].

- **Conductivité électrique et thermique :** Les terres rares sont de bons conducteurs électriques et thermiques, avec une conductivité électrique supérieure à celle du cuivre [18].

- **Résistivité :** Les métaux de terres rares sont de mauvais conducteurs électriques. Parmi les TR, à température ambiante, les résistivités les plus élevées sont celles des TR du milieu de la série. Ils montrent aussi une anisotropie. La résistivité du métal est sensible à la présence

d'impuretés, notamment l'oxygène, l'azote et l'hydrogène [18].

- **Magnétisme :** Certaines terres rares, telles que le gadolinium, le terbium, le dysprosium et l'holmium, possèdent des propriétés magnétiques en raison de la présence d'électrons non appariés dans leur sous-couche 4f [19].

TABLE 3.2 – Propriétés physiques des éléments de terres rares

TR	Densité (g/cm^3)	Point de fusion (C^o)	Point d'ébullition (C^o)	Résistivité (25 ^oC) ($10^4\Omega \cdot$ cm)
Sc	2,985	1538	2730	66
Y	4,472	1502	2630	53
La	6,166	920	3470	57
Ce	6,773	793	3468	75
Pr	6,475	935	3017	68
Nd	7,003	1024	3210	64
Sm	7,536	1072	1670	92
Eu	5,245	826	1430	81
Gd	7,886	1312	2800	134
Tb	8,253	1356	2480	116
Dy	8,559	1407	2330	91
Ho	8,78	1461	2490	94
Er	9,054	1497	2420	86
Tm	9,318	1545	1720	90
Yb	6,972	824	1320	28
Lu	9,84	1652	3330	68

3.3.2 Propriétés chimiques

Selon (vangosen) [20], on définit les propriétés chimiques suivantes :

- **Réactivité :** Les terres rares sont des métaux très réactifs qui s'oxydent rapidement à l'air et réagissent violemment avec l'eau pour former des hydroxydes. Elles doivent donc être conservées sous atmosphère inerte.

- **Degrés d'oxydation :** Les terres rares ont principalement un degré d'oxydation de +3, à l'exception du cérium qui peut aussi être +4 et de l'europium qui peut être +2.

- **Affinité pour l'oxygène :** Les terres rares ont une forte affinité pour l'oxygène et forment facilement des oxydes stables.

- **Complexation :** Les ions terres rares trivalents forment de nombreux complexes avec des ligands organiques ou inorganiques en raison de leur forte charge et de leur taille.

- **Radioactivité :** Seul le prométhium est radioactif à l'état naturel. Certains isotopes d'autres terres rares peuvent aussi être radioactifs.

3.4 Domaines d'utilisation des terres rares

Les terres rares peuvent être utilisées de différentes manières, impactant divers secteurs stratégiques et technologiques. Les principales utilisations des terres sont les suivantes :

1 **Aimants permanents**

Les aimants à terres rares, comme les aimants Néodyme-Fer-Bore (Nd-Fe-B) et Samarium-Cobalt (Sm-Co), sont l'application la plus consommatrice en tonnage et représentent environ 20 à 23 % des terres rares utilisées, mais près de 53 % de leur valeur. Ils sont utilisés dans :

- Les moteurs et générateurs électriques (ex. éoliennes, véhicules électriques).
- Dispositifs électroacoustiques (ex. haut-parleurs, écouteurs).
- Défense (ex. systèmes de commande d'aviation, moteurs de missiles).

2 **Poudres de polissage**

Représentant environ 15 % des terres rares consommées, les poudres de polissage à base de dioxyde de cérium (CeO_2) sont utilisées pour :

- Le polissage du verre (écrans de smartphones, tablettes, ordinateurs, téléviseurs).

3 **Catalyse**

- Catalyse de craquage des pétroles lourds : 13 % des terres rares, notamment le lanthane, sont utilisées dans les procédés de raffinage du pétrole.
- Catalyse automobile : 13 % de l'utilisation du cérium dans les pots catalytiques, pour réduire les émissions polluantes des véhicules.

4 **Batteries NiMH (Nickel-Hydrure Métallique)**

Les terres rares, principalement le lanthane, sont utilisées dans les électrodes des batteries NiMH, qui ont été largement utilisées dans les premiers véhicules hybrides. Ce secteur consomme 9460 tonnes d'oxydes de terres rares, mais tend à être remplacé progressivement par les batteries lithium-ion.

5 **Alliages métallurgiques**

Représentant 11 % de la consommation de terres rares, ces alliages sont utilisés pour :

- La désoxydation et la désulfuration de l'acier en sidérurgie.

- Les superalliages dans l'aéronautique, l'industrie nucléaire et militaire.
- Le stockage de l'hydrogène avec l'alliage $LaNi_5$.

6 **Industries du verre et des céramiques**

Eenviron 1 % des terres rares, dont l'yttrium,le lanthane sont utilisés pour diverses fonctions, notamment :

- La coloration des verres.
- La résistance au brunissement et aux rayons UV.
- L'optique de précision.

7 **Luminophores**

Utilisés dans des substances qui émettent de la lumière lorsqu'elles sont excitées, les luminophores à base de terres rares, comme l'europium, sont utilisés pour :

- Les écrans (téléviseurs, ordinateurs).
- L'éclairage public et domestique (ampoules fluocompactes).
- Les encres spéciales pour la protection des billets de banque (ex. billets en euros).

8 **Lasers**

Les terres rares telles que le néodyme, l'yttrium et l'erbium sont essentielles pour la fabrication de lasers utilisés dans plusieurs domaines :

- La médecine (ophtalmologie, dermatologie).
- La défense (guidage de missiles, communication).
- L'industrie (découpe de matériaux, joaillerie).

9 **Applications dans la défense**

Les terres rares sont essentielles dans plusieurs systèmes de défense, notamment pour :

- Les systèmes de guidage laser de munitions et missiles.
- La détection sous-marine (sonars).
- Les systèmes de communication et radars.
- Les lunettes de vision nocturne.

10 **Applications médicales**

- Le gadolinium est utilisé en imagerie par résonance magnétique (IRM).
- L'isotope yttrium-90 est utilisé dans la radiothérapie pour traiter certains cancers, en particulier ceux du foie et des os.
- Les isotopes radioactifs de certaines terres rares (samarium, erbium, ytterbium, yttrium) sont utilisés dans le traitement de certains cancers.

11 **Énergie nucléaire**

Certaines terres rares comme le samarium, le gadolinium et le dysprosium sont utilisées comme absorbeurs de neutrons dans les barres de contrôle des réacteurs nucléaires [21].

3.5 Répartition mondiale des gisements de terres rares

3.5.1 Gisements majeurs dans le monde

Les principaux gisements de terres rares sont classés en trois types : ignés, sédimentaires et secondaires. Le plus grand gisement mondial se trouve à Bayan Obo, en Chine, qui est une source majeure de terres rares [22].

3.5.2 Régions de concentration

Les ressources mondiales en terres rares sont principalement concentrées dans les complexes de roches carbonatitiques et alcalines. Plus de 550 complexes sont répartis dans des régions spécifiques [22], notamment :

- Les zones de rift d'Afrique de l'Est.
- La péninsule Scandinave-Kola au nord.
- L'est du Canada.
- Le sud du Brésil.

3.5.3 Autres régions notables

Les carbonatites et roches ultramafiques associées sont également présentes dans des régions comme la Tanzanie (Oldoinyo Lengai), la péninsule Scandinave-Kola, et les complexes de Mountain Pass aux États-Unis, qui représentent des ressources significatives.

Ainsi, la répartition des gisements de terres rares est majoritairement concentrée dans les zones de rift et les cratons précambriens, en lien avec des événements tectoniques régionaux [22].



FIGURE 3.2 – Répartition mondiale des gisements de terres rares [4]

3.6 Terres rares en Algérie

L'Algérie possède des gisements de terres rares, notamment dans la région du Hoggar dans le sud du pays. Les principales occurrences sont :

- Le gisement d'Lhouhaouène, dans le terraine de l'In Ouzzal, qui contient des carbonatites et des roches alcalines riches en terres rares.

- Le gisement de Boukais, également dans le Hoggar, qui renferme des minéralisations en terres rares associées à des roches alcalines.

- Plusieurs autres indices minéralisés en terres rares ont été identifiés dans le Hoggar, comme à Tin Zebane et Tin Akof.

- Le gisement de Djebel Onk renferme d'importantes réserves de phosphate, avec une concentration en terres rares comparable à celle des principaux gisements exploités à travers le monde, offrant ainsi un potentiel de production significatif.

  Malgré ces ressources, l'exploitation de ces gisements reste encore à un stade préliminaire, avec des études géologiques en cours pour évaluer leur potentiel. L'Algérie pourrait, à l'avenir, jouer un rôle plus significatif dans le marché mondial des terres rares, qui est crucial pour de nombreuses industries, notamment l'électronique, les énergies renouvelables et l'automobile [23].

3.7 Présence et distribution des terres rares dans le phosphate de Djebel el Onk

3.7.1 Teneurs et concentrations en terres rares dans le minerai

Les phosphates de Djebel Onk en Algérie sont reconnus pour contenir des terres rares (TR), bien que généralement en faibles concentrations. Plusieurs études ont analysé ces teneurs, révélant des variations significatives selon les zones et les couches du gisement.

3.7.1.1 Teneur en terres rares

Les études sur le phosphate de Djebel el Onk révèlent une variabilité significative des teneurs en terres rares (TR), avec une moyenne en oxydes de terres rares (TREO) entre 0,1% et 0,5%, et des pics pouvant atteindre 1%. Cette variation est attribuable à l'hétérogénéité du gisement et aux processus géochimiques qui ont présidé à sa formation. Le gisement est notamment riche en terres rares légères (LREE) comme le cérium, le lanthane, le néodyme et le praséodyme, éléments clés pour diverses applications industrielles [24].

3.7.1.2 Répartition des terres rares

Les études ont également montré que la répartition des terres rares dans le minerai n'est pas homogène :

- Une partie des terres rares est associée à la phase phosphatée (apatite) du minerai [25].
- Une autre partie est concentrée dans l'exogangue (matériaux stériles) du minerai, notamment dans les minéraux argileux et carbonatés [25].
- La répartition des terres rares dépend de la granulométrie du minerai, avec des teneurs plus élevées dans les fractions fines [26].
- Fractionnement LREE/HREE : Un fractionnement significatif entre les terres rares légères (LREE) et les terres rares lourdes (HREE) est observé, avec un rapport LREE/HREE élevé. Cela suggère des processus géochimiques spécifiques lors de la formation du gisement, favorisant l'incorporation des LREE dans la phase phosphatée [24].

3.7.1.3 Implications pour le traitement du minerai

Ces variations de teneur et de répartition des terres rares dans le minerai de phosphate de Djebel el Onk ont des implications importantes pour son traitement et sa valorisation :

- Le procédé de traitement doit être adapté pour récupérer efficacement les terres rares, en plus du phosphate.

- La séparation des différentes fractions granulométriques peut permettre d'enrichir certaines en terres rares.

- Le traitement de l'exogangue, riche en terres rares, peut également être envisagé pour une valorisation complémentaire.

Le minerai de phosphate de Djebel el Onk présente des teneurs et concentrations variables en terres rares, avec des implications importantes pour son traitement et sa valorisation. Une caractérisation détaillée du minerai est nécessaire pour optimiser les procédés d'extraction et de valorisation de ces éléments stratégiques [27].

3.7.2 Répartition spatiale des terres rares au sein du gisement et l'impact environnementale

La répartition spatiale des terres rares (TR) dans le gisement de Djebel el Onk est hétérogène et influencée par divers facteurs géologiques et géochimiques. Cette distribution a des implications importantes sur le plan environnemental, notamment en ce qui concerne l'exploitation minière et la gestion des résidus.

3.7.2.1 Répartition spatiale des terres rares

1 **Variations latérales :**

- **Différences entre les zones du gisement :** Des études, comme celle de Kechiched et al. (2019), ont révélé des variations significatives de la concentration en TR entre différentes zones du gisement de Djebel el Onk. Par exemple, certaines zones peuvent être enrichies en terres rares légères (LREE) comme le cérium (Ce), le lanthane (La) et le néodyme (Nd), ainsi que l'yttrium (Y), tandis que d'autres montrent des concentrations plus élevées en terres rares lourdes (HREE) [24].

- **Influence des faciès sédimentaires :** Ces variations latérales peuvent être attribuées à des changements de faciès sédimentaires lors de la formation du gisement. Les conditions physico-chimiques du milieu de dépôt (pH, Eh, salinité) ont influencé la précipitation et l'accumulation des minéraux phosphatés, et par conséquent, la concentration en terres rares [24].

- **Rôle des failles et des structures tectoniques :** La présence de failles et de structures tectoniques peut également jouer un rôle dans la distribution des terres rares. Ces structures peuvent créer des zones de circulation préférentielle des fluides, favorisant la remobilisation et la concentration des terres rares [24].

2 **Distribution verticale :**

- **Variations selon la profondeur :** La concentration en terres rares peut varier de manière significative en fonction de la profondeur et des couches stratigraphiques.

- **Processus diagénétiques :** Des processus diagénétiques, tels que la compaction, la dissolution et la recristallisation des minéraux, peuvent modifier la distribution initiale des terres rares après le dépôt des sédiments.

- **Enrichissement en terres rares dans certaines couches :** Certaines couches stratigraphiques peuvent présenter un enrichissement en terres rares dû à des conditions de dépôt particulières ou à des processus diagénétiques spécifiques.

3.7.2.2 Impacts environnementaux

- L'exploitation du phosphate de Djebel el Onk génère des rejets miniers (stériles, phosphogypse) qui peuvent contenir des terres rares [28].
- Le stockage et la gestion de ces rejets doivent être réalisés de manière à minimiser les risques de contamination des sols et des eaux [28].
- Les terres rares peuvent être libérées dans l'environnement par la dissolution des minéraux phosphatés, notamment en cas d'acidification des sols ou des eaux [28].
- Certaines terres rares, en particulier à des concentrations élevées, peuvent présenter une toxicité pour les organismes vivants. Il est donc important de surveiller les concentrations en terres rares dans les écosystèmes environnants [28].
- Le phosphate de Djebel el Onk contient des traces d'uranium et de thorium, éléments naturellement radioactifs. L'extraction et le traitement du minerai peuvent entraîner une augmentation de l'exposition aux rayonnements ionisants [28].

3.7.3 Facteurs contrôlant la présence et la distribution des terres rares

Djebel Onk est situé au sud-ouest de Tébessa, à environ 80 km de distance, et à seulement 20 km de la frontière algéro-tunisienne. Le massif se trouve sur la route reliant Tébessa à El-Oued. Ce massif calcaire d'une longueur approximative de 20 km culmine à une altitude de 1198 mètres au niveau de la montagne de Tarfaya. Djebel Onk constitue une frontière géographique naturelle entre les hauts-plateaux du Constantinois et le domaine saharien [29].

3.7.3.1 Minéralogie et Géochimie

1 **Minéralogie :**

- L'apatite, principal minéral phosphaté du gisement, est un phosphate de calcium qui peut accueillir des terres rares dans sa structure cristalline [30].
- terres rares, en particulier les terres rares légères (LREE) comme le La, le Ce et le Nd, peuvent se substituer au calcium (Ca) dans le réseau cristallin de l'apatite grâce à la similarité de leurs rayons ioniques [30].
- La taille des ions terres rares influence leur capacité à se substituer au Ca. Les LREE, ayant des rayons ioniques plus proches de celui du Ca, sont plus facilement incorporées dans l'apatite que les terres rares lourdes (HREE) [30].

- D'autres minéraux accessoires, tels que les argiles, les oxydes de fer et les carbonates, peuvent également contenir des terres rares et contribuer à leur distribution dans le gisement [30].

2 **Géochimie :**

- Les conditions physico-chimiques qui prévalaient lors de la formation du gisement ont joué un rôle important dans la distribution des terres rares [31].

- Le pH et le potentiel d'oxydoréduction du milieu de sédimentation ont influencé la solubilité et la mobilité des terres rares. En général, des conditions réductrices favorisent l'accumulation des terres rares [31].

- La présence de matière organique a favorisé la formation de complexes organométalliques avec les terres rares, influençant leur mobilité et leur distribution [31].

- Les processus diagénétiques, tels que la compaction, la dissolution et la recristallisation des minéraux, ont pu modifier la distribution initiale des terres rares [31].

- La dissolution de l'apatite peut libérer des terres rares dans les fluides interstitiels, tandis que la recristallisation peut les incorporer à nouveau dans les minéraux phosphatés [31].

- Le fractionnement géochimique des terres rares, c'est-à-dire la séparation des LREE et des HREE au cours des processus géologiques, peut expliquer l'enrichissement en LREE observé dans le gisement [31].

3.7.3.2 Géologie et environnement de déposition

La présence et la distribution des terres rares dans le phosphate de Djebel el Onk sont étroitement liées à la géologie et à l'environnement de dépôt du gisement. Formé durant l'Éocène dans un bassin sédimentaire marin peu profond sous un climat tropical à subtropical, le gisement s'est enrichi en terres rares grâce à l'érosion de roches mères continentales et possiblement d'apports volcaniques [32]. L'environnement de dépôt, caractérisé par une faible profondeur d'eau, une circulation restreinte, une forte productivité biologique et des conditions réductrices, a favorisé la précipitation du phosphate et la fixation des terres rares, notamment via la matière organique. Les phosphorites, principales composantes du gisement, se présentent sous diverses formes et sont associées à d'autres sédiments comme des calcaires et des argiles, influençant la distribution finale des terres rares. Des événements géologiques tels que les variations du niveau marin et l'activité tectonique ont également pu jouer un rôle [33].

3.7.4 Processus de diagenèse et de métamorphisme

La diagenèse et la métamorphose peuvent influencer la présence et la distribution des terres rares dans les dépôts de phosphate. Par exemple, l'absorption de terres rares par la bioapatite pendant la diagenèse a été observée [34].

3.8 Aspects économiques et envirommentale de la valorisation des terres rares

3.8.1 Analyse du marché des terres rares et perspectives de demande

Le marché des terres rares connaît une croissance rapide, stimulée par la demande accrue d'aimants permanents à base de néodyme-fer-bore (Nd-Fe-B), qui sont essentiels pour des industries comme les véhicules électriques, les énergies renouvelables (éoliennes), l'électronique et la robotique. Le marché des terres rares est donc très porteur, avec des perspectives de croissance liées aux transitions énergétique et technologique mondiales. Cependant, il reste soumis aux fluctuations de l'offre et aux tensions géopolitiques, particulièrement avec la Chine qui contrôle l'essentiel de l'extraction et du raffinage. Ces facteurs créent des opportunités, mais aussi des défis pour les acteurs cherchant à diversifier les sources et renforcer la sécurité d'approvisionnement en terres rares. [35].

3.8.2 Évolution des prix des ETR lourds et des ETR légers

Une grande disparité existe entre les prix des ETR légers (LREE), très abondants, et les ETR lourds (HREE), réservés à des applications d'intérêt du fait de leur rareté. Ces prix s'échelonnent ainsi du simple au centuple ou davantage selon les éléments.

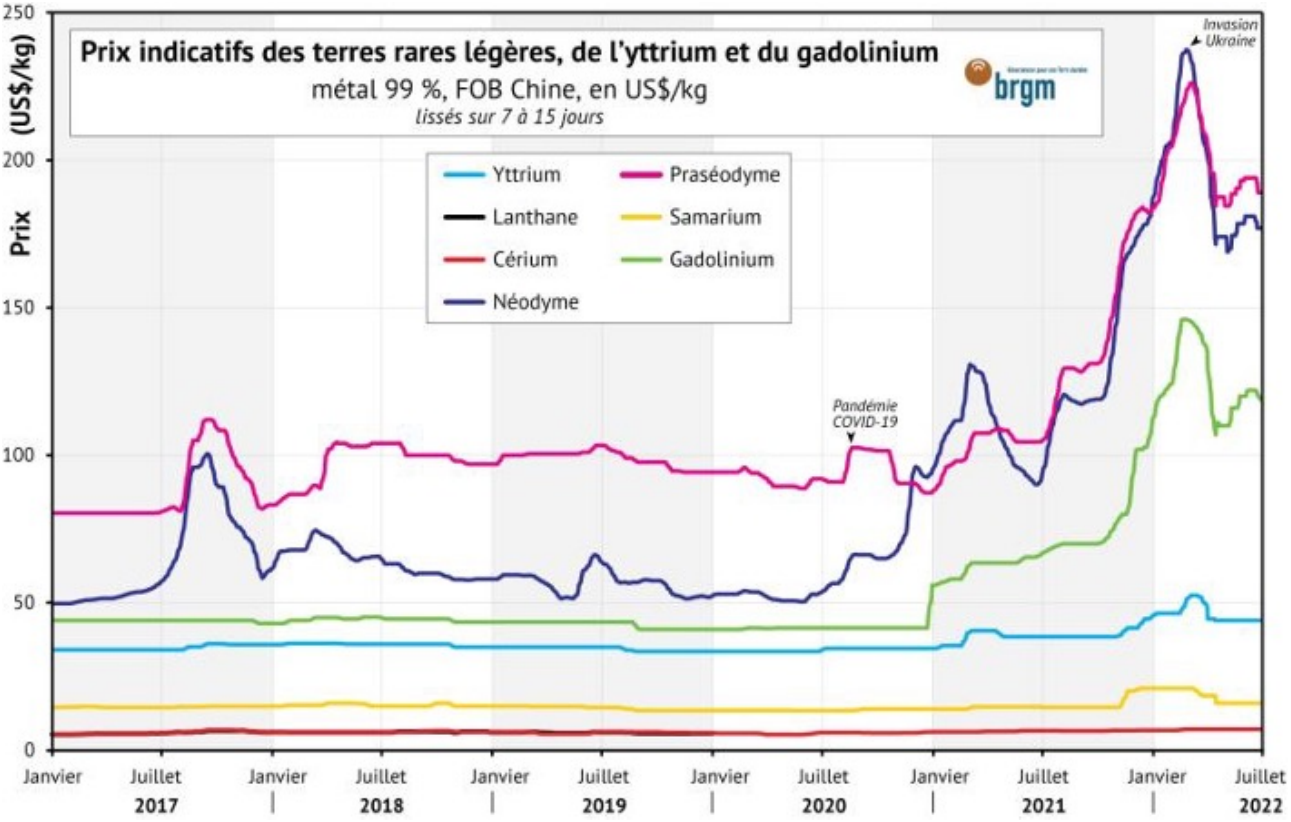


FIGURE 3.3 – Évolution des prix de terres rares légères, de l'yttrium et du gadolinium (Janvier 2017 - Juillet 2022) [5].

Les mouvements de prix des terres rares sont principalement influencés par le marché intérieur chinois, qui domine ce secteur. Les terres rares ne sont pas cotées en bourse, et les prix sont négociés directement entre producteurs et utilisateurs. Chaque élément de terres rares a son propre prix, avec une grande différence entre les terres rares légères, plus abondantes, et les terres rares lourdes, plus rares et destinées à des usages de niche. Par exemple, le lanthane (La) et le cérium (Ce) se vendent autour de 5 USD/kg, tandis que des éléments comme le terbium (Tb) peuvent dépasser 1 000 USD/kg.

En 2020, les prix ont peu fluctué malgré la pandémie de COVID-19, notamment grâce aux importants stocks accumulés en Chine et aux capacités de production sous-utilisées, notamment pour les terres rares lourdes. En revanche, en 2021, les prix ont fortement augmenté.

À l'inverse, au cours de l'année 2021, les prix du lanthane (La) et du cérium (Ce) ont augmenté de 10 %, s'établissant à 6,4 USD/kg en moyenne, tandis que les prix des terres rares utilisés dans les aimants permanents ont explosé. Le prix du terbium (Tb), la plus chère des terres rares, s'est établi à 1 709,5 USD/kg contre 660,8 USD/kg en 2020, soit une hausse de 158 %, tout comme le dysprosium (Dy) (+ 55,7 %) à 527,1 USD/kg. Par ailleurs, le prix de l'yttrium (Y) a également suivi cette tendance, atteignant environ 38,8 USD/kg, en hausse par rapport à 29,5 USD/kg en 2020, soit une augmentation de 31,5 %. Pendant ce temps, le praseodyme (Pr) et le néodyme (Nd) sont passés respectivement de 93,6 USD/kg à 122,9 USD/kg (+ 31,3 %) et de 61,3 USD/kg en 2020 à 120,9 USD/kg en 2021 (+ 97,2 %).

Cette hausse des prix s'explique par la faiblesse des stocks en Chine et par une reprise de la demande mondiale après la pandémie. De plus, de nouvelles régulations en Chine, comme les normes d'efficacité énergétique pour les moteurs électriques, ont augmenté la demande d'aimants Nd-Fe-B, ce qui a contribué à la pression sur les prix [36].

3.8.3 Domination du marché par la Chine

Le marché des terres rares est actuellement largement dominé par la Chine, qui produit environ 60% de la production mondiale, en transforme et raffine environ 80%, et est l'acteur central de la chaîne d'approvisionnement mondiale. Cette position dominante permet à la Chine de dicter les prix internationaux des terres rares, qui sont établis par négociation directe entre producteurs et utilisateurs, sans cotation sur les marchés boursiers [36].

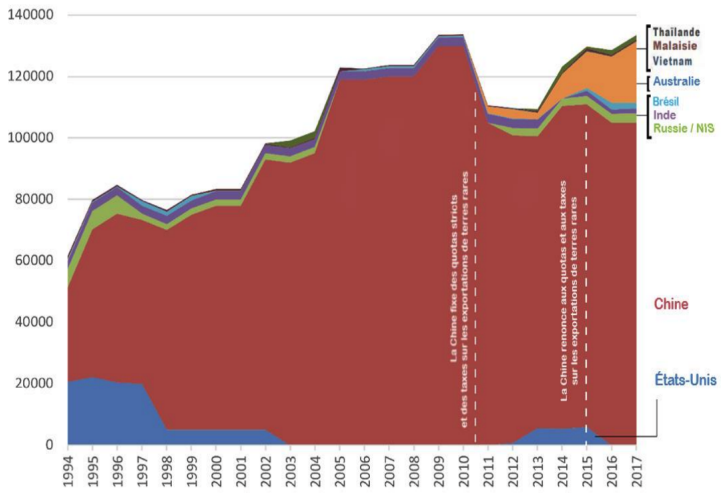


FIGURE 3.4 – Évolution de la production mondiale de terres rares par pays (1994-2017) [6].

La figure 3.4 montre la production minière mondiale de terres rares en tonnes de 1994 à 2017, avec une répartition par pays. La production est largement dominée par la Chine, représentée en rouge, qui voit une augmentation significative à partir de 2000, atteignant un pic en 2010 avant de se stabiliser. Les États-Unis, représentés en bleu, ont cessé leur production en 2002. D'autres pays, tels que l'Australie, la Russie, l'Inde, le Brésil, le Vietnam, la Malaisie et la Thaïlande, montrent une production croissante bien que minoritaire, avec des initiatives visant à diversifier l'approvisionnement mondial en terres rares. Des annotations sur le graphique indiquent des événements clés, comme l'imposition et la levée de quotas stricts et de taxes par la Chine sur les exportations de terres rares en 2010 et 2015, ce qui a eu un impact significatif sur les prix mondiaux des terres rares et a incité d'autres pays à augmenter leur production. Cette domination de la Chine pose des défis économiques et stratégiques pour les industries de haute technologie, les énergies renouvelables et les équipements militaires, dépendants de ces éléments critiques. Les fluctuations de production et les politiques commerciales chinoises influencent directement l'approvisionnement global et les marchés des terres rares, soulignant l'importance de cette répartition géographique pour les dynamiques géopolitiques et économiques globales.

3.8.3.1 Risques de pénurie et de dépendance

Bien que les ressources mondiales en terres rares ne soient pas encore épuisées, la dépendance des économies occidentales vis-à-vis des importations chinoises (80% des importations US, 98% des importations UE) soulève des inquiétudes quant aux risques de restrictions d'approvisionnement ou d'arrêts de production. Cela pousse de nombreux pays à rechercher des sources d'approvisionnement alternatives et à développer leur propre capacité de production et de transformation [35].

3.8.4 Considérations économiques et sociales liées à la valorisation des terres rares

La valorisation des terres rares soulève de nombreux défis économiques et sociaux qui nécessitent une approche responsable et durable. Cela passe par une diversification de l'approvisionnement, une meilleure réglementation, des technologies plus propres et une implication des communautés locales. Le recyclage et la substitution sont aussi des pistes prometteuses pour réduire les impacts négatifs à long terme.

3.8.4.1 Considérations économiques

- La demande en terres rares devrait augmenter drastiquement dans les prochaines décennies, notamment pour certains éléments clés comme le néodyme, le praséodyme et le dysprosium utilisés dans les technologies vertes [37].

- La production pourrait augmenter de 10 à 15% par an pendant une décennie, risquant de créer des déséquilibres entre offre et demande pour certains éléments [38].

- La Chine contrôle environ 80% de la production mondiale de terres rares raffinées, ce qui soulève des risques géopolitiques et de sécurité nationale pour les pays dépendants [39].

- Les coûts de production sont élevés en raison de la complexité de l'extraction et du raffinage,

mais aussi des mesures environnementales à mettre en place [39].

3.8.4.2 Considérations sociales

- L'exploitation minière des terres rares a causé de graves problèmes environnementaux, sanitaires et sociaux dans certaines régions, notamment en Chine [40].
- Les populations locales sont exposées à des radiations et pollutions diverses, avec des risques sanitaires importants.
- Le manque de réglementation et de contrôle des impacts sociaux et environnementaux est problématique dans de nombreux pays [41].

3.8.5 Impacts environnementaux potentiels de l'exploitation des terres rares

L'exploitation minière des terres rares a de nombreux impacts environnementaux potentiellement importants, notamment sur la qualité de l'air et de l'eau, la végétation et les sols. Des mesures de précaution et de réhabilitation des sites sont essentielles pour limiter ces impacts. Le recyclage des déchets contenant des terres rares est aussi une piste prometteuse pour réduire la pression sur les ressources naturelles [42].

3.8.5.1 Pollution de l'air et de l'eau

L'extraction et le raffinage des matériaux sont des activités industrielles qui entraînent des rejets significatifs de substances toxiques, telles que des métaux lourds, de l'acide sulfurique et de l'uranium. Ces processus polluent l'air, notamment à travers des poussières contenant des éléments radioactifs et des métaux lourds.

Par ailleurs, des accidents, comme celui de 1998 à la mine de Mountain Pass en Californie, ont révélé le risque de déversements d'eaux usées radioactives dans l'environnement. En outre, les eaux usées, souvent stockées dans des bassins artificiels, peuvent s'infiltrer dans la nature, exacerbant la contamination des sols et des nappes phréatiques [43].

3.8.5.2 Destruction de la végétation et dégradation des sols

- Destruction du couvert végétal et décapage de la couche de terre végétale sur les sites d'extraction, empêchant toute végétation de repousser après abandon.
- Déchets d'excavation importants, de 1300 à 1600 m^3 par tonne d'oxydes de terres rares produite, pouvant être entraînés par les pluies et polluer les terres agricoles et les ressources en eau.
- Implantation des mines sur des terres agricoles, qui deviennent impropres à l'agriculture une fois abandonnées [44].

3.8.5.3 Radioactivité

- Radioactivité mesurée jusqu'à 32 fois supérieure à la normale dans les villages près de la mine de Baotou en Mongolie intérieure, contre 14 fois à Tchernobyl [45].

- Risque de contamination des populations locales vivant à proximité des mines [46].

3.8.5.4 Impacts à long terme

- Destruction sévère de la végétation naturelle et dégradation importante des sols et de la qualité des eaux sur les sites d'extraction abandonnés [44].

- Coûts élevés pour mettre en place les processus permettant de réduire les impacts néfastes de l'exploitation [47].

Conclusion

Les ETR sont des composants essentiels pour les industries modernes, en particulier dans les secteurs nécessitant des matériaux aux performances exceptionnelles. La diversité de leurs propriétés permet une large gamme d'applications, des dispositifs électroniques aux énergies vertes, faisant des ETR des ressources clés pour l'innovation technologique et la transition énergétique mondiale. L'analyse de la distribution mondiale des gisements montre un déséquilibre géographique qui accentue l'importance stratégique de ces éléments.

Chapitre 4

Technique de caractérisation et d'extraction des ETR

Chapitre 4

Technique de caractérisation et d'extraction des ETR

Introduction

Les éléments des terres rares (ETR) occupent une place stratégique dans de nombreux secteurs industriels grâce à leurs propriétés exceptionnelles, notamment dans les technologies de pointe comme l'électronique, les énergies renouvelables et l'aéronautique. Leur extraction requiert des méthodes avancées de caractérisation et de séparation, essentielles pour optimiser la récupération dans des matrices complexes, comme celles des gisements de phosphates.

Les techniques de caractérisation, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la fluorescence X (EDX) et la diffraction des rayons X (DRX), sont utilisées pour analyser la composition chimique et minéralogique des ETR, permettant ainsi une meilleure compréhension de leur répartition dans les gisements. En outre, des méthodes de séparation physique et chimique, telles que la flottation et la lixiviation, sont employées pour isoler efficacement les ETR des autres composants minéraux. Ces procédés permettent non seulement d'améliorer la rentabilité de l'exploitation des terres rares, mais aussi de valoriser pleinement les ressources minérales contenues dans les phosphates, ouvrant la voie à des applications industrielles variées.

4.1 Méthodes de caractérisation

4.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) se base sur l'émission par un canon d'un fin faisceau d'électrons sur un échantillon donné. Ce faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. L'interaction entre les électrons et l'échantillon cible induit la création d'électrons secondaires de plus faible énergie. Un signal électrique est obtenu après amplification et détection. Ce phénomène est produit en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux enregistrés permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. Il est à noter que la préparation des échantillons est assez contraignante. Les échantillons doivent être complètement déshydratés pour ensuite subir un traitement pour les rendent conducteurs (fixation des tissus, nettoyage) [48].

Conditions opératoires :

Les échantillons d'abord être soigneusement séchés afin d'éliminer toute humidité, ce qui pourrait altérer les résultats. Une fois secs, il est monté sur un porte-échantillon métallique, en étant fixé à l'aide d'un ruban adhésif. Pour assurer la conductivité de l'échantillon, une fine couche métallique, généralement composée d'or ou de carbone, est déposée à l'aide d'un métalliseur. Lors de l'analyse, une tension d'accélération de 5 à 15 kV est appliquée, sous un vide contrôlé variant de 10^{-4} à 10^{-6} Pa. Les électrons secondaires ou rétrodiffusés générés lors de l'interaction avec l'échantillon permettent d'obtenir une image détaillée de la topographie de sa surface. Enfin, une analyse par spectroscopie EDS peut être effectuée pour déterminer la composition élémentaire du matériau, fournissant des informations sur sa structure chimique.

Les analyses par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ont été effectuées à l'aide du **MEB de table JCM-7000 de 4e génération** de la marque **JEOL**, **propriété du laboratoire de recherche du département de génie minier à "l'École Nationale Polytechnique d'Alger"**.

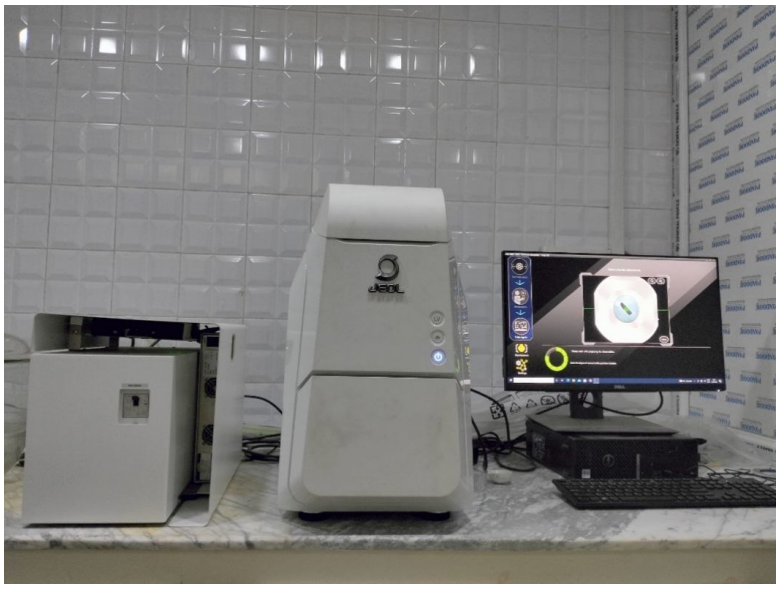


FIGURE 4.1 – Microscope électronique à balayage (MEB)

4.1.2 Fluorescence des rayons X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une méthode fiable pour l'analyse des éléments traces au niveau du mg/g, bien que relativement insensible aux terres rares . Elle se divise en deux techniques : la spectrométrie de fluorescence X à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF) et la spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (ED-XRF). Ces méthodes sont rapides, précises et peu coûteuses, mais offrent une sensibilité limitée, nécessitant souvent des procédures de séparation pour une détection précise des ETR. Le XRF est largement utilisé pour l'analyse des ETR dans les matériaux géologiques, environnementaux et dans l'industrie des terres rares, notamment pour le contrôle des procédés et des études d'exploration géochimique. De plus, les appareils portables ED-XRF sont utilisés sur le terrain pour quantifier les ETR .

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) repose sur l'excitation des atomes présents dans un échantillon par des rayons X. Lorsque ces atomes sont exposés à ce rayonnement, ils éjectent des électrons de leurs couches internes. Les atomes, en revenant à un état stable, émettent

alors des rayons X secondaires ou fluorescents caractéristiques de chaque élément chimique. Ces rayons sont ensuite détectés et analysés pour identifier et quantifier les éléments présents dans l'échantillon. Cette technique est particulièrement efficace pour analyser des échantillons solides sans préparation complexe et pour obtenir des résultats rapides, dans des gammes de concentration avoisinant le ppm, avec des résultats précis et surtout reproductibles [49].

Dans notre étude, nous avons utilisé le spectromètre de fluorescence **X Shimadzu EDX-8100**, **propriété du laboratoire de recherche du département de génie minier à "l'École Nationale Polytechnique d'Alger"**.

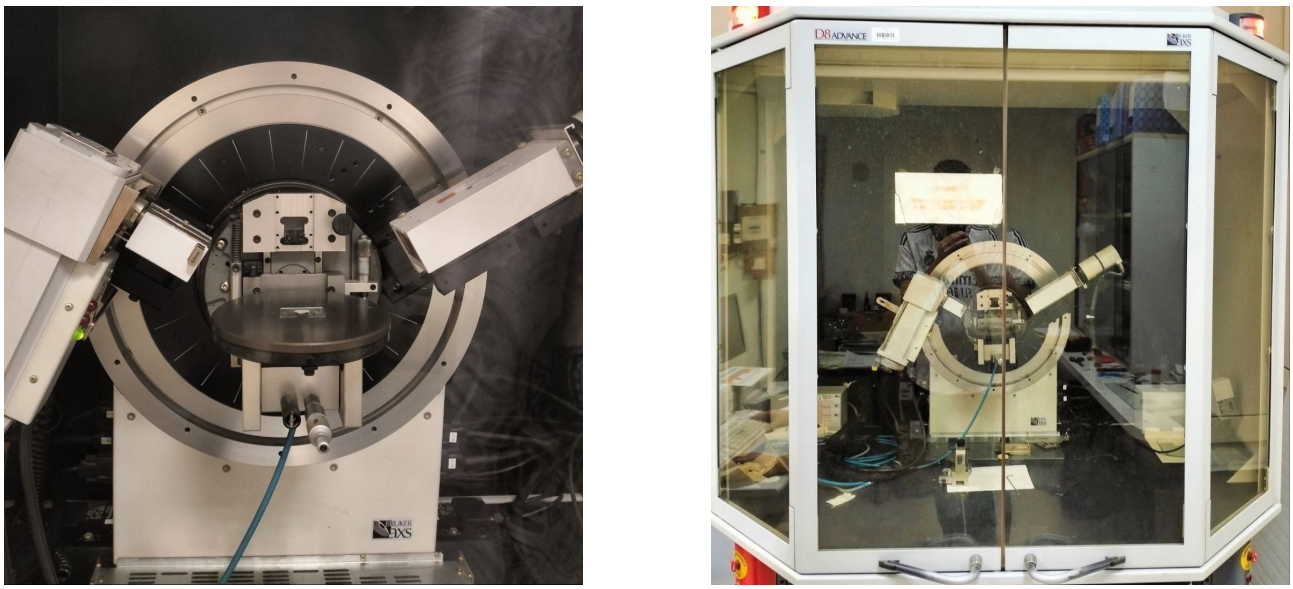


FIGURE 4.2 – Spectromètre de fluorescence X (XRF)

4.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction des rayons X ($0.1< \lambda < 10$nm) consiste à appliquer un rayonnement sur un échantillon argileux orienté ou non orienté. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a alors une absorption d'une partie de l'énergie engendrant une excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques en état de phases vont générer un faisceau cohérent détectable. La loi de Bragg conditionne l'état des radiations en phase [48].

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de rayons X de la marque **Bruker** 1ere génération, propriété du **Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA)**.



(a) (b)

FIGURE 4.3 – Diffractomètre des rayons X (DRX)

4.1.4 Spectroscopie ICP

L'ICP-OES et l'ICP-MS sont deux techniques analytiques essentielles pour la détermination des éléments dans divers matériaux, notamment les terres rares . L'ICP-OES permet de mesurer jusqu'à 60 éléments simultanément avec une grande sensibilité, bien que l'analyse des terres rares nécessite souvent des étapes de séparation pour éviter les interférences spectrales. L'ICP-MS, quant à elle, s'est imposée comme une méthode plus sensible et précise, capable d'analyser les éléments traces avec des limites de détection extrêmement basses et une capacité de mesure isotopique. Différentes variantes de l'ICP-MS, telles que le HR-ICP-MS et le MC-ICP-MS, offrent une meilleure résolution des interférences et permettent la mesure précise des rapports isotopiques. Ces deux techniques sont aujourd'hui incontournables pour l'analyse des terres rares et d'autres éléments dans les matériaux géologiques, avec des applications étendues dans les laboratoires modernes [49].

Dans notre étude, nous avons utilisé le spectromètre d'émission optique à plasma induit **(ICP-OES)** de la marque **Analytik Jena**, propriété du **laboratoire de recherche du département de génie minier à "l'École Nationale Polytechnique d'Alger"**.



(a) (b)

FIGURE 4.4 – ICP-OES

4.2 Techniques d'extraction des éléments de terres rares à partir du phosphate

4.2.1 Techniques de séparation physique des élements de terres rares

4.2.1.1 Séparation magnétique des éléments de terres rares

La séparation magnétique consiste à utiliser des aimants pour séparer les minéraux en fonction de leurs propriétés magnétiques. Certains éléments de terres rares (ETR) sont plus sensibles aux champs magnétiques que d'autres. Cette technique permet de séparer les ETR magnétiques des autres minéraux qui ne le sont pas ou qui sont faiblement magnétiques.

4.2.1.2 Séparation gravimétrique des éléments de terres rares

La séparation gravimétrique repose sur la différence de poids entre les minéraux. Comme les terres rares sont plus denses que la plupart des autres minéraux, elles peuvent être séparées par gravité. Les minéraux plus lourds descendent plus rapidement ou sont plus facilement récupérés par des équipements utilisant cette méthode, comme des tables à secousses ou des spirales.

4.2.1.3 Séparation électrostatique des éléments de terres rares

La séparation électrostatique exploite la différence de conductivité électrique entre les minéraux. En soumettant les particules à un champ électrique, cert aines deviennent chargées et peuvent être attirées ou repoussées par des électrodes. Cette méthode est utile pour séparer les ETR qui se comportent différemment en termes de conductivité par rapport à d'autres minéraux [50].

4.2.2 Méthode d'extraction physico-chimique

4.2.2.1 La flottation

Le principe de flottation repose sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. En ajoutant un réactif approprié dans l'eau contenant les particules solides, on peut modifier ces propriétés pour favoriser la sélectivité. Lorsqu'on injecte de l'air sous forme de petites bulles, les particules hydrophobes sont captées par ces bulles d'air grâce à leur affinité naturelle pour les surfaces non polaires de l'air. En conséquence, ces particules hydrophobes remontent à la surface tandis que les particules hydrophiles restent en suspension dans la pulpe [49].

Réactifs de la flottation

Le rôle des réactifs de flottation est de diriger le changement de l'énergie superficielle des interfaces, dans le but de modifier les indices de flottabilité des minéraux à séparer et de maintenir la quantité et les dimensions des bulles d'air, ainsi que leur rigidité dans la pulpe. Les réactifs de flottation peuvent être d'origine organique ou inorganique. La classification actuelle des réactifs est basée sur leurs rôles, avec les groupes suivants :

1 **Collecteurs**

Les minéraux ayant les surfaces non polaires ou faiblement polaires possèdent la flottabilité naturelle ; Le nombre de ces minéraux est limité, c'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser les collecteurs pour augmenter l'hydrophobie de la surface des minéraux. La molécule du collecteur doit comprendre d'un coté une partie non polaire pour assurer l'hydrophobie de la surface et de l'autre coté, une partie polaire pour se fixer sur a surface des minéraux. En qualité de collecteur, on utilise des combinaisons hétéropolaires. La partie polaire de la molécule du collecteur caractérise la possibilité du collecteur de se fixer sur la surface polaire des minéraux. La partie non polaire de la molécule du collecteur caractérise l'hydrophobie de la couche formée. La classification des collecteurs est basée sur la possibilité des collecteurs de s'ionise dans l'eau et sur la nature chimique des groupes fonctionnels.

D'après leur possibilité de s'ioniser dans l'eau, les collecteurs se divisent en deux groupes :

- **Les collecteurs Ionogènes :** La constante d'ionisation est supérieure à celle d'ionisation de l'eau.

- **Les collecteurs non Ionogènes :** La constante d'ionisation est inférieure à celle d'ionisation de l'eau.

2 **Déprimants**

Les déprimants sont des réactifs essentiels dans le processus de flottation, car ils jouent un rôle crucial en empêchant certains minéraux de flotter. Ils agissent en modifiant la surface des minéraux ciblés pour les rendre hydrophiles, c'est-à-dire qu'ils favorisent leur affinité avec l'eau plutôt qu'avec les bulles d'air. En rendant ces minéraux hydrophiles, les déprimants empêchent leur adhésion aux bulles et, par conséquent, leur séparation de la pulpe. Cette fonctionnalité est particulièrement importante dans les systèmes où plusieurs minéraux sont présents, permettant ainsi une séparation sélective et efficace des

minéraux d'intérêt tout en minimisant la récupération de ceux qui ne sont pas souhaités.

3 **Moussants**

Les moussants dans la flottation contribuent à la dispersion de l'air dans la cellule de flottation, permettant la formation de bulles d'air stables qui transportent les particules minéralisées vers la surface. Ils agissent en réduisant la dimension moyenne des bulles d'air et en ralentissant leur ascension, tout en augmentant la solidité de la mousse. Leur rôle est essentiel pour empêcher la coagulation des bulles d'air, ce qui aide à maintenir une séparation efficace des phases gaz-liquide, favorisant ainsi l'extraction des minéraux hydrophobes.

4 **Activants**

Les activants dans la flottation favorisent une meilleure fixation des collecteurs sur les surfaces minérales à activer. Leur action repose sur deux mécanismes principaux : la formation d'une combinaison superficielle qui rend la surface du minéral plus réactive à la flottation, et la dissolution de la couche hydrophile déprimante qui empêche la flottation. En activant ces surfaces, les minéraux deviennent plus aptes à flotter et se fixer sur les bulles d'air.

5 **Régulateurs du milieu**

Les régulateurs du milieu en flottation modifient la composition ionique de la pulpe, influençant indirectement la flottabilité des minéraux. Ils régulent le pH pour créer des conditions favorables aux interactions entre les réactifs (collecteurs, activants, déprimants) et les minéraux.

Un pH optimal est crucial pour l'efficacité des réactions de flottation.

Par exemple, l'hydroxyde de sodium (NaOH) est utilisé pour augmenter l'alcalinité de la pulpe, tandis que l'acide sulfurique (H_2SO_4) favorise un milieu acide. Ces régulateurs éliminent également les ions indésirables qui pourraient nuire à la flottation.

4.2.3 Méthodes d'extractions chimique

4.2.3.1 Procédés de lixiviation

La lixiviation des terres rares est un procédé hydrométallurgique utilisé pour extraire ces éléments précieux de leurs minerais. Ce processus implique l'utilisation de solutions acides, telles que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, pour dissoudre les terres rares contenues dans le minerai. La solution de lixiviation obtenue contient les terres rares dissoutes et peut être séparée de la phase solide résiduelle. Le liquide qui en résulte est appelé lixiviat.

Pour améliorer l'efficacité de la lixiviation, il est possible d'incorporer des agents oxydants ou réducteurs qui favorisent la dissolution des terres rares et réduisent la solubilité des impuretés. Une fois la lixiviation terminée, les terres rares peuvent être récupérées de la solution par des techniques de séparation telles que la précipitation ou l'extraction par solvant [51].

L'utilisation de l'acide nitrique (HNO_3) dans la lixiviation des terres rares (ETR) présentes dans les phosphates permet de dissoudre efficacement ces éléments. L'acide nitrique attaque

le minerai de phosphate, libérant les terres rares sous forme dissoute. Ce procédé est rapide et efficace, tout en limitant la dissolution d'impuretés. Les avantages de l'acide nitrique incluent une extraction sélective des ETR, une production réduite de sous-produits solides et une manipulation plus simple que d'autres acides [52].

4.2.3.2 Précipitation des terres rares

La précipitation des terres rares est l'une des étapes finales dans le traitement complet de ces éléments (ETR), et le choix de l'agent de précipitation est l'élément déterminant pour cette opération. L'agent utilisé influence directement le rendement de la précipitation en termes de quantité récupérée et de pureté. Pour les Lanthanides, la précipitation fractionnée sous forme d'oxalates, de bromates, de double sulfate et d'hydroxydes est largement étudiée, et différents ordres de précipitations sélectives peuvent être mis en évidence.

La précipitation des terres rares par acide oxalique est une méthode couramment utilisée pour séparer et purifier ces éléments en solution. L'acide oxalique forme des complexes très stables à cause des valeurs élevées des constantes de stabilité. Lors de cette procédure, l'acide oxalique réagit avec les ions de terres rares présents dans le lixiviat pour former des oxalates insolubles, qui se précipitent et peuvent être récupérés par filtration. Après la précipitation, il est fréquent de procéder à une calcination à des températures élevées pour obtenir des oxydes de terres rares. En ajustant les conditions, telles que le pH et la concentration d'acide oxalique, il est également possible d'optimiser le rendement de la précipitation et d'améliorer la récupération des terres rares souhaitées [53].

Conclusion

Les techniques de caractérisation et d'extraction des terres rares permettent de valoriser ces éléments stratégiques en suivant des procédés de plus en plus performants. Les outils analytiques comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la fluorescence des rayons X (XRF) et la diffraction des rayons X (DRX) jouent un rôle crucial dans l'identification précise des minéraux contenant des terres rares, fournissant des informations détaillées sur leur structure et composition. Ces techniques, combinées aux méthodes de séparation physique (flottation, séparation magnétique) et chimique (lixiviation, précipitation), permettent d'éxtraire les terres rares avec une grande précision et d'optimiser leur récupération dans des matrices complexes. Ces avancées techniques permettent de caractériser et d'extraire les terres rares de manière ciblée et efficace, sans oublier les contraintes liées aux matrices complexes des gisements. Grâce à une meilleure précision dans l'analyse et la récupération de ces éléments, il est possible de maximiser leur potentiel d'utilisation tout en réduisant l'impact des procédés sur l'environnement.

Chapitre 5

Analyse et méthodologies d'extraction des ETR dans les Phosphates de Djebel el Onk

Chapitre 5

Analyse et méthodologies d'extraction des ETR dans les Phosphates de Djebel el Onk

Introduction

Dans ce chapitre, les échantillons de phosphate (R.Deb, RT2, P15 et TV) de Djebel el Onk sont caractérisés par DRX pour la structure cristalline, EDX pour la composition chimique, et MEB pour observer la morphologie et les liaisons des ETR. Suite à cette caractérisation, l'échantillon sélectionné subit les différentes étapes d'extraction : flottation, lixiviation, précipitation et calcination, en utilisant des réactifs et équipements adaptés.

Ce chapitre vise à optimiser le processus pour un rendement maximal en ETR, essentiel pour la valorisation de cette ressource.

5.1 Techniques expérimentales de préparation

5.1.1 Principales ressources des échantillons de terres rares

Pour les besoins de notre projet une compagne d'échantillonnage a eu lieu durant le mois de février 2024. Les points d'échantillonnage ont été sélectionnés, tenant compte du flowsheet utilisé pour le traitement de la production des phosphates, voir la figure 5.1 ci-dessous.

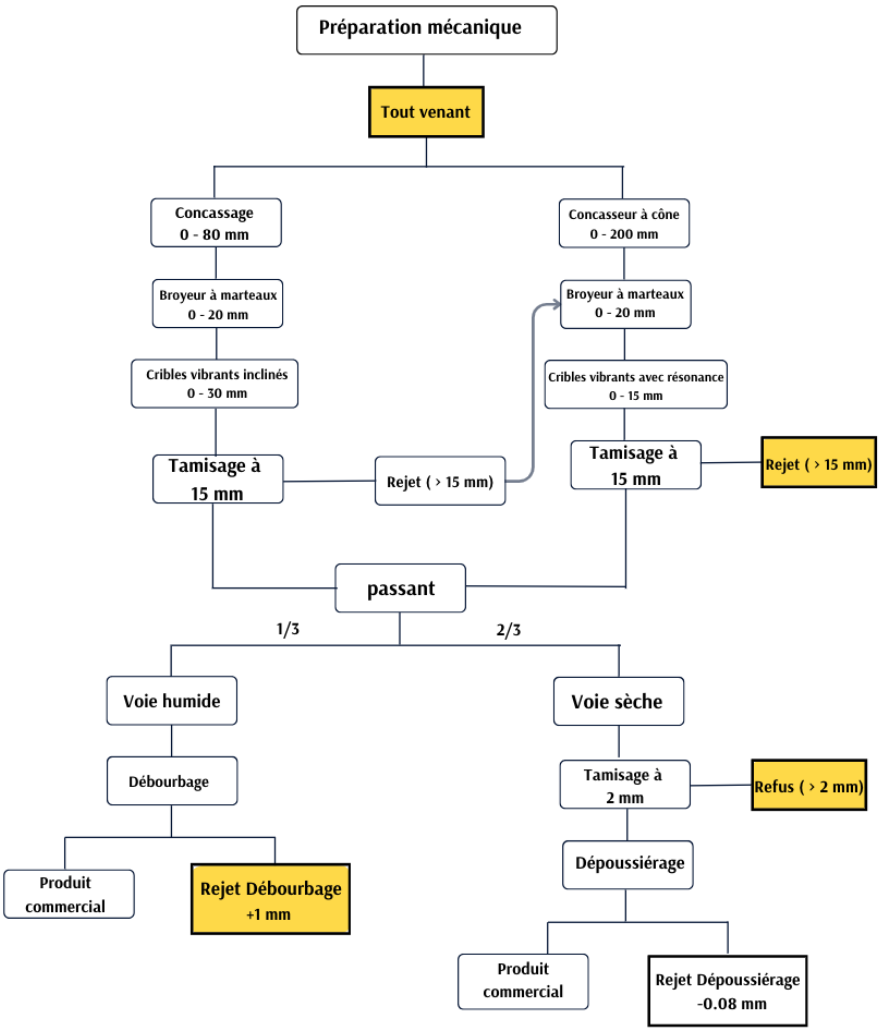


FIGURE 5.1 – Flowsheet du la chaine de traitement des phosphates de Djebel el Onk et les points de prélèvement des échantillons (en jaune) pour les besoins des terres rares.

C'est ainsi que nous nous sommes proposés de mettre en évidence puis d'extraire les terres rares à partir des échantillons suivants :

- Tout venant de la mine de phosphate de Djebel Onk (phosphate noir)
- Rejets de la chaine d'enrichissement des phosphates de Djebel Onk (R.Deb, RT2, P15).

5.1.2 Choix d'échantillon

Une quantité représentative pour chaque point a été prélevée. Après une préparation mécanique au niveau du laboratoire de Minéralurgie du département de Génie Minier, nous avons procéder à un échantillonnage par rifflage (figure 5.2a), suivi d'un échantillonnage automatique (figure 5.2b), nous permettant d'avoir un échantillon représentatif pour les besoins des différentes caractérisations Ces échantillons ont été analysés par ;

- EDX pour déterminer la concentration des élements de terres rares pour chaque échantillon.

Les techniques d'extraction des ETR sont après appliquer à l'échantillon le plus riche en ETR



(a) échantillonneur "rifflage"



(b) échantillonneur automatique

FIGURE 5.2 – Équipements d'échantillonnage : rifflage et échantillonnage automatique

Les notations de différents échantillons issus du l'usine traitement de phosphate de Djebel Onk sont données dans le tableau 5.1

TABLE 5.1 – Nomenclature des échantillons produits par la société SOMIPHOS

Abréviation	L'échantillon
RT2	**Refus du crible de +2 mm (la Voie Sèche)**
R.Deb	**Refus débourbage +1mm (Voie humide)**
TV	**Tout venant de Djebel el Onk (Alimentation de l'usine) TV30mm**
P15	**Rejet du crible plus 15mm**

5.2 Caractérisation des échantillons du minerai de phosphate

Dans cette étude, trois techniques de caractérisation sont faite :

- La fluorescence des rayons X (EDX) pour identifier et quantifier les éléments de terres rares en pourcentage des éléments et teneurs en oxydes pour toutes les échantillons.

- La microscopie éléctronique à balayage pour observer la morphologie des particules, identifier la distribution des phases minérales contenant des ETR ;

- La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure cristalline et la morphologie pour l'échantillon RT2 ;

5.2.1 La fluorescence X (EDX)

La composition élémentaire et oxydée des échantillons (RT2, R.Deb, TV, P15) préalablement broyés à une granulométrie inférieure à 80 µm a été caractérisée par la fluorescence X (EDX)à l'aide du système d'analyse "Détaillé" et "Détaille oxydes" pour les éléments et les oxydes respectivement.

Les deux tableaux récapitilatifs (tableau 5.2 et le tableau 5.3) montrent les proportions massiques ainsi que les teneurs chimiques en oxydes des éléments des quatre échantillons.

Il est à noter que les analyses ont été réalisées en conditions atmosphériques, sans évacuation préalable de l'air, selon la méthode de quantification par fluorescence de plasma (quantification-FP) adaptée aux éléments et aux oxydes, respectivement.

TABLE 5.2 – Composition élémentaire massique des échantillons analysés par fluorescence X (EDX)

	Pourcentage en masse (%)			
Elements	**R.Deb**	**RT2**	**P15**	**TV**
Ca	77.799	77.188	77.443	76.465
P	7.503	8.153	9.894	11.583
Si	6.402	6.397	4.230	4.457
Al	2.319	1.878	1.747	1.681
S	1.979	2.363	2.751	2.585
Fe	1.836	1.825	2.028	1.375
Sr	0.837	0.878	0.811	0.830
K	0.71	0.634	0.577	0.440
Cr	0.179	0.192	0.157	0.130
Ti	0.164	0.152	0.132	0.113
Y	**0.093**	**0.109**	**0.083**	**0.109**
Zn	0.083	0.118	0.068	0.095
Cu	0.044	0.046	0.047	0.033
Se	0.038	0.041	0.015	0.083
Cd	0.008	0.016	0.007	0.012
Th	0.004	0.004	0.003	0.004
Pb	0.003	0.003	–	0.006
Mn	–	–	0.010	–
Br	–	0.002	–	–

TABLE 5.3 – Composition en oxydes des échantillons analysés par fluorescence X (EDX)

	Teneurs en oxydes (%)			
oxydes	**R.Deb**	**RT2**	**P15**	**TV**
CaO	68.931	68.741	73.753	71.553
P2O5	7.937	7.516	8.451	11.219
SiO2	7.395	6.929	3.892	4.023
SrO	5.527	5.882	6.142	6.089
Fe2O3	3.657	3.661	2.752	1.803
SO3	2.85	3.087	3.066	2.259
Al2O3	0.921	0.766	–	0.665
K2O	0.872	0.835	0.518	0.416
Y2O3	**0.768**	**0.897**	**0.801**	**0.938**
CdO	–	0.517	–	–
SeO2	0.288	0.295	0.072	0.486
ZnO	0.268	0.309	0.181	0.249
Cr2O3	0.254	0.260	0.154	0.130
TiO2	0.187	0.184	0.116	0.090
CuO	0.121	0.095	0.102	0.082
PbO	–	0.025	–	–

5.2.1.1 Interprétation des résultats

L'analyse des tableaux révèle que le calcium **(Ca)** est l'élément dominant dans tous les échantillons, avec des pourcentages massiques variant légèrement : **77.799 %** dans **R.Deb**, **77.188 %** dans **RT2**, **77.443 %** dans **P15**, et **76.465 %** dans **TV**. Cette abondance en calcium est également reflétée dans les oxydes, où l'oxyde de calcium **(CaO)** constitue **68.931 %** dans **R.Deb**, **68.741 %** dans **RT2**, **73.753 %** dans **P15**, et **71.553 %** dans **TV**, confirmant une teneur particulièrement élevée en calcium dans ces échantillons, notamment dans **P15** et **TV**, qui sont riches en phases phosphatées à base de calcium.

Pour ce qui est des terres rares, l'yttrium **(Y)** est le seul élément détecté et sa présence est significative dans **RT2** et **TV** avec **0.109 %**, tandis que **R.Deb** en contient **0.093 %** et **P15 0.083 %**. En termes d'oxydes, le **Y2O3** montre une tendance similaire : **0.768 %** dans **R.Deb**, **0.897 %** dans RT2, **0.801 %** dans **P15**, et **0.938 %** dans **TV**.

Cela montre que les échantillons **TV** et **RT2** sont plus riches en ETR nottament le Y, faisant de **RT2** un échantillon de choix dans le cadre de notre étude pour les techniques d'extraction des ETR.

5.2.2 La microscopie éléctronique à balayage (MEB)

5.2.2.1 Morphologie

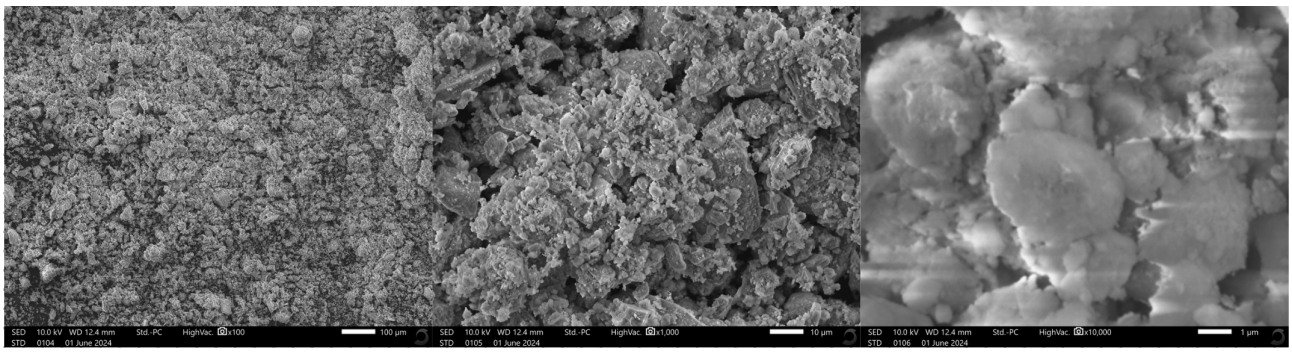
Ces images présentent des micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) de différents produits phosphatés, à savoir **le rejet de RT2**, **le rejet de débourbage**, **le tout-venant**, et **le Rejet du crible plus 15mm**, tous broyés à une granulométrie inférieure à 80 microns,et les analyses ont été réalisées sous vide. Les images ont été obtenues avec une tension d'accélération de 15 kV et un signal de détection SED (détecteur d'électrons secondaires), permettant d'observer la morphologie des particules.

La première série d'images, prise à un grossissement de **100 x**, montre la structure générale de chaque matériau, révélant des surfaces rugueuses et une organisation granulaire, sans détails fins, mais suggérant une répartition hétérogène des particules.

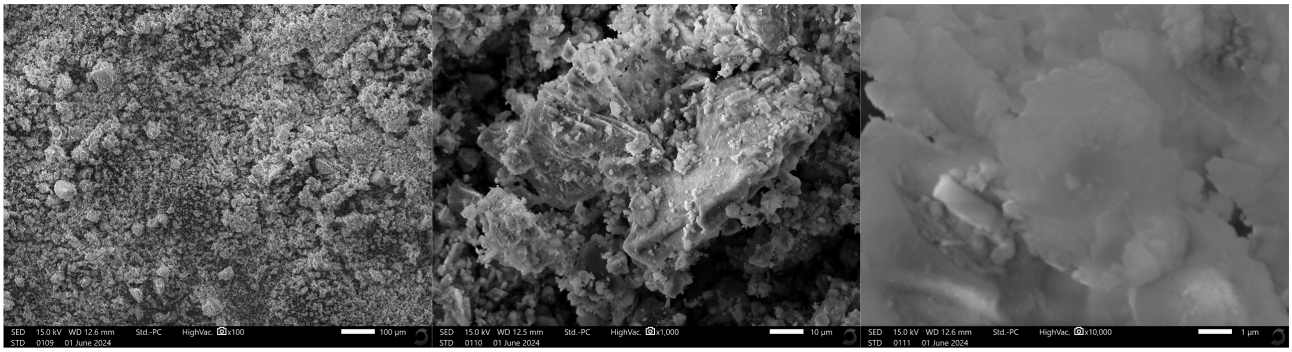
À **1,000 x**, on distingue les particules individuelles des différents produits, révélant des textures irrégulières et potentiellement cristallines, avec des surfaces angulaires ou arrondies, caractéristiques des matériaux broyés.

Enfin, les micrographies à**10,000 x** montrent les détails morphologiques les plus fins et révèlent des différences dans la structure interne des particules, avec certaines présentant des formes plus arrondies et d'autres plus angulaires, ce qui pourrait refléter des variations dans la composition minéralogique.

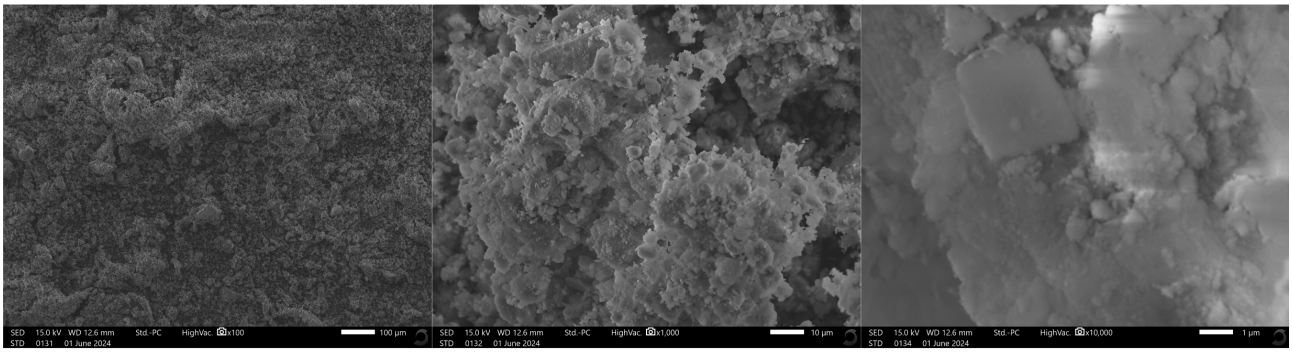
Ces observations permettent ainsi de comparer les propriétés morphologiques de chaque produit phosphaté.



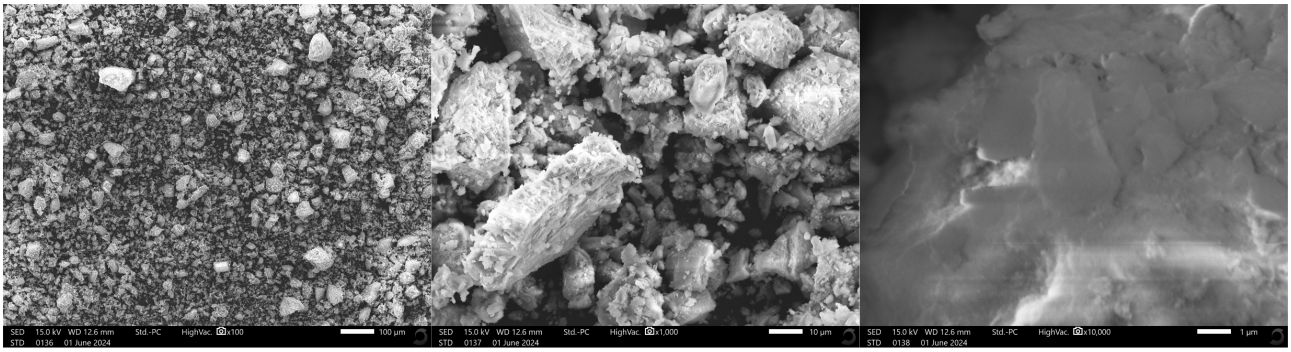
(a) Morphologie et structure de l'échantillon RT2



(b) Morphologie et structure du rejet de débourbage



(c) Morphologie et structure du tout-venant



(d) Morphologie et structure du rejet du crible +15 mm

FIGURE 5.3 – Morphologies et structure des échantillons de phosphate

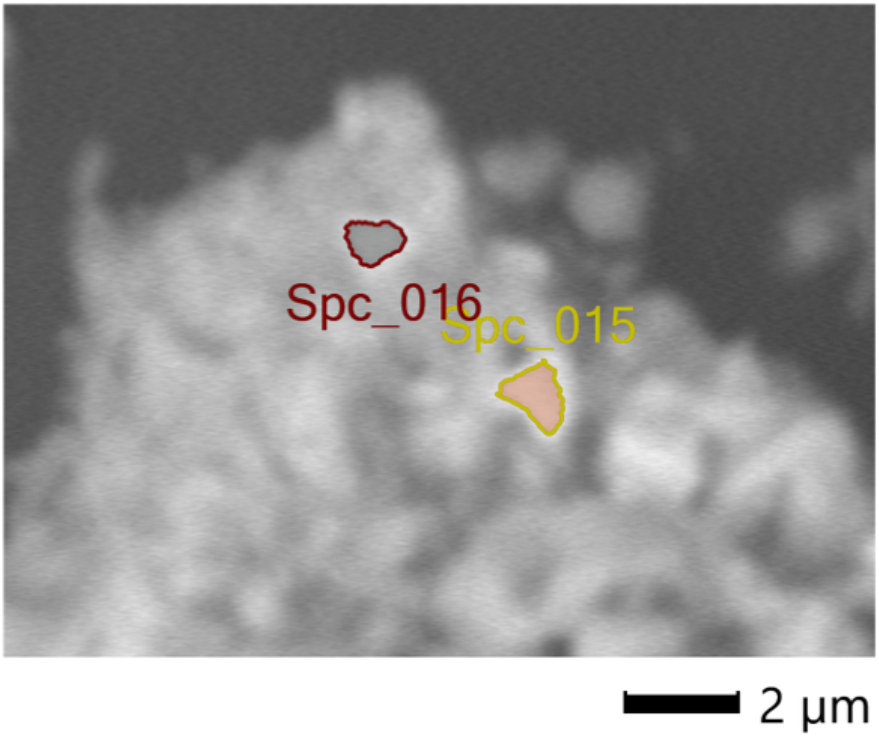
5.2.2.2 Identification et détermination des éléments associés aux ETR dans l'échantillon RT2

Étant donné que RT2 s'est révélé un échantillon de référence pour nos travaux sur les techniques d'extraction des terres rares, les analyses des éléments associés aux ETR ont été principalement

réalisées sur l'échantillon RT2

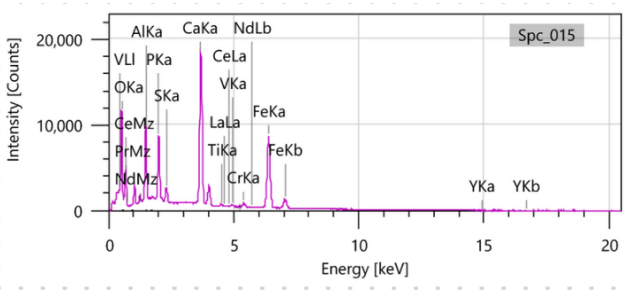
Cette analyse a été réalisée par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) à l'aide d'un détecteur BED-S ("Backscattered electron detector - Solid-state" en anglais) (détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteurs), reconnu pour sa sensibilité élevée et sa précision surtout pour les éléments légères.

Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : tension d'accélération de 15 kV, distance de travail de 12,6 mm, un grossissement de 14000 fois et durée d'analyse de 60 secondes. Ces paramètres ont été choisis afin d'identifier les éléments chimiques liés aux ETR.



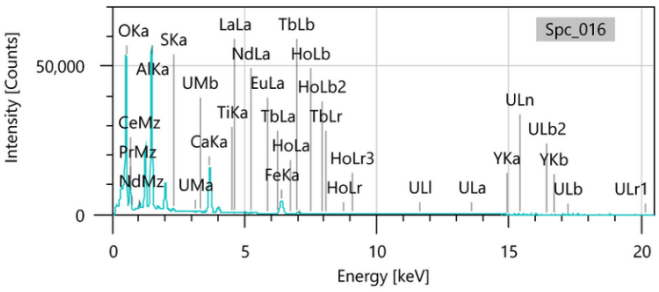
(a) Zones analysés par EDS (Spc-015 et Spc-016)

Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	19.09±0.20	37.09±0.39
F	K	4.35±0.10	7.13±0.16
Na	K	2.49±0.07	3.37±0.09
Mg	K	0.70±0.03	0.89±0.04
Al	K	5.41±0.07	6.23±0.08
P	K	5.54±0.07	5.56±0.07
S	K	1.28±0.03	1.24±0.03
Ca	K	20.80±0.15	16.14±0.12
Ti	K	0.54±0.03	0.35±0.02
V	K	0.45±0.04	0.27±0.02
Cr	K	1.08±0.05	0.64±0.03
Fe	K	37.46±0.36	20.86±0.20
Y	L	0.34±0.04	0.12±0.01
La	L	0.14±0.04	0.03±0.01
Ce	L	0.17±0.05	0.04±0.01
Pr	L	0.05±0.04	0.01±0.01
Nd	L	0.12±0.05	0.03±0.01
Total		100.00	100.00
Spc_015			Fitting ratio 0.0138



(b) Tableau et pics d'analyse quantitative des éléments chimiques par EDS de la zone (Spc-015)

Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	38.49±0.19	54.36±0.26
F	K	7.13±0.10	8.49±0.12
Na	K	1.09±0.03	1.07±0.03
Mg	K	7.04±0.06	6.54±0.06
Al	K	18.42±0.10	15.42±0.08
P	K	4.04±0.05	2.95±0.03
S	K	0.30±0.01	0.21±0.01
Ca	K	10.63±0.08	5.99±0.05
Ti	K	0.19±0.02	0.09±0.01
Fe	K	11.58±0.15	4.68±0.06
Y	L	0.35±0.03	0.09±0.01
La	L	0.06±0.02	0.01±0.00
Ce	L	nd	nd
Pr	L	nd	nd
Nd	L	0.06±0.02	0.01±0.00
Eu	L	0.06±0.03	0.01±0.00
Tb	L	0.14±0.05	0.02±0.01
Ho	L	0.23±0.04	0.03±0.01
U	M	0.19±0.06	0.02±0.01
Total		100.00	100.00
Spc_016			Fitting ratio 0.0217



(c) Tableau et pics d'analyse quantitative des éléments chimiques par EDS de la zone (Spc-016)

FIGURE 5.4 – Analyses par EDS des éléments associés aux ETR dans l'échantillon RT2

Interpretation des analyses EDS

Le temps mort enrégistré est de 9% 15%, taux de comptage de 19 934 coups par second (cps), 36289 cps respectivement pour scp15 et spc 16 (zones choisis pour l'analyse EDS). Ces différences peuvent être attribuées à une composition élémentaire différente des particules étudiés.

L'analyse EDS du spectre **Spc15** révèle une composition élémentaire complexe, dominée par des éléments majeurs tels que le silicium et le calcium. De manière significative, la présence de terres rares (Y, La, Ce, Pr, Nd) est confirmée par des pics caractéristiques. Les résultats suggèrent des liaisons préférentielles entre les terres rares et le fer ainsi que le calcium, tandis que les liaisons avec l'aluminium et le phosphore semblent moins prononcées.

Quant au spectre **Spc16**, il présente un profil légèrement différent. Les ETR y sont principalement associées à l'aluminium, au calcium et au fer, avec des liaisons plus faibles avec le fluor et le phosphore. Il est à noter l'absence de cérium et de praséodyme dans ce spectre, compensée par la détection d'autres terres rares comme l'europium, le terbium et l'holmium, ainsi que la présence d'uranium.

5.2.3 La Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diffractogramme (Figure 5.5) du résidu de minerai de phosphate RT2 a été déterminé par la DRX.

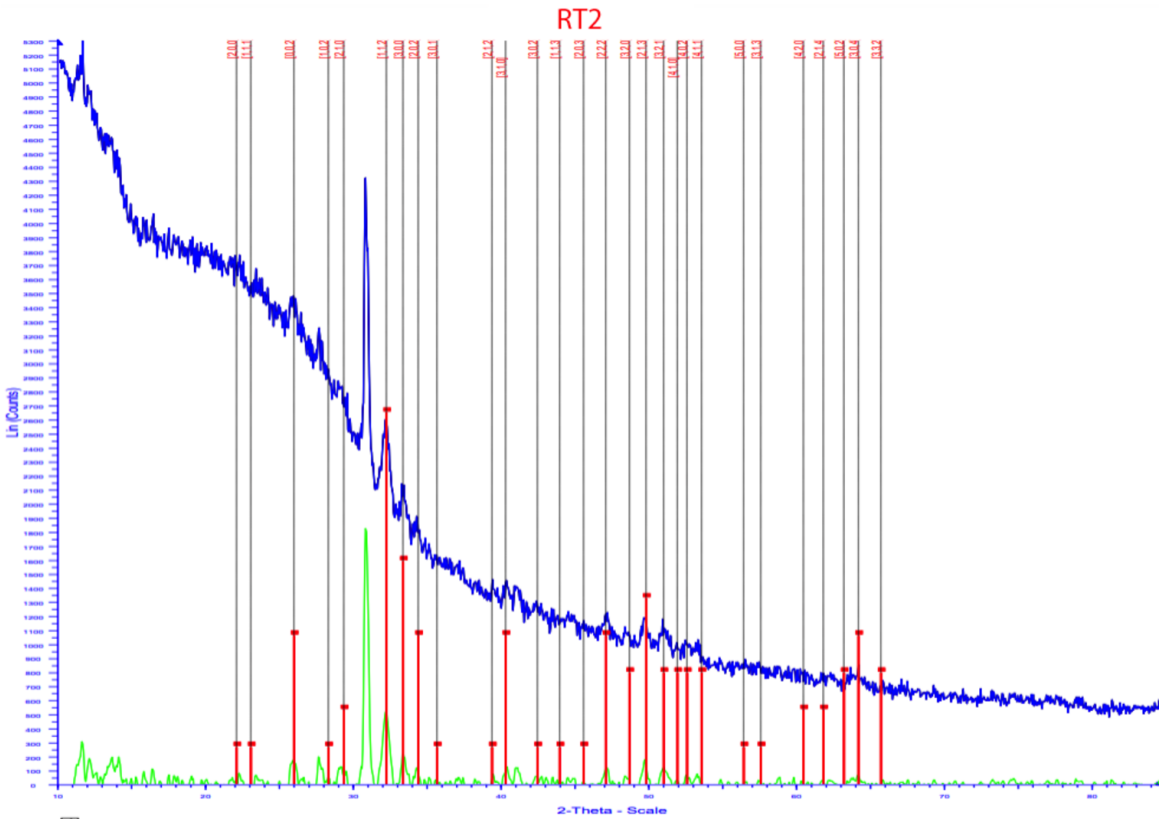


FIGURE 5.5 – Diffractogramme de l'échantillon RT2

Les analyses DRX permis d'identifier la carbonate-fluorapatite comme phase cristalline majoritaire du résidu de minerai de phosphate (RT2) ainsi que sa formule chimique.

La formule chimique de l'échantillon RT2 est :

$(CaF).Ca_4(PO_4)_3$/ $CaF_2.3Ca_3(PO_4)_2$
Fluorapatite / Phosphate de fluorure de calcium

5.3 Étapes expérimentales de préparation et d'extraction des ETR

L'échantillon D.Rep a été sélectionné pour les processus d'extraction des ETR en raison de sa teneur élevée en ETR.

5.3.1 Préparation de l'échantillon

L'échantillon a été placé dans une étuve à 105^0 C pendant 24 heures afin d'obtenir un produit sec.

Ensuite, il a été broyé pendant 15 minutes à l'aide d'un pulvérisateur (Figure 5.6a, Fritsch Pulverisette MV46) préalablement nettoyé avec de la silice pour éviter toute contamination.

Le matériau broyé a été soumis à une classification granulométrique dans une tamiseuse (Figure 5.6b, Retsch GmbH Haan AS200) équipée d'un tamis de 80 µm. Le tamisage a duré 5 minutes, avec une fréquence de vibration constante de 100.

L'échantillon préparé, dont la granulométrie est inférieure à 80 microns, a été utilisé pour l'ensemble des processus d'extraction des ETR.

Ces étapes de préparation permet d'augmenter la surface de contact entre l'échantillon RT2 et les réactifs chimiques.



(a) Pulvérisete



(b) tamiseuse

FIGURE 5.6 – Équipements de préparation mécanique

5.3.2 Extraction physico-chimique (la flottation)

Une cellule de flottation(figure 5.7) a été utilisée pour le processus de la flottation.

Une masse de 500 g a été utilisée pour chaque essais, cinq essais ont été menés, avec différentes doses de réactifs (voir le tableau 5.4) comprenant le régulateur de milieu (carbonate de sodium ,(Sigma-Aldrich,allmagne)), le déprimant (silicate de sodium), l'activant (nitrate de plomb) et le collecteur (acide oléique (89-90)%, (Biochem Chemopharma)) ajoutés dans cet ordre après l'ajout de minerai à un intervalle de 5 minutes, comme indiqué dans le schéma de l'expérience (Figure 5.8).

Une masse de 500g a été utilisée pour chaque essai.

La pulpe a été préparée dans une sellule de 2000 cm^3 d'eau et agitée à 1500 tr/min. Le pH initial de la pulpe a été noté puis ajusté à pH = 8 à l'aide de carbonate de sodium avant l'ajout d'autres réactifs chimique selon le shéma dessus (Figure 5.8).

Après l'ajout du collecteur, un temps de 5 minutes a été respecté pour assurer un bon mélange avant de procéder à la collecte du concentré. Un débit d'air de la machine de flottation a ensuite été introduit pour créer les bulles d'air nécessaires à la récupération du concentré.

Les concentrés ont été collectés manuellement sur une période de flottation de 2 minutes, jusqu'à ce que la pulpe devienne transparente. Le concentré a ensuite été séché dans une étuve à 105^0C, pour une durée de 24 à 48 heures, jusqu'à séchage complet [54] [55].



FIGURE 5.7 – cellule de flottation

TABLE 5.4 – Les doses des réactifs utilisés lors de chaque essais

Essai	Collecteur (g/T)	Déprimant (g/T)	Activant (g/T)
01	600	0	1000
02	800	0	1000
03	1000	0	1000
04	2000	0	1000
05	2000	200	1000

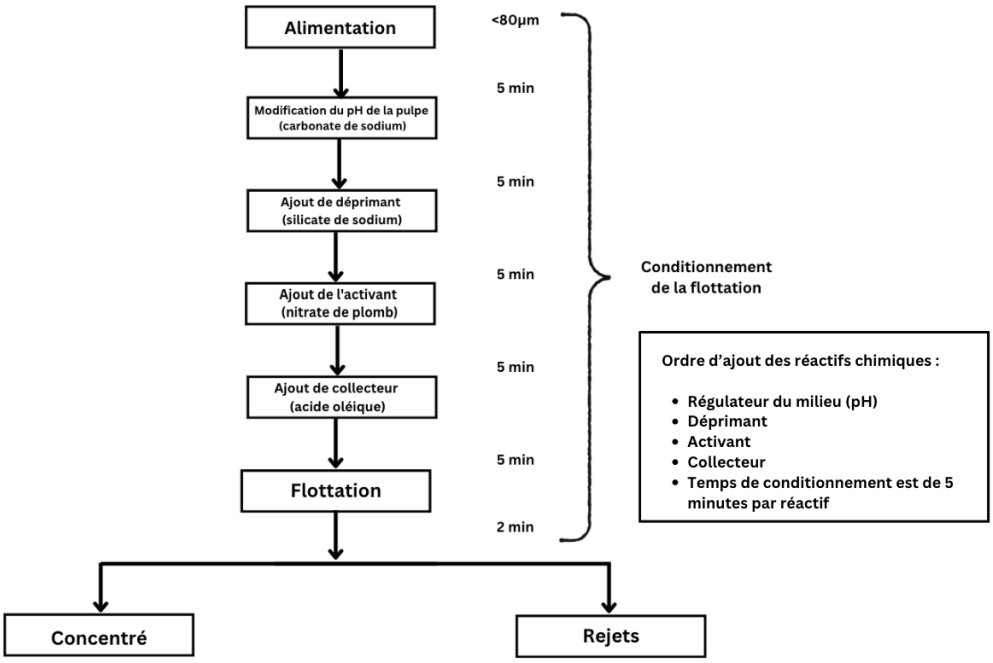


FIGURE 5.8 – schéma du processus de la flottation

5.3.3 Extraction des ETR par procédé chimique

5.3.3.1 Processus de traitement de l'échantillon RT2

Cette image (Figure 5.9) illustre un schéma détaillé du processus de traitement chimique du **RT2**, comprenant des étapes de lixiviation, filtration, précipitation, rinçage, séchage et calcination pour obtenir un produit fini (OTR).

Les différentes étapes montrent la méthodologie rigoureuse pour l'extraction des ETR, en utilisant des solutions chimiques spécifiques et des conditions de traitement contrôlées.

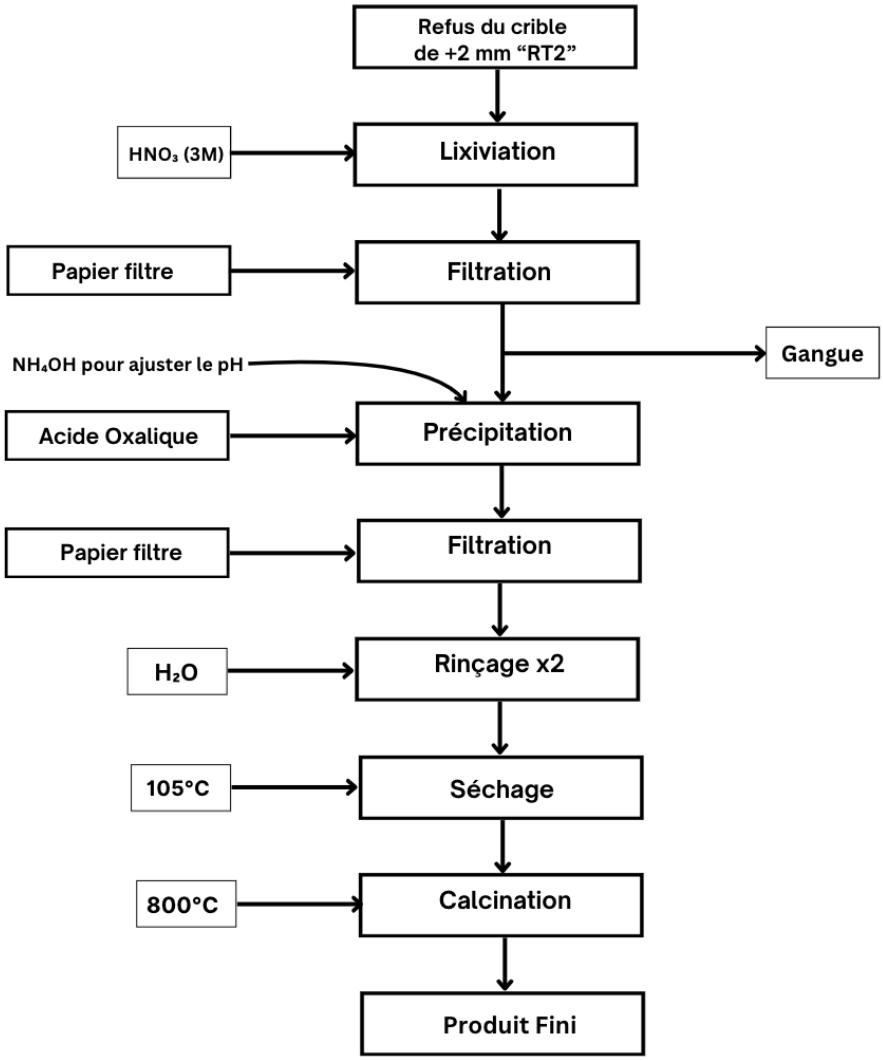


FIGURE 5.9 – Schéma détaillé du processus de traitement chimique de l'échantillon RT2

5.3.3.2 Lixiviation à l'acide nitrique (HNO_3)

Deux béchers de 1000 mL d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) à 3 M sont préparés. Le minerai préparé précidament est placé dans un bécher, puis la solution d'acide nitrique est ajoutée selon un rapport liquide/solide (L/S) de 10 :1.
Le mélange est chauffé à 85^0 C et maintenu pendant 4 heures sous agitation à 400 tr/min (Figure 5.10) pour assurer un contact optimal entre le solide et la solution [56].

Réactions de lixiviation

La réaction attendue entre la fluorapatite présente dans l'échantillon et l'acide nitrique peut être représentée par l'équation suivante :

1 **Dissolution de la fluorapatite :**

$$Ca_{10}(PO4)_6F_2 + 20HNO_3 \rightarrow 10Ca(NO3)_2 + 6H_3PO_4 + 2HF$$

2 **Libération des ETR :**

Les ETR présentent dans la structure minérale sont libérées lors de cette réaction et se dissolvent dans la solution sous forme d'ions ETR^{3+} :

$$ETR_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2ETR(NO_3)_3 + 3H_2O$$



FIGURE 5.10 – Processus de lixiviation

5.3.3.3 Filtration et séparation des phases

Après la lixiviation, le mélange est laissé refroidir à température ambiante, puis filtré pour séparer le filtrat contenant les ions des terres rares du résidu solide (Figure 5.11).

Le filtrat a une teinte jaune clair, indiquant la présence possible de certains métaux ainsi que des terres rares dissous.

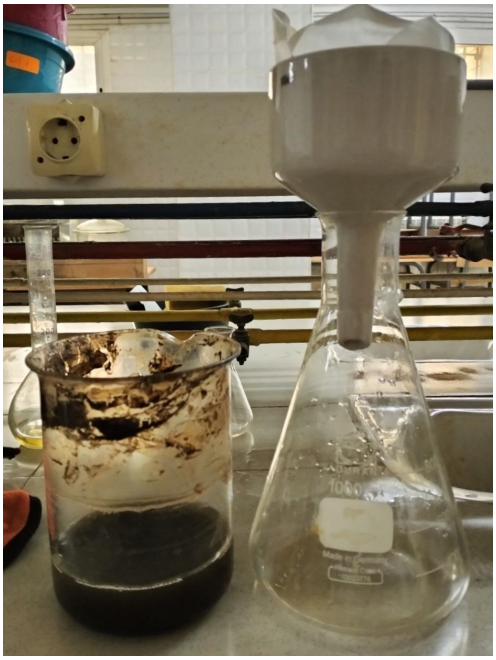


FIGURE 5.11 – Filtration

5.3.3.4 Précipitation des ETR par acide oxalique

Dans cette étape, les deux filtrats de lixiviation ont été soumis à une réaction avec l'acide oxalique, avec une seule différence au niveau du pH :

le pH a été maintenu à 2.5 pour la première réaction et à 2 pour la deuxième réaction.

Les filtrats, contenant les ions ETR^{3+}, ont été placés individuellement dans des béchers pour le processus de précipitation.

L'agitation a été maintenue à 250 tr/min pendant une heure à température ambiante, avant l'ajout d'acide oxalique (0,2 M), avec un rapport molaire ETR/acide oxalique de 1 :2 (Figure 5.12).

Au cours de la réaction, une solution d'hydroxyde d'ammonium a été utilisée pour ajuster le pH, dans le but d'optimiser la précipitation des ETR sous forme d'oxalates, tout en minimisant la précipitation des impuretés [57] [58].

Réaction de précipitation

$$2ETR^{3+} + 3{C_2O_4}^{2-} \rightarrow ETR_2(C_2O_4)_3 \downarrow$$

Les ions ETR^{3+} réagissent avec les ions oxalate ${C_2O_4}^{2-}$, formant un précipité d'oxalates de terres rares insolubles (Figure 5.13).

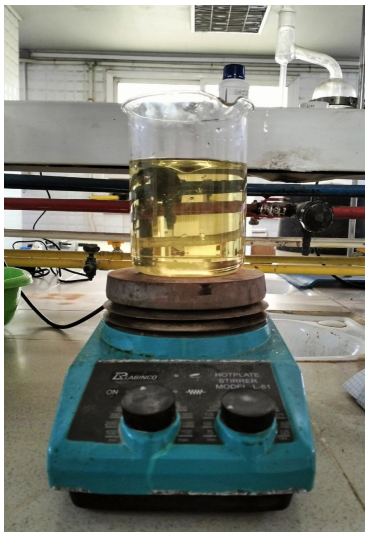


FIGURE 5.12 – Réaction de précipitation des ions de terres rares avec l'acide oxalique



FIGURE 5.13 – Précipité d'acide oxalique

5.3.3.5 Séparation et nettoyage du précipité

Après la précipitation, les deux mélange sont laissés refroidir à température ambiante. Une filtration est effectuée pour récupérer les précipités solide.

Chaque précipité est lavé trois fois à l'eau déminéralisée chaude (60^0C) pour éliminer les im-

puretés et les réactifs résiduels.



FIGURE 5.14 – filtration du précipité solide avec papaier filtre

5.3.3.6 Séchage et calcination

Après le lavage, les deux précipité sont séchés dans une étuve à 105^0C jusqu'à ce qu'ils soient complètement sec. Ensuite, Un broyage à main effectué, suivi d'une calcination à 800^0C pour décomposer les oxalates de terres rares en oxydes de terres rares, libérant du CO_2.

Réaction de calcination

$$ETR_2(C_2O_4)_3 \xrightarrow{800°C} 2ETR_2O_3 + 3CO_2 + 3CO$$

La calcination permet de transformer les oxalates en oxydes de terres rares (OTR), le produit final de ce processus.



FIGURE 5.15 – Four

Conclusion

Dans ce chapitre, une caractérisation détaillée de quatre échantillons de phosphate a été réalisée afin de sélectionner le plus adapté à l'extraction des terres rares. La diffraction des rayons X a permis d'identifier la fluoroapatite comme phase minérale dominante dans l'échantillon RT2, tandis que la fluorescence X a quantifié les teneurs en terres rares et en éléments majeurs. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse par dispersion d'énergie (EDS) a révélé une morphologie granulaire des échantillons broyés et une distribution hétérogène des terres rares au sein de la matrice de fluoroapatite. Les essais d'extraction ont porté sur l'optimisation des conditions opératoires de flottation, en faisant varier notamment la dose de collecteur. La lixiviation a été effectuée à l'aide d'acide nitrique (HNO_3) afin de solubiliser les terres rares. La précipitation a été réalisée par addition d'acide oxalique pour former des oxalates de terres rares puis ces oxalates ont été calcinés pour obtenir les oxydes de terres rares correspondants. Les résultats obtenus seront détaillés dans le chapitre suivant.

Chapitre 6

Résultats et discussion

Chapitre 6

Résultats et discussion

Introduction

Afin d'étudier l'évolution morphologique et la composition chimique des échantillons soumis à différents traitements, nous avons réalisé des analyses MEB sous haut vide (15 kV, SED). Les images acquises à différents grossissements ont permis de comparer la morphologie de la matière première (RT2) à celle des produits finaux. L'analyse en mode BED-S a été utilisée pour l'identification et détermination des éléments associés aux ETR au sein des échantillons. Des analyses EDS ponctuelles ont été effectuées sur les zones présentant des intensités de signal élevées pour les ETR afin de confirmer leur nature et de déterminer leur composition chimique exacte. Cette approche combinée a permis de corréler la morphologie, la composition chimique locale et la distribution des phases minérales porteuses d'ETR

Par ailleurs, afin d'évaluer l'efficacité des méthodes d'extraction des éléments des terres rares (ETR), la composition chimique des échantillons après chaque phase de traitement a été analysée par spectrométrie de fluorescence X (EDX) en utilisant les modes "Détaillé" pour la composition élémentaire et "Détaille oxydes" pour les teneurs en oxydes. Ces mesures ont été effectuées dans des conditions ambiantes, sans évacuation d'air.

Avant chaque analyse, les échantillons ont été soumis à un prétraitement comprenant un séchage, un broyage à une granulométrie inférieure à 80 µm et un échantillonnage représentatif afin d'assurer la fiabilité des résultats.

Les résultats, exprimés en teneurs massiques et teneurs en oxydes, ont permis de suivre l'évolution de la concentration en ETR au cours des différentes étapes de traitement.

Afin d'étudier l'évolution morphologique et la composition chimique des échantillons soumis à différents traitements, nous avons mis en œuvre une approche analytique combinant microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie de fluorescence X (EDX).

Cette approche combinée a permis de corréler la morphologie, la composition chimique locale et la distribution des phases minérales porteuses d'ETR, offrant ainsi une compréhension approfondie des mécanismes mis en jeu lors des traitements.

6.1 Flottation avec l'acide oléique (Na-OL)

le tableau 6.1 represente le taux de récupération des ETR dans le concentré de la flottation.

Le taux de récupération en pourcentage en masse des ETR a été calculé selon la loi suivante :

$$\text{Récupération}(\%) = \frac{C \times c}{F \times f} \times 100\%$$

où :

- R(%) est le pourcentage de récupération des ETR ;
- C est la masse du concentré (en g) ;
- c est la teneur en ETR dans le concentré (en %) ;
- F est la masse de l'alimentation (en g) ;
- f est la teneur en ETR dans l'alimentation (en %).

TABLE 6.1 – Taux de récupération des éléments des terres rares(ETR)

Essai	**F(g)**	**C(g)**	**f(%)**	**c(%)**	**R(%)**
1	**500**	45	0.109	0.035	2.88
2	**500**	74	0.109	0.041	5.55
3	**500**	94	0.109	0.068	11.72
4	**500**	172	0.109	0.071	22.40
5	**500**	140	0.109	0.065	16.69

6.1.1 Interpretation de tableau

Les résultats de cette étude montrent que la récupération des éléments de terres rares (ETR) par flottation reste faible, malgré l'utilisation de quantités importantes de collecteur. La teneur initiale en ETR de l'alimentation (0,109 %) n'a même pas été atteinte dans les concentrés. La faible récupération peut être attribuée à la taille ultra-fine des particules d'ETR, rendant difficile leur récupération par flottation. En outre, les analyses de la teneur en ETR dans chaque concentré ont été réalisées par EDX, tandis que l'imagerie MEB n'a pu être effectuée en raison des faibles concentrations en ETR.

Bien que la masse du concentré et le taux de récupération augmentent légèrement avec l'augmentation de la dose de collecteur, les pourcentages globaux de récupération des ETR demeurent faibles. Les essais 4 et 5, effectués dans des conditions identiques, montrent les taux de récupération les plus élevés (22,40 % et 16,69 % respectivement). Cependant, l'ajout de silicate de sodium comme déprimant dans l'essai 5 a entraîné une diminution significative de la récupération des ETR par rapport à l'essai 4, réalisé sans ce réactif.

En conclusion, la flottation avec de l'acide oléique n'a pas permis d'atteindre des résultats significatifs en termes de récupération des ETR, même avec des doses élevées de collecteur. Il est nécessaire d'explorer des collecteurs alternatifs ou des conditions de flottation différentes pour optimiser la récupération des ETR.

6.2 Lixiviation avec l'acide nitrique HNO_3

les analyses quantitatives par EDX du précipité liquide du lixiviation ont été pas faite à cause de la bouteille d'hélium n'a pas été installer avec l'instruments de la EDX, et la caractérisation du liquide ne peut etre pas faite sans évacuation de l'air et l'injection d'hélium.

l'imagerie avec le MEB ne peut etre pas faite sur les liquides.

6.3 Précipitation avec l'acide oxalique

les résultats de caractérisation des deux précipités solides d'acide oxalique après lavage et séchage sont représenté dans le tableau 6.2 :

TABLE 6.2 – Tableau récapitilatif des analyses chimique par (EDX) des deux précipité d'acide oxalique

pH=2.5				**pH=2**			
oxydes	**M(%)**	**Elements**	**M(%)**	**oxydes**	**M(%)**	**Elements**	**M(%)**
CaO	64.708	Ca	66.026	CaO	65.398	Ca	64.866
Y2O3	12.319	Y	11.976	Y2O3	13.620	Y	17.13
Fe2O3	6.945	Fe	6.903	Fe2O3	7.015	Fe	4.172
SrO	6.754	Sr	6.35	SrO	8.162	Sr	9.865
P2O5	1.962	P	2.225	P2O5	0.309	P	0.343
SO3	1.837	S	0.814	SO3	0.301	S	0.510
Nd2O3	1.027	Nd	1.006	Nd2O3	0.868	Nd	0.990
ZrO2	0.732	Zr	0.684	ZrO2	0.847	Zr	0.761
Cl	0.606	Cl	0.732	Cl	0.947	Cl	–
CeO2	0.563	Ce	0.553	CeO2	0.450	Ce	0.545
SiO2	0.486	Si	0.752	SiO2	–	Si	–
ThO2	0.474	Th	0.488	ThO2	0.556	Th	–
K2O	0.357	K	0.344	K2O	0.524	K	0.554
ZnO	0.354	Zn	0.334	ZnO	0.369	Zn	0.260
La2O3	0.249	La	0.262	La2O3	0.180	La	–
Pr6O11	0.24	Pr	0.177	Pr6O11	–	Pr	–
CuO	0.076	Cu	0.106	CuO	0.157	Cu	–
Br	0.14	Br	0.136	Br	0.190	Br	–
PbO	0.132	Pb	0.136	PbO	–	Pb	–
SeO2	0.114	Se	0.11	SeO2	0.107	Se	–
∑OTRs	**14.398**	**∑ETR**	**13.974**	**∑OTRs**	**15.118**	**∑ETR**	**18.665**

6.3.1 Interpretation du tableau

Les deux procédés de lixiviation et de précipitation ont permis de récupérer une quantité significative des ETR présentes dans l'échantillon initial. De plus, l'apparition de nouveaux éléments de terres rares légères, tels que Nd, Ce, La et Pr, a été notée.

Le pH de 2 s'est révélé plus efficace pour la précipitation globale des ETR par rapport au pH de 2,5 qui rélévé plus éfficace pour la précipitation des ETR légères (Nd, Ce, La et Pr). Cette observation suggère qu'une acidité plus élevée favorise la solubilisation des ETR globalement.

Les concentrations en impuretés augmentent généralement avec l'augmentation du pH. Cela pourrait être dû à la solubilisation d'un plus grand nombre de composés à des pH plus élevés. Cependant, de nombreux autres éléments (Ca, Fe, Si, etc.) sont également solubilisés, indiquant la nécessité de traitements supplémentaires pour purifier les précipités riches en ETR.

Nous constatons également que les concentrations de phosphate et de silicate diminuent considérablement par rapport à celles de l'échantillon initial, le silicate étant même non détecté à un pH de 2.

L'yttrium (Y) est l'élément le plus abondant dans les deux précipités, ce qui montre qu'il a été précipité avec succès, en particulier à un pH de 2.

En conclusion, la précipitation des ETR à un pH de 2 a donné de meilleurs résultats que celle à un pH de 2,5. Les résultats suggèrent également un potentiel d'optimisation des conditions d'extraction pour améliorer la sélectivité et l'efficacité du procédé. Toutefois, les études d'optimisation n'ont pas pu être réalisées en raison du temps limité disponible.

6.3.2 Morphologie, identification et détermination des éléments associés aux ETR par MEB dans le précipité d'acide oxalique

Dans cette partie, l'analyse morphologique, l'identification et la détermination des éléments associés aux terres rares (ETR) dans le précipité d'acide oxalique sont réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). L'objectif est d'examiner la structure et la composition des particules précipitées, afin de mieux comprendre l'agencement et la répartition des ETR au sein de la matrice solide. Grâce aux images MEB à différents niveaux de grossissement et aux analyses par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS), cette étude permet de caractériser en détail les interactions chimiques et les spécificités morphologiques des particules contenant les ETR dans le précipité oxalique.

La figure 6.1 a été obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un détecteur SED, sous une tension de 15 kV et à des grossissements de 100x, 1000x, et 10 000x, pour illustrer la morphologie du précipité oxalique.

La figure 6.2a représente la zone analysée, réalisée par MEB avec un détecteur BED-S et une tension de 15 kV.

La figure 6.2b présente l'analyse quantitative réalisée par EDS avec un détecteur BED-S, également sous une tension de 15 kV.

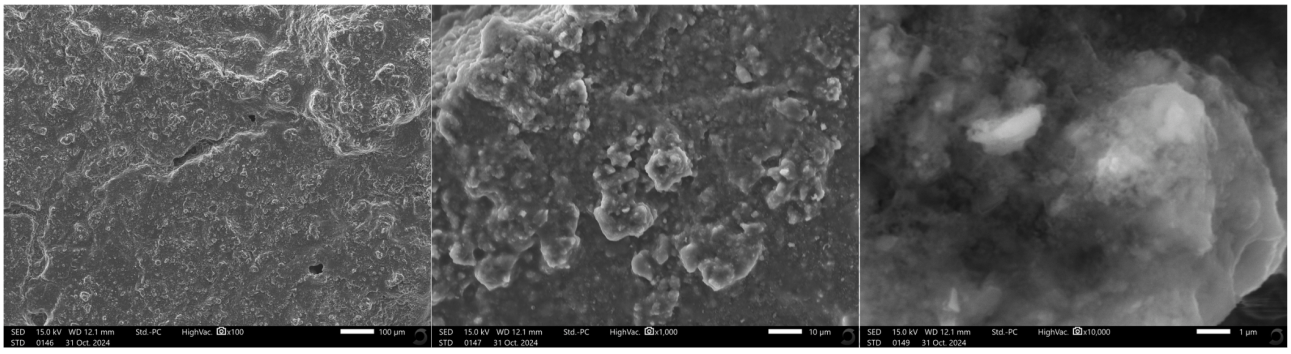
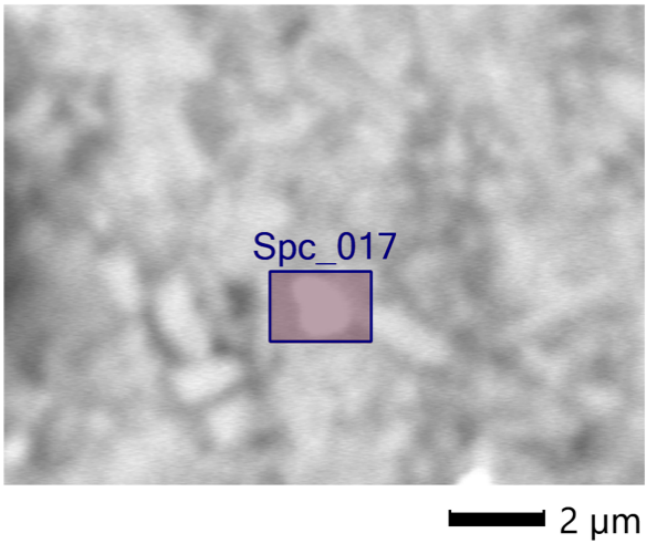
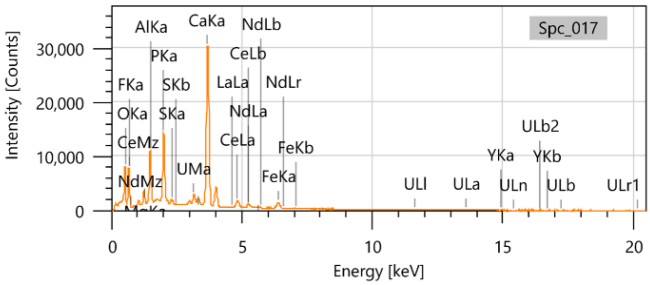


FIGURE 6.1 – Micrographies du précipité d'acide oxalique à 100x,1000x,10000x grossissement



(a) Micrographie du zone analysé par EDS (Spc-017)

Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	14.24±0.18	30.17±0.39
F	K	10.11±0.15	18.03±0.26
Na	K	0.81±0.03	1.19±0.05
Mg	K	1.47±0.04	2.05±0.05
Al	K	4.96±0.06	6.23±0.08
P	K	7.67±0.08	8.39±0.08
S	K	0.62±0.02	0.66±0.02
Ca	K	31.14±0.18	26.33±0.15
Fe	K	4.08±0.11	2.47±0.07
Y	L	0.60±0.04	0.23±0.02
La	L	0.15±0.04	0.04±0.01
Ce	L	7.50±0.15	1.81±0.04
Nd	L	0.47±0.06	0.11±0.01
U	M	16.19±0.29	2.30±0.04
Total		100.00	100.00
Spc_017			Fitting ratio 0.0179



(b) Tableau et pics d'analyse quantitative des éléments chimiques par EDS du précipité oxalique (Spc-017)

FIGURE 6.2 – Analyses par EDS des éléments associés aux ETR du précipité oxalique

6.3.2.1 Interpretation des images et résultats EDS du précipité oxalique

Morphologie

La figure 6.1, obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un détecteur d'électrons secondaires (SED) sous une tension de 15 kV, présente la morphologie du précipité oxalique à trois grossissements : 100x, 1000x et 10,000x.

À un grossissement de 100x, la surface du précipité apparaît relativement homogène, avec des fissures et des irrégularités visibles. Ces caractéristiques pourraient refléter des variations dans le processus de précipitation, peut-être dues à la croissance des cristaux.

En augmentant le grossissement à 1000x, on observe des structures granuleuses et des agrégats de particules, révélant une organisation plus complexe de la surface. Cette agglomération suggèrent une croissance cristalline d'oxalate sous forme d'amas.

Enfin, au grossissement de 10,000x, les particules individuelles deviennent clairement visibles, dévoilant les détails fins de la texture de surface. On peut discerner la forme et la taille des particules, avec des contours plus angulaires et des surfaces irrégulières.

Ces observations offrent une analyse morphologique détaillée, indispensable pour caractériser les propriétés structurales de l'oxalate.

Analyse EDS

L'étude menée sur la zone étudié (spectre (spc 17), Figure6.2a) révèle une corrélation significative entre le cérium (Ce) et plusieurs éléments dans le précipité d'acide oxalique. Plus précisément, les analyses montrent que le Ce est étroitement lié à l'oxygène (O), au fluor (F), phosphore(P), uranium(U) et au calcium (Ca). Les pourcentages massiques obtenus indiquent que le Ce constitue environ 7.50 % de la particule analysée, tandis que l'oxygène représente 14.24 %, le fluor 10.11, phosphre(P) 7.67%, uranium(U) 16.19 % et le calcium 31.14 %. Ces éléments apparaissent de manière prédominante dans la composition, ce qui suggère une interaction chimique significative entre eux et le cérium.

Les pics observés dans les spectres montrent clairement les signatures caractéristiques du cérium, ce qui permet non seulement son identification mais aussi la détermination des éléments qui lui sont associés. Par exemple, les pics à environ 4.84 keV et 5.26 keV sont spécifiques au cérium, confirmant sa présence dans le spectre analysé. En outre, les terres rares (ETR) comme le néodyme (Nd), le praséodyme (Pr), et le lanthane (La) montrent également leur présence dans la particule analysée, indiquant que le Ce est souvent trouvé en conjonction avec ces éléments. La liaison entre le Ce et l'uranium (U) a également été observée, ce qui mérite une attention particulière pour de futures études sur l'interaction de ces éléments.

Il est à noter qu'il était difficile de détecter l'élément yttrium (Y) dans le précipité d'acide oxalique. En effet, pour faire apparaître ses pics et bien quantifier la teneur d'élément, il est nécessaire d'utiliser une tension de plus de 15 kV. Cependant, notre microscope électronique à balayage (MEB) possède une tension maximale de 15 kV, ce qui limite notre capacité à identifier correctement et à quantifier cet élément dans les échantillons analysés.

6.4 Produit finis (oxydes des terres rares)

les résultats des analyses quantitatives des oxydes par (EDX) des deux produits finis sont représenté dans le tableau suivante 6.3 :

Le produit fini 1 ressemble à le précipité avec acide oxalique avec pH=2.5 et le produit fini 2 ressemble à le précipité avec acide oxalique avec pH=2.

TABLE 6.3 – Les teneurs en oxydes des deux produits finis

Produit fini 1(PF1)		**Produit fini 2(PF2)**	
oxydes	**M(%)**	**oxydes**	**M(%)**
CaO	68.105	**CaO**	62.072
Y2O3	9.321	**Y2O3**	11.615
Fe2O3	5.074	**Fe2O3**	5.727
SrO	4.928	**SrO**	5.601
P2O5	4.928	**P2O5**	2.988
Fe2O3	5.074	**Fe2O3**	5.727
SO3	3.721	**SO3**	7.371
Nd2O3	0.837	**Nd2O3**	0.87
ZrO2	0.739	**ZrO2**	0.842
Cl	0.403	**Cl**	0.659
CeO2	0.278	**CeO2**	0.426
SiO2	0.846	**SiO2**	0.637
ThO2	0.361	**ThO2**	0.465
K2O	0.181	**K2O**	0.212
ZnO	0.206	**ZnO**	0.248
La2O3	–	**La2O3**	–
Pr6O11	0.189	**Pr6O11**	–
CuO	0.064	**CuO**	–
Br	0.017	**Br**	–
PbO	–	**V2O5**	0.104
SeO2	0.072	**SeO2**	0.1
∑OTRs	**10.625**	**∑OTRs**	**12.911**

6.4.1 Interpretation du tableau

L'impact de la calcination à 800^{O}C sur la composition chimique du produit est notable. La comparaison entre les deux produits finis et les précipités d'acide oxaliques montre des changements significatifs, notamment une diminution globale des teneurs en ETR. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette réduction :

Réactions avec le moule : Le contact prolongé à haute température entre l'échantillon et le moule de calcination peut entraîner des réactions physiques entre eux. Ces interactions peuvent former de nouvelles phases minérales, où les ETR peuvent être incorporées dans la structure cristalline du moule ou transformées en composés moins volatils.

La calcination peut provoquer la décomposition de certaines phases minérales de l'échantillon initial, libérant ainsi leurs éléments constitutifs. Ces éléments peuvent ensuite se volatiliser, réagir avec le moule ou former de nouvelles phases.

En parallèle à la diminution des ETR, on observe une augmentation de certains éléments comme le calcium, le fer et le soufre, probablement due à une contamination provenant du moule de calcination.

En conclusion, la calcination à 800^0C affecte significativement la composition chimique des produits calcinés. La diminution des ETR et les autres modifications résultent d'une combinaison de phénomènes physiques et chimiques, tels que la volatilisation, les réactions avec le moule et la décomposition des phases minérales.

Pour optimiser ce procédé et minimiser les pertes en ETR, il serait utile d'utiliser un moule plus résistant à la haute température et moins réactif, afin de limiter les interactions indésirables entre l'échantillon et le moule de calcination. Cette approche pourrait permettre de développer un protocole de calcination amélioré, capable de préserver les teneurs en ETR et de produire un matériau final plus riches en ETR et conforme aux spécifications attendues.

6.4.2 Morphologie, identification et détermination des éléments associés aux ETR par MEB dans le produit fini

Cette partie s'intéresse à l'étude détaillée de la morphologie et de la composition des éléments associés aux terres rares (ETR) dans l'échantillon produit fini 2, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). Ce travail vise à explorer la structure fine de cet échantillon, permettant ainsi une analyse approfondie de la distribution des phases minérales porteuses des ETR et des éléments associés. En combinant des images MEB à différents niveaux de grossissement et des analyses par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS), cette partie apporte une compréhension précise des interactions chimiques et des propriétés structurelles au sein du matériau final.

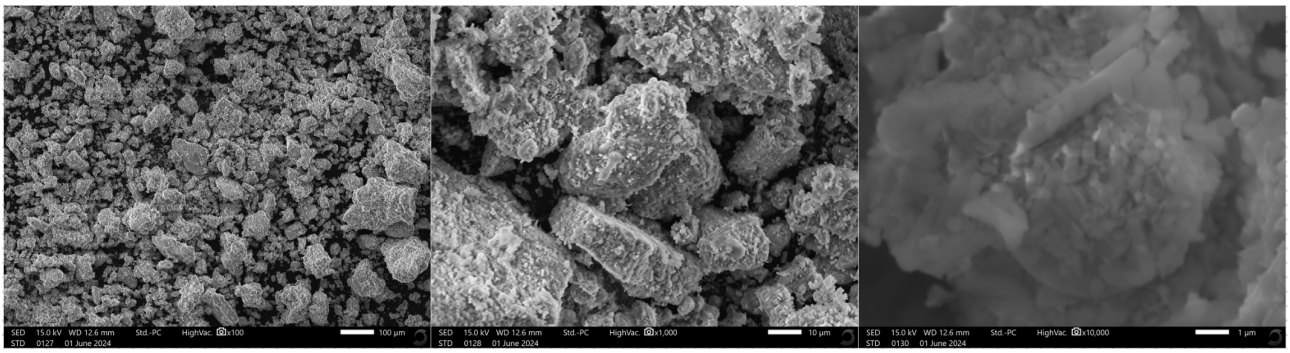
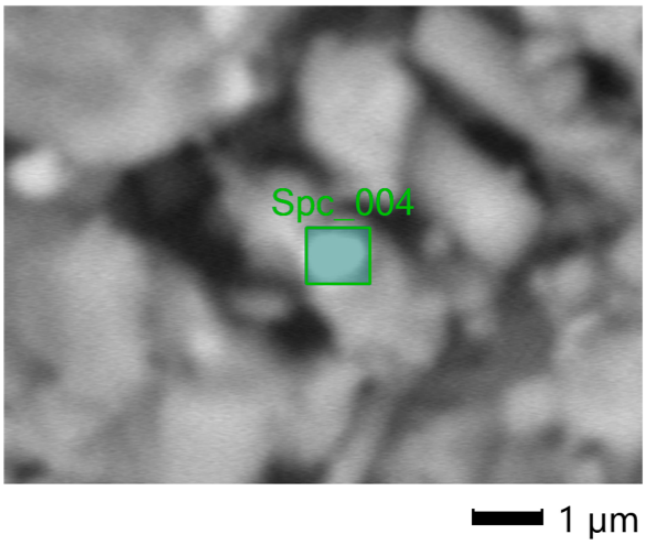
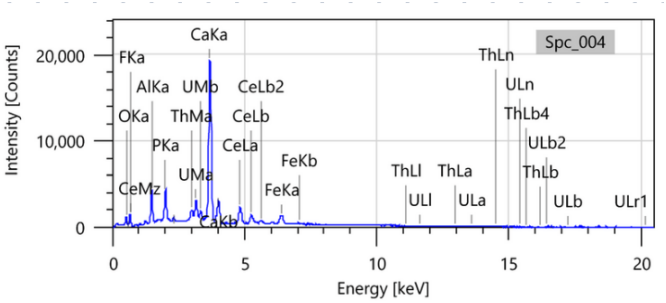


FIGURE 6.3 – Micrographies du produit fini 2 à 100x,1000x,10000x grandissement



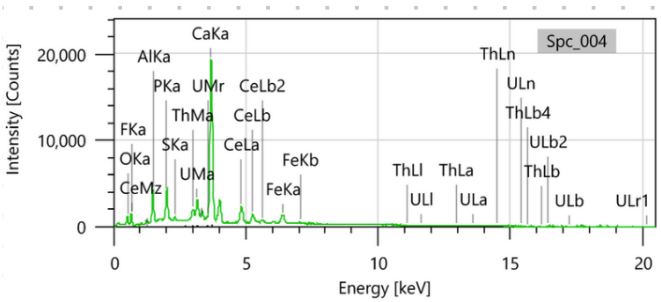
(a) Micrographie de la zone analysé par EDS (Spc-004)

Element	Line	Mass%	Atom%
O	K	2.92±0.10	10.31±0.37
F	K	2.56±0.09	7.59±0.26
Na	K	0.19±0.02	0.48±0.05
Mg	K	0.41±0.03	0.95±0.06
Al	K	3.32±0.07	6.94±0.14
P	K	3.43±0.07	6.25±0.12
S	K	0.49±0.02	0.86±0.04
Ca	K	32.90±0.23	46.30±0.33
Fe	K	6.23±0.17	6.29±0.18
Ce	L	16.38±0.29	6.59±0.12
Th	M	7.84±0.17	1.91±0.04
U	M	23.33±0.44	5.53±0.10
Total		100.00	100.00
Spc_004			Fitting ratio 0.0136



(b) Tableau et pics d'analyse quantitative des éléments chimiques du zone Spc-004

Chemical formula	Line	Mass%	Mol%	Cations
O	K			
F	K	2.48±0.08	11.65±0.40	0.00
Na2O	K	0.21±0.02	0.30±0.03	0.11
MgO	K	0.53±0.03	1.18±0.07	0.21
Al2O3	K	4.82±0.10	4.22±0.09	1.47
P2O5	K	6.02±0.11	3.79±0.07	1.32
SO3	K	0.94±0.05	1.04±0.05	0.18
CaO	K	35.33±0.25	56.29±0.40	9.79
FeO	K	6.25±0.17	7.77±0.22	1.35
CeO2	L	15.44±0.27	8.02±0.14	1.39
ThO2	M	6.89±0.15	2.33±0.05	0.41
U3O8	M	21.10±0.40	3.39±0.06	1.18
Total		100.00	100.00	
Spc_004				Fitting ratio 0.0136



(c) Tableau et pics d'analyse quantitative des teneurs en oxydes du zone Spc-004

FIGURE 6.4 – Analyses par EDS des éléments associés aux ETR du produit fini

6.4.3 Morphologie

La figure 6.3 montre trois micrographies électroniques à balayage (SEM) de PF 2, prises avec un détecteur SED à une tension de 15 kV. Les images sont prises à trois grossissements différents : 100x, 1000x et 10000x.

- **Grossissement 100x :** Cette première image offre une vue d'ensemble de la morphologie de l'échantillon. On y observe une structure granulaire avec des particules de tailles variées, ce qui indique une distribution hétérogène des grains. La diversité des tailles suggère différentes phases de croissance et de formation des particules au cours du processus de précipitation.

- **Grossissement 1000x :** Cette image montre des détails plus définis des particules. On

peut y voir des structures plus spécifiques et des surfaces rugueuses, ce qui pourrait indiquer une texture complexe et une certaine porosité. Ces caractéristiques sont essentielles pour comprendre la réactivité et les propriétés mécaniques du produit fini.

- **Grossissement 10000x :** Cette dernière image offre une vue détaillée d'une particule individuelle. On observe des structures internes plus fines et des détails de surface précis, offrant ainsi des informations sur la composition et la formation de l'échantillon. La finesse de ces structures pourrait révéler des éléments de haute pureté et des interactions à l'échelle microscopique.

Ces images permettent d'analyser la morphologie du produit fini à différentes échelles, fournissant des informations précieuses sur la texture, la taille des particules et la structure interne, ce qui est crucial pour comprendre les propriétés et les performances du matériau

6.4.4 Interpretation des analyses EDS

L'étude menée sur la zone étudié (spectre (spc 04), Figure6.4a) révèle une corrélation significative entre le cérium (Ce) et plusieurs éléments dans le produit fini 2. Plus précisément, les analyses montrent que le Ce est étroitement lié à thorium (Th), au fer (Fe), au uranium(U) et au calcium (Ca). Les pourcentages massiques obtenus indiquent que le Ce constitue environ 16.38 % de la particule analysée, tandis que le thorium représente 7.84 %, le fer 6.23 %, le uranium(U) 23.33 % et le calcium 32.90 %. Ces éléments apparaissent de manière prédominante dans la composition, ce qui suggère une interaction chimique significative entre eux et le cérium (Ce).

Les pics observés dans les spectres montrent clairement les signatures caractéristiques du cérium, ce qui permet non seulement son identification mais aussi la détermination des éléments qui lui sont associés. Par exemple, les pics à environ 4.84 keV et 5.26 keV sont spécifiques au cérium, confirmant sa présence dans le spectre analysé. En outre, les ETR comme le néodyme (Nd), le yttrium (Y), le praséodyme (Pr), et le lanthane (La) montrent également leur absence dans la particule analysée contrairement aux précipité d'acide oxalique, indiquant que le cerium (Ce) est libiré aux autres ETR l'ors du processus de calcination. La liaison entre le cerium (Ce), thorium (Th) et l'uranium (U) a également été observée, ce qui mérite une attention particulière pour de futures études sur l'interaction de ces éléments.

Il est à noter qu'il était difficile de détecter l'élément yttrium (Y) dans le produit fini 2. En effet, pour faire apparaître ses pics et bien quantifier la teneur d'élément, il est nécessaire d'utiliser une tension de plus de 15 kV. Cependant, notre microscope électronique à balayage (MEB) possède une tension maximale de 15 kV, ce qui limite notre capacité à identifier correctement et à quantifier cet élément dans les échantillons analysés.

Conclusion

Ce chapitre a révélé plusieurs aspects cruciaux de l'extraction des terres rares (ETR) des phosphates de Djebel el Onk.

Premièrement, l'utilisation de l'acide oléique (Na-OL) pour la flottation a montré une récupération limitée des ETR, malgré des essais variés et des doses élevées de collecteur. Cette inefficacité est en grande partie due à la taille ultra fine des ETR présents. Toutefois, des conditions expérimentales optimisées ont permis d'atteindre un rendement de récupération de 22,6 %, bien que cela reste en deçà des attentes. L'utilisation de silicate de sodium comme déprimant a influencé la séparation des gangues, mais n'a pas amélioré significativement la récupération des ETR.

En revanche, la lixiviation avec l'acide nitrique (HNO_3) combinée à la précipitation à l'acide oxalique a montré des résultats plus prometteurs. Réalisés à un pH de 2, les essais ont permis une récupération efficace des ETR lourds, notamment le Y, et des ETR légers tels que le Nd, Ce, La et Pr, avec une récupération totale maximale de 18,665 %. Cette méthode s'est avérée efficace pour le contrôle des impuretés et l'optimisation de la concentration en ETR dans le précipité final.

La calcination des précipités d'oxalate en oxydes de terres rares (OTR) a mis en évidence certains défis, notamment la contamination et la perte d'une partie des ETR. L'utilisation de moules plus résistants est cruciale pour minimiser ces contaminations et optimiser la qualité du produit final. Les analyses chimiques des oxydes obtenus confirment la faisabilité technique de la transformation des oxalates en oxydes de terres rares, malgré les contraintes techniques observées.

Par ailleurs, la caractérisation des ETR par microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé des changements significatifs dans la morphologie des échantillons tout au long du processus d'extraction. Les analyses MEB ont montré que le produit initial présentait une structure granulaire complexe avec une distribution hétérogène des phases contenant les ETR et une présence significative d'impuretés. Lors de la précipitation avec l'acide oxalique, la morphologie des particules a montré une transformation vers des structures plus homogènes et denses, améliorant ainsi la pureté des ETR extraits.

Enfin, la calcination a permis d'obtenir des particules d'oxydes des ETR avec des formes cristallines plus définies, tout en réduisant les impuretés résiduelles. Cependant, la détection de l'élément yttrium (Y) s'est avérée difficile en raison des limitations de la tension du microscope électronique à balayage, nécessitant une tension de plus de 15 kV pour une quantification précise.

En conclusion, Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en évidence le potentiel de valorisation des terres rares contenues dans les phosphates de Djebel el Onk souligne au moyen des procédés d'extraction étudiés. Cependant, la présence d'impuretés dans les concentrats obtenus souligne la nécessité de développer des étapes de purification supplémentaires. La caractérisation détaillées des produits intermédiaires et finaux ont permis de mieux comprendre les mécanismes réactionnels en jeu et d'identifier les voies d'amélioration. Les résultats obtenus constituent une base solide pour la poursuite de ces travaux et ouvrent de nouvelles perspectives pour une valorisation durable de ces ressources.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce projet de recherche a exploré la possibilité d'extraire les éléments de terres rares (ETR) contenues dans les phosphates de Djebel El Onk. Cette étude revêt une importance stratégique pour le développement économique et industriel de l'Algérie, offrant une opportunité de valoriser ses ressources minérales. Cependant, les défis techniques liés à l'extraction des ETR à partir de ces phosphates sont notables.

Une caractérisation approfondie des minéraux a été réalisée à l'aide de diverses techniques analytiques. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer la morphologie des particules des différents produits phosphatés, révélant des hétérogénéités texturales importantes. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la dominance de la carbonate-fluorapatite dans les échantillons, tandis que la fluorescence X (XRF) a mis en évidence l'abondance du calcium. Par ailleurs, les ETR, notamment l'yttrium, se sont concentrées dans le R.Dep et TV, suggérant des potentialités d'extraction.

Plusieurs procédés d'extraction ont été évalués, notamment la flottation avec l'acide oléique et une combainaison de la lixiviation par l'acide nitrique, la précipitation avec l'acide oxalique et la calcination à 800°C. Les résultats ont montré que la flottation avec l'acide oxalique n'a pas permis d'obtenir des taux de récupération satisfaisants. En revanche, les combinaisons de lixiviation et de précipitation ont montré des résultats plus prometteurs. La précipitation à pH 2 s'est avérée particulièrement efficace par-rapport à la précipitation à pH 2.5 pour l'extraction sélective des terres rares lourdes notamment le Y et légères telles que Nd, Ce, La, et Pr, tout en minimisant la co-précipitation d'impuretés (Ca, Fe, S).

L'étape de calcination, effectuée à 800°C, a eu un impact significatif sur la composition finale, entraînant une réduction des concentrations en ETR, probablement en raison de réactions avec le moule et de la volatilisation de certaines phases minérales. En parallèle, une augmentation d'éléments comme le calcium, le fer et le soufre a été observée, suggérant une possible contamination. Pour minimiser les pertes en ETR et stabiliser la composition finale, l'utilisation de moules plus résistants à la haute température et moins réactifs pourrait s'avérer cruciale.

Les résultats obtenus suggèrent que l'extraction des terres rares à partir des phosphates de Djebel El Onk est techniquement réalisable, mais nécessite une optimisation approfondie des procédés. Des études complémentaires sont nécessaires pour améliorer les performances des étapes de lixiviation, de précipitation, de lavage du précipité et de calcination afin d'augmenter le taux d'extraction et la pureté des concentrés en ETR.

À terme, le développement d'une filière nationale de production de terres rares à partir de ces ressources permettrait à l'Algérie de renforcer son autonomie technologique et de répondre aux besoins croissants de l'industrie high-tech.

Bibliographie

[1] Karl A. Jr. Gschneidner and Vitalij K. Pecharsky. Rare-earth element. https://www.britannica.com/science/rare-earth-element, Sep 2024. Accessed : 2024-10-21.

[2] Khalil Rahmani and Hamza Babouche. Contribution à l'étude paléontologique du gisement des phosphates de djemi-djma ; djebel onk (confins algéro-tunisien). Master's thesis, Université Larbi Tebessi, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Tébessa, Algérie, 2020.

[3] Haythem Belkhiri and Farouk Hafri. Schémas des réseaux du trafic de transport terrestre du minerai de phosphate de bled el hadba vers le complexe d'oued kberit. Mémoire de master, Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi - Tébessa, Tébessa, Algérie, 2024 2024. Président : NOUIOUA Ismail, Encadreur : DEBBOUZ Mokhtar, Examinateur : DERBAL Chames-eddine.

[4] United States Geological Survey (USGS). Rare earth deposits : Interactive map, 2017. Accessed : 2 mars 2017.

[5] Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Site officiel du brgm, n.d. Accessed : 29 octobre 2024.

[6] United States Geological Survey (USGS). Mineral commodity summaries, 1994-2018, 2018. Data from 1994 to 2018.

[7] Pierre Bourdieu. *Sociologie de l'Algérie*. Presses Universitaires de France, Paris, 1956.

[8] G. Ranchin. *Étude géologique de l'Atlas saharien oriental et de ses confins*. Service de la Carte géologique de l'Algérie, Alger, 1963.

[9] T. Sara and R. Imane. Caractérisation du sable des mine (djbel el-onk) pour la formulation de béton hydraulique. Master's thesis, Université Larbi Tébessi – Tébessa, 2020.

[10] B. Abdellali. Recovery and valorisation by flotation of treatment rejections to the phosphates : Case of djebel-onk algeria. *Journal of Applied Sciences*, 7(18) :2551–2559, 2007.

[11] A. Bouzenzana. *Enrichissement complexe du minerai de phosphate cas Djebel Onk*. PhD thesis, Département des Mines, Faculté des Sciences de la terre, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algeria, 2007. Thèse en doctorat.

[12] Karl B. Föllmi. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*, 40(1-2) :55–124, 1996.

[13] A. Martin and R. Lefevre. *Ressources minérales et développement durable : le cas des phosphates et des terres rares*. Éditions Scientifiques, Paris, 2022.

[14] M. Bensaïd. Exploitation des phosphates en algérie : État des lieux et perspectives. *Journal des Ressources Naturelles*, 12(1) :33–48, 2023.

[15] A. Brown. Physical properties of rare earth metals. *Journal of Materials Science*, 52(3) :789–799, 2017.

[16] P. Henderson. *Rare Earth Element Geochemistry*, volume 2. Elsevier, 2013.

[17] N. Krishnamurthy and C. K. Gupta. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, 2015.

[18] K. Lee. Electrical and thermal conductivity of rare earth metals. *Journal of Applied Physics*, 130(5) :054501, 2016.

[19] S. Kim. Magnetic properties of selected rare earth elements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 512 :167–175, 2020.

[20] Bradley S. Van Gosen, Philip L. Verplanck, Robert R. Seal II, Keith R. Long, and Joseph Gambogi. Rare-earth elements. Technical Report 1802-O, US Geological Survey, 2017.

[21] K. Bru, P. Christmann, J. F. Labbé, and G. Lefebvre. Panorama mondial 2014 du marché des terres rares. Rapport public BRGM/RP-65330-FR, BRGM, 2015. 194 p., 58 fig., 32 tab.

[22] A. L. Clark and S. Zheng. Proceedings of international conference on rare earth minerals and minerals for electronic uses. pages 577–601, 1991.

[23] H. Benhallou. *Le Hoggar : un segment de la chaîne panafricaine*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, 1983.

[24] A. Kechiched and M. Tata. Méthodologie de l'estimation krigeante des éléments de terres rares dans les minerais de phosphates : Application préliminaire sur le gisement de bled el hadba (djebel onk – tébessa, ne algérie). 2019.

[25] M. Johnson. Trace element analysis of phosphate rocks from djebel el onk. *Geochemistry : Exploration, Environment, Analysis*, 19(2) :135–148, 2019.

[26] J. Smith. Geology and stratigraphy of the djebel el onk phosphate deposit. *Journal of African Earth Sciences*, 130 :123–134, 2018.

[27] R. Davis. Characterization of the djebel el onk phosphate deposit. *Journal of Geochemical Exploration*, 183 :50–60, 2017.

[28] R. Davis. Environmental impact of mining waste at djebel el onk phosphate deposit. *Environmental Geochemistry and Health*, 40(6) :2555–2568, 2018.

[29] J. Smith. Rare earth element distribution in phosphate mining waste. *Journal of Hazardous Materials*, 374 :54–62, 2019.

[30] J. Rakovan and J. M. Hughes. Strontium in the apatite structure : Substitution mechanisms and ree affinity. *American Mineralogist*, 85(7-8) :836–845, 2000.

[31] P. Henderson. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In *Developments in Geochemistry*, volume 2, pages 1–32. Elsevier, 1984.

[32] S. M. McLennan. Rare earth elements in sedimentary rocks : Influence of provenance and sedimentary processes. In B. R. Lipin and G. A. McKay, editors, *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, pages 169–200. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1989.

[33] V. Perthuisot, K. E. Lezzar, R. Rebah, and M. Dray. Géochimie et sédimentologie des phosphorites d'algérie. In *Actes du Colloque International sur les Phosphates Séquelles*, Tunis, 1979.

[34] J. Liao, J. Chen, X. Sun, Z. Wu, Y. Deng, X. Shi, Y. Wang, Y. Chen, and A. Koschinsky. Quantifying the controlling mineral phases of rare-earth elements in deep-sea pelagic sediments. *Chemical Geology*, 595 :120642, 2022.

[35] A. Koyamparambath. *Implementing and Broadening a Life Cycle Criticality Assessment Method Using Computational Techniques*. Doctoral dissertation, Université de Bordeaux, 2023.

[36] Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM). Le marché des terres rares en 2022 : filières d'approvisionnement et aimants permanents. Technical report, BRGM, juillet 2022.

[37] B. Zhou, Z. Li, and C. Chen. Economic considerations of rare earth elements in clean energy technologies. *Energy Policy*, 2023.

[38] H. Zhang and Y. Hao. Environmental and social impacts of rare earth mining : A comprehensive review. *Resources*, 2023.

[39] B. Kleinman. Rare earth elements pose environmental, economic risks for clean energy, 2023.

[40] X. Li and J. Feng. Health risks associated with rare earth mining. *Environmental Research*, 2023.

[41] W. Xia and D. Zhang. Social impact of rare earth mining on local communities. *Journal of Cleaner Production*, 2023.

[42] E. Sullivan. Impacts environnementaux potentiels de l'exploitation des terres rares. *Environmental Science & Technology*, 55(10) :6873–6882, 2021.

[43] J. Smith and L. Johnson. Environmental impacts of mining : Air and water pollution from extraction and refining processes. *Journal of Environmental Science*, 45(2) :100–120, 2020.

[44] J. Gao and C. Zhang. The ecological effects of rare earth mining and the role of ecosystem services in sustainable management. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(8) :7887–7901, 2019.

[45] H. et al. Jiang. Assessment of radioactive contamination and health risk near a rare earth mining area in baotou, inner mongolia. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(5) :4938–4949, 2020.

[46] J. et al. Liu. Human health risks associated with heavy metal and radioactive elements from rare earth mines : A case study from baotou, china. *Journal of Hazardous Materials*, 360 :438–447, 2018.

[47] Z. Huang and Y. Wang. Environmental impacts of rare earth mining and processing : A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 155 :104666, 2020.

[48] A. Soukeur. *Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR lourds)*. Doctoral dissertation, Université de Rennes ; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène (Alger), 2022.

[49] A. Author1 and B. Author2.

[50] Alain Lévêque and Patrick Maestro. Terres rares : séparations et purifications. *Techniques de l'Ingénieur*, 2013.

[51] H. Mazouz and R. Boulif. Procédé de purification et de concentration des terres rares à partir du phosphogypse. *Journal of Rare Earths*, 2020.

[52] K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Yang, A. Walton, and M. Buchert. Leaching of rare earth elements : Past and present. In *European Rare Earth Resources Conference (ERES 2014)*, 2013.

[53] M.K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. Rajesh Kumar, K. Yoo, and J.Y. Lee. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*, 165 :2–26, 2016.

[54] J. Wang, Y. Mao, Y. Cheng, Y. Xiao, Y. Zhang, and J. Bai. Effect of pb(ii) on the flotation behavior of scheelite using sodium oleate as collector. *Minerals Engineering*, 136 :161–167, 2019.

[55] G. B. Abaka-Wood, J. Addai-Mensah, and W. Skinner. Selective flotation of rare earth oxide from hematite and quartz mixtures using oleic acid as a collector. *International Journal of Mineral Processing*, 2017.

[56] S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, and L. Zhang. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes. *Journal Name*.

[57] E. Jorjani and M. Shahbazi. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. *Journal Name*.

[58] K. N. Han. Characteristics of precipitation of rare earth elements with various precipitants. *Minerals*, 10(2) :178, 2020.