NNT : 0000AIXM0000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 09 avril 2024 par

Julien COUTURIER

Dissolution des éléments de terres rares dans les résidus de bauxite : étude de la spéciation et des mécanismes de sélectivité par l'utilisation de solvants eutectiques profonds.

Discipline
Science de l'Environnement

Spécialité
Chimie

École doctorale Sciences de l'Environnement
ED 251

Laboratoire/Partenaires de recherche
Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) - UMR 7330
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) - UMR 5257

Composition du jury

Géraldine SARRET	**Rapporteuse**
DR, CNRS, ISTerre	
Lev FILIPPOV	**Rapporteur**
Pr, GeoRessources, Université de Lorraine	
Margarida COSTA GOMES	**Examinatrice et Présidente du jury**
DR, CNRS, ENS Lyon	
Eric VAN HULLEBUSCH	**Examinateur**
Pr, IPGP, Université de Paris Cité	
Clément LEVARD	**Directeur de thèse**
DR, CNRS, CEREGE, Aix-Marseille Université	
Guilhem ARRACHART	**Co-directeur de thèse**
MdC, ICSM, Université de Montpellier	

Affidavit

Je soussigné, Julien COUTURIER, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Clément LEVARD et Guilhem ARRACHART, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à AIX-EN-PROVENCE, le 9 février 2024



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et participation aux conférences

1) Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

    1. Couturier, J., Oularé, P. T., Collin, B., Lallemand, C., Kieffer, I., Longerey, J., Chaurand, P., Rose, J., Borschneck, D., Angeletti, B., Criquet, S., Podor, R., Pourkhorsandi, H., Arrachart, G., & Levard, C. (2024). Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions. *Journal of Hazardous Materials*, *464*, 132941. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.132941
    2. Guerinoni, E., Dourdain, S., Lu, Z., Giusti, F., Arrachart, G., Couturier, J., Hartmann, D., & Pellet-Rostaing, S. (2024). Highly efficient diluent-free solvent extraction of uranium using mixtures of protonated trioctylamine and quaternary ammonium salts. Comparative Life Cycle Assessment with the conventional extractant. *Hydrometallurgy*, *224*, 106257. https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2023.106257
    3. Arrachart, G., Couturier, J., Dourdain, S., Levard, C., & Pellet-Rostaing, S. (2021). Recovery of Rare Earth Elements (REEs) Using Ionic Solvents. *Processes 2021, Vol. 9, Page 1202*, *9*(7), 1202. https://doi.org/10.3390/PR9071202

2) Participation aux conférences et écoles d'été au cours de la période de thèse :
    1. Goldschmidt 2023, Lyon, 9-14 juillet 2023 (présentation EN). Abstract : https://doi.org/10.7185/gold2023.18175
    2. Journées scientifiques du GdR Prométhée, Nîmes, 15-16 juin 2023 (présentation FR)
    3. Workshop « Valorisation des Résidus de Bauxite », Aix-en-Provence, 25-26 mai 2023 (présentation FR)
    4. 30ème congrès de l'école doctorale « Sciences de l'Environnement » (ED 251), Marseille, 3-4 mai 2023 (présentation FR)
    5. 5th International Conference on Recycling and Waste Management, Paris, 7-8 Novembre 2022 (poster EN)
    6. DES2022 : Ecole Thématique sur les Solvants Eutectiques Profonds, Roscoff, 21-25 mars 2022.
    7. ASTER'X : École Thématique sur les analyses par Spectroscopies, Tomographies et Émission de Rayons X, Grenoble, 6-10 décembre 2021.

Résumé

Pour répondre aux besoins de notre société, la demande mondiale en métaux ne cesse de croître. Or, l'extraction primaire de ces métaux génère de forts impacts sociaux et environnementaux. Un changement de paradigme est alors nécessaire pour assurer une production plus durable des métaux, et d'autant plus pour les métaux critiques, tels que les éléments de terres rares (REEs). Dans un contexte d'économie circulaire, les déchets miniers et industriels, comme les résidus de bauxite (BRs), peuvent représenter des sources secondaires de REEs importantes. Cependant, leurs relatives faibles teneurs (<1 wt%) et leurs matrices complexes entravent l'exploitation rentable de ces ressources par les procédés classiques de récupération des métaux. Le développement de procédés plus sobres, basés sur une lixiviation plus sélective semble être une bonne alternative.

L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel des solvants eutectiques profonds (DESs) pour la lixiviation sélective des REEs, dans les BRs. Pour cela, une caractérisation approfondie d'une dizaine de BRs différents a été menée. À l'aide de différentes méthodes d'analyse complémentaires (ICP-MS, DRX, MEB-EDX, XAS), il a été montré pour la première fois que la spéciation des REEs dans les BRs est fortement influencée par l'origine géologique du minerai de bauxite dont ils sont issus, mais pas par les conditions ou le temps de stockage des BRs. Une vingtaine de DESs à base de chlorure de choline et d'acides organiques ont ensuite été testés pour la lixiviation des BRs. Parmi ces systèmes chimiques, celui à base d'acide lactique (LA), ChCl:LA (1:1,5 +10 wt% H_2O) s'est avéré le plus prometteur. Une étude comparative des comportements de dissolution entre ce DES et des solutions aqueuses de LA a ensuite été réalisée en présence de phases synthétiques de REEs et de BRs. Dans les deux cas, la spéciation des REEs a une influence sur la capacité de dissolution des solvants. Cette étude a également permis, par l'analyse des lixiviats, l'examen des mécanismes réactionnels à l'œuvre. Étonnement, ces mécanismes se sont révélés identiques dans les deux types de solvants, avec pour rôle central le pH, mais aussi la stabilité des complexes REE-lactate formés en solution. Dans le cas du DES, la précipitation des complexes est accentuée et plusieurs hypothèses, dont le rôle crucial de l'H_2O, sont avancées pour expliquer ce résultat. Bien que la lixiviation des BRs avec le DES s'est avérée relativement efficace et sélective des REEs vis-à-vis de l'élément majoritaire (Fe), les solutions aqueuses de LA se sont révélées plus efficaces et plus faciles à manipuler. Dans ce dernier cas, une étape de précipitation sélective a pu être envisagée et plus de 90% des REEs et du Ca présents dans le lixiviat ont été récupérés de façon très sélective vis-à-vis des autres éléments en solution (Fe, Al, Ti, Si). Ces travaux ont ouvert la voie à diverses perspectives concernant la récupération sélective des métaux dans les déchets miniers et industriels.

Mots clés : Éléments de terres rares, résidus de bauxite, solvants eutectiques profonds, spéciation des métaux, lixiviation sélective, économie circulaire.

Abstract

The global demand for metals is constantly increasing in order to meet the needs of our society. However, the primary extraction of these metals has significant social and environmental impacts. A paradigm shift is therefore needed to ensure more sustainable production of metals, especially critical metals such as rare earth elements (REEs). In the context of a circular economy, mining and industrial waste, such as bauxite residues (BRs), can be important secondary sources of REEs. However, their relatively low content (<1 wt%) and complex matrices hinder the cost-effective exploitation of these resources by conventional metal recovery processes. The development of processes based on a more selective leaching appears to be a good alternative to address this issue.

In this context, this thesis proposes to evaluate the potential of deep eutectic solvents (DESs) for the selective leaching of REEs in BRs. To this end, an in-depth characterization of several BRs was carried out. Using complementary analytical methods (ICP-MS, XRD, SEM-EDX, XAS), it was shown for the first time that the speciation of REEs in BRs is strongly influenced by the geological origin of the bauxite ore from which they are derived, but not by the storage conditions or the age of the BRs. About twenty DESs based on choline chloride and organic acids were then tested for leaching of BRs. Among these chemical systems, the one based on lactic acid (LA), ChCl:LA (1:1.5 +10 wt% H_2O) proved to be the most promising. A comparative study of the dissolution behaviour between this DES and aqueous solutions of LA was then carried out in the presence of synthetic phases of REEs and BRs. In both cases, the speciation of the REEs influenced the dissolution capacity of the solvents. By analysing the leachates, this study also allowed us to investigate the reaction mechanisms. Surprisingly, these mechanisms turned out to be identical for both types of solvent, with the pH playing a central role, as well as the stability of the REE-lactate complexes formed in solution. In the case of DES, the precipitation of complexes is favoured and several hypotheses, including the crucial role of H_2O, have been suggested to explain this result. Although the leaching of BRs with DES proved to be relatively effective and selective of REEs with respect to the main element (Fe), aqueous solutions proved to be better and easier to handle. In the latter case, a selective precipitation step was performed and more than 90% of the REEs and Ca present in the leachate were recovered very selectively from the other elements in solution (Fe, Al, Ti, Si). This work opened up a number of prospects concerning the selective recovery of metals from mining and industrial waste.

Keywords: Rare earth elements, bauxite residues, deep eutectic solvents, metal speciation, selective leaching, circular economy.

Remerciements

Je souhaite dans un premier temps remercier mes encadrants de thèse Clément Levard et Guilhem Arrachart, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions matérielles et financières grâce aux projets ExtraMet et RECALL, lauréats des programmes 80 PRIME (MITI, CNRS) et ANR. Merci d'avoir eu confiance en ma capacité à mener à bien ce projet et d'avoir su dégager du temps pour moi tout au long de ces 3 ans, malgré des emplois du temps bien chargés.
Clément, merci pour ta disponibilité au quotidien (qui m'a quelque peu manqué durant les 6 derniers mois), tes précieux commentaires qui ont souvent permis d'améliorer mon travail ou d'orienter mes choix scientifiques et ta capacité à synthétiser mes pensées et mes écrits foisonnants. Mais avant tout merci de donner à la recherche ce brin de légèreté qui fait du bien et qui m'a tant motivé. Qui a dit qu'un bon scientifique devait être austère ?
Guilhem, merci d'avoir fait l'effort de m'intégrer à l'ICSM, malgré la distance et mes rares apparitions (que j'aurais souhaitées plus fréquentes). Un grand merci pour ton soutien, particulièrement dans cette fin de thèse et ton implication dans les analyses qui t'ont valu de renfiler plusieurs fois la blouse.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse pour leur patience et leur pertinence dans l'évaluation de ce manuscrit ainsi que pour les échanges enrichissants lors de la soutenance. Je remercie également ceux de mon comité de suivi, Isabelle Billard, Margarida Costa Gomes et Alexis Licht, pour leur écoute, leur intérêt et leurs conseils, à l'origine d'un recentrage bénéfique de mon sujet à mi-parcours.

Mes remerciements iront ensuite à toute l'équipe Environnement Durable dans laquelle je me suis vite senti intégré et à l'aise grâce à l'atmosphère bienveillante qui y règne. J'espère que cette tradition perdurera longtemps pour le bien de tous, les « social events » me manquent déjà…
J'aimerais remercier tout particulièrement les personnes avec qui j'ai collaboré durant cette thèse, en commençant par les spécialistes du X, ces amoureux du kiloélectronvolt, et les quelques valeureux qui m'ont assisté lors des runs synchrotron. Perrine, Jérôme, Blanche, Vladimir et bien entendu mon binôme de thèse, Claire. Je vous remercie sincèrement pour avoir fait de ces runs (et bien au-delà), des aventures uniques et hautes en couleur qui compte parmi les meilleurs (et/ou les pires) moments de ma thèse : ce qu'il se passe au synchrotron reste au synchrotron ! Et je n'oublie pas Daniel qui, s'il ne m'a pas accompagné à l'ESRF, m'aura initié à la DRX avec brio, calme et gentillesse.

J'en profite pour remercier chaleureusement les équipes des lignes BM16, BM23 et BM30 de l'ESRF qui m'ont accueilli par 6 fois et tout particulièrement Olivier Proux, Isabelle Kieffer et Olivier Mathon pour leur expertise, leur disponibilité et leur bonne humeur,

même les week-ends. Je remercie également Yves Joly pour son accessibilité et son aide dans la pratique de FDMNES. Je n'oublie pas ce temps passé sur mon cas un vendredi soir, tard, quelque part dans un recoin d'une cabine de contrôle.

Bernard, merci pour ta présence quotidienne au laboratoire et ta spontanéité. Qui sera là, désormais, pour fermer la salle 350 après toi ? Merci aussi à Adrien, à vous deux, vous avez réussi à passer mes centaines d'échantillons à l'ICP dans les temps et en jonglant avec les instruments récalcitrants, belle performance ! J'en profite pour remercier aussi Jean-Paul de m'avoir légué ses connaissances sur la fusion alcaline juste avant de partir à la retraite. Merci à Julien pour la préparation des échantillons MEB, ainsi qu'à toutes les personnes qui nous ont accueillies pour tenter de percer les secrets des éléments de terres rares dans les résidus de bauxite à l'aide de leur microscope : au CINaM, à l'université de Montpellier et à l'ICSM. Mention spéciale à Renaud, ton dévouement particulier à cette tâche et ton aide jusque dans les derniers moments de l'écriture du manuscrit ont été remarquables.
Merci aux co-auteurs de mon article que je n'ai pas encore cités, ainsi qu'aux personnes qui ont fourni certains des échantillons que j'ai pu étudier, notamment Stéven et Pierre.

Sylvie, qu'aurait été cette thèse sans ton efficacité à traiter mes problématiques administratives. Un immense merci pour m'avoir toujours accueilli avec gentillesse dans ton bureau et m'avoir largement facilité la vie, c'était un privilège de pouvoir compter sur ton aide régulière.

Enfin, merci à toute l'équipe LTSM : Sandrine, pour m'avoir associé à l'article d'Élise, Élise pour ton accueil jovial lors de ma première visite, Stéphane pour tes remarques et tes idées pertinentes ainsi que les doctorant(e)s que j'ai pu côtoyer quelques instants, le plus souvent à distance : David, Lorianne, Baptiste.

Merci à tous, j'ai beaucoup appris à vos côtés !

Ces 3 années de thèse auront aussi été l'occasion pour moi de faire autre chose que de travailler sur un de mes 307 fichiers Excel créés pour l'occasion.
Mes remerciements vont bien sûr à Sophie Pekar et Henri Wortham pour l'opportunité que vous m'avez offerte d'accompagner l'institut ITEM sur quelques mois. C'était peut-être un peu ambitieux, mais j'espère avoir pu être utile et vous avoir fait gagner quelques heures précieuses de travail.
J'aimerais ensuite remercier chaleureusement les personnes qui m'ont accueilli au sein de la cellule verte du CEREGE, en particulier Irène, Xavier et Yoann pour leur engagement et leur courage. Le chemin est long, chaque petite victoire est importante, j'espère de tout cœur que la commission éco-responsabilité trouvera la formule pour susciter un passage à l'action de manière collective et dans la bonne entente ! J'en profite pour remercier les doctorants et non-doctorants qui ont bien voulu participer à la Fresque du Climat, l'atelier MaTerre ou encore l'évènement MPP durant ces 3 ans.

Merci aux organisateurs de la Fête de la science pour ce bel évènement chaque année, à Macha pour ton aide lors de la création de mon atelier, à Anta, Julie et Vincent pour votre soutien dans l'animation.
Merci aux membres du comité des doctorants qui l'ont alimenté, l'alimentent et alimenteront. En particulier, un grand merci à Elise et Claire pour l'avoir porté à bout de bras durant mon passage. J'aurais peut-être laissé un beau logo, mais ça se saurait si l'apparence faisait tourner le monde…

Et Puis…
Comme je m'étale toujours un peu trop, autant lâcher la prose,
Que seraient ces trois ans sans l'autre face de la pièce ? Pas grand-chose,
Je ferme les yeux et mes souvenirs acquiescent.
Cette thèse je la dois d'abord à ceux qui m'ont préparé mentalement,
Qui m'ont fait connaitre les bons comme les mauvais moments :
Alexandre, Natalia, Bilel, Jean-Charles, Louis, Raphaëlle.
Je la dois à Francis et à l'étincelle dans ses yeux
Qui raviva mon intérêt pour la recherche scientifique,
Avant qu'il ne franchisse, comme un foyer silencieux
Dont les bûches seraient désintégrées, sa limite critique.
Je la dois à la franchise et la justesse de Sébastien dans sa lettre,
Qui, même si elle n'avait pas compté pour le poste, aura compté pour l'être.
Mais surtout, Charlotte, je te la dois mille fois, comme je te dois beaucoup d'autres choses.
Quelques étoiles clignotent, la plupart de vives joies.
Tes efforts, tes idées, ton aide dans mille choix, inutile de lister, je suppose.
Merci d'avoir soufflé sur les braises et d'avoir mis le bois,
Ton rhum sera bu, à défaut de pouvoir trinquer de vive voix !

Si commencer une thèse est une chose, bien la vivre reste une épreuve,
Et l'environnement ça change tout, aujourd'hui j'en ai les preuves.
Au CEREGE les amitiés s'érigent, quelques-uns le savent déjà !
Pour moi ces 3 ans ont été riches, et certains détails ne trompent pas,
Faisant naître de situations lambda, des moments à chérir.
Au visage de Didier se glissant en matinée dans l'entrebâillure de la porte,
Même débordé, c'est une petite dose d'oxygène acheminée par l'aorte.
Comme venir au CEREGE à vélo et faire la course avec Pierre dans la côte,
Puis réaliser une fois en haut que c'est le lever de soleil qui l'emporte.
Longue vie aux Hell Riderzzzz et à David, notre Goth !
Aux voitures qui nous frôlent, aux pauses café qui ravigotent.
Aux leçons de conduite insolites en présence d'Abraham :
Lui il le sait, quand on double un vélo on s'écarte (A GAUUUCHE !).
Aux apparitions fortuites de post-its, qui, sans faire d'amalgame,
Surviennent souvent quand il y a Paul qui débarque.
À ces sauts vers l'inconnu avec mon complice Amazigh,

Entre théâtre et piscine, je ne saurais quoi choisir.
À ces batailles dans la neige en compagnie de Clément et d'Émeline,
À nos anecdotes nocturnes !
À l'escalade en falaise ! Je suis prêt si le temps est clément, Maxime,
Prochaine grande voie je postule !

Éloge aussi à tous ces dièses et ces bémols sans qui la vie serait moins pimentée,
Ces moments qui n'ont nul besoin de pétrole, mais d'êtres vivants pour être alimentés.
À la quiétude inestimable d'une nuit, bercé par les gémissements de Loki.
Aux vacances estivales chez Magali et au traumatisme cervical qui s'ensuivit,
Aux boites de vitesse qui lâchent !
À ces sujets qui fâchent, laissant des souvenirs vivaces
Aux épopées antillaises et ces antithèses, entre mygales et peurs de lâche.
Aux parties de Root interminables, gagnées par le vagabond,
Aux portions de route interminables, pour cette prépa marathon.
Au bonheur de passer 3 jours à trouver un nom d'équipe qui claque,
Puis partir pour un trail avec Camille et entendre ma cheville qui craque !
Ci-git la team ABC, on aurait dû s'appeler « les blessés ».
Hommage aux sorties bateaux sans bateau, mais entre amis,
« Trop de vagues entrainantes » a dit le maître en mer, Mélanie.
À la trentaine et à l'entraide,
Aux tentatives de travaux qui laissent l'âme en peine,
Bloquer sa perceuse et devoir faire appel à Tancrède.
Aux détours par la Suisse pour y choper le covid.
Floriane, je préférais quand on partageait un footing.
Aux journées qui détonnent sous le soleil qui rayonne :
Aux cris de paons qui étonnent, aux sonneries dans les murs qui questionnent,
Au rire de Mary qui résonne, au cerveau de Claire qui déconne... (Mince, j'ai fait une Élise !)
Merci pour tes délires, même quand j'en suis la cible,
Pour ceux qui veulent l'intrigue, ta thèse est accessible.
Au « golden noyau », à nos perles et nos impostures qui resteront gravées dans les murs,
Comme ma perplexité à la découverte de cette conversation en non-mixité.

Bref, merci à tous ceux qui m'ont rendu la vie agréable au bureau et en dehors,
Merci à ceux avec qui j'ai pu partager un jeu, une soirée, de la sueur.
Julie, merci pour ton soutien sans faille et sans glissement de terrain !
Parce que cette blague est un scandale, mais tu l'aimeras, c'est certain.
Merci pour l'attention, l'empathie et l'effort que ça requiert
Qui a dit que les géologues avaient un cœur de pierre ?
Que les étincelles entre nos doigts deviennent des feux de joie !

Merci à mes parents de m'avoir porté dans leur bras,
Je dédie cette thèse à mon frère pour le mettre dans l'embarras.

Table des matières

Affidavit **2**
Liste de publications et participation aux conférences **3**
Résumé **4**
Abstract **5**
Remerciements **6**
Table des matières **10**
Liste des figures **14**
Liste des tableaux **25**
Abréviations couramment utilisées **28**
Introduction générale **29**
I. CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE **32**

I.1. La problématique des ressources métalliques *33*
I.1.1. Un monde historiquement basé sur les métaux 33
I.1.2. Les métaux de spécialité 35
I.1.3. La demande prévisionnelle en métaux en hausse 36
I.1.4. Les métaux : une ressource stratégique 38
I.1.5. Les impacts de l'extraction primaire 42
I.1.6. Vers une exploitation des sources secondaires ? 46

I.2. Le cas des éléments de terres rares (REEs) *49*
I.2.1. Présentation et découvertes 49
I.2.2. Propriétés et utilisations des REEs 51
I.2.3. Production des REEs et criticité en Europe 58
I.2.4. La réaction européenne 62

I.3. Les résidus de bauxite *64*
I.3.1. Histoire et définition 64
I.3.2. Propriétés des résidus de bauxite 66
I.3.3. Quantité générée et gestion des déchets 68
I.3.4. Remédiation et valorisation des résidus de bauxite 70
I.3.5. La récupération des REEs dans les résidus de bauxite 72

I.4. Les solvants eutectiques profonds (DESs) *75*
I.4.1. Définition 75
I.4.2. Dissolution des REEs dans les DESs 77

I.5. Problématique générale et présentation des chapitres *80*

II. CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES **81**

II.1. Présentation des matériaux étudiés *82*

II.1.1. Résidus de bauxite (BRs) 82
II.1.2. Minerai de bauxite 90
II.1.3. Résidus de l'industrie minière au Maroc 90

II.2. Caractérisation des matériaux 92
II.2.1. Mesures de pH et de conductivité 92
II.2.2. Composition chimique 92
II.2.3. Minéralogie 95
II.2.4. Spéciation des REEs 97

II.3. Description des procédés chimiques 121
II.3.1. Formulation des solvants eutectiques profonds (DESs) 121
II.3.2. Caractérisation des DESs 126
II.3.3. Protocoles de lixiviation 128
II.3.4. Protocoles de précipitation des REEs 131
II.3.5. Protocole de dissolution des phases synthétiques de REEs 132

II.4. Caractérisation et résultats des procédés chimiques 135
II.4.1. Caractérisation physico-chimique des lixiviats de lixiviation et précipitation 135
II.4.2. Caractérisation physico-chimique des produits de dissolution 137

III. CHAPITRE III : IDENTIFICATION ET CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS COMME SOURCES SECONDAIRES D'ÉLÉMENTS DE TERRES RARES (REEs) 139

III.1. Introduction 140
III.2. Cas des résidus de l'industrie minière marocaine 140
III.2.1. Composition chimique et minéralogie des phases majeures 141
III.2.2. Composition chimique en REEs 143
III.2.3. Potentiel des résidus de l'industrie minière marocaine comme sources secondaires de métaux critiques (autres que les REEs) 145

III.3. Caractérisation des résidus de bauxite (BRs) 147
III.3.1. Résumé étendu de l'article intitulé : « Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions » 149
III.3.2. Compléments à l'article 159
III.3.3. Démarche et limites de l'étude de la spéciation des LREEs dans les matrices complexes 167

III.4. Conclusion du chapitre III 187

IV. CHAPITRE IV : ÉLUDE PRELIMINAIRE : FAISABILITÉ DE L'UTILISATION DES SOLVANTS EUTECTIQUES PROFONDS (DESs) POUR LA LIXIVIATION SÉLECTIVE DES ÉLÉMENTS DE TERRES RARES (REEs) DANS LES RÉSIDUS 189

IV.1. Introduction 190
IV.2. Choix des solvants eutectiques profonds (DESs) étudiés 191
IV.3. Formulation des DESs 192

IV.4. Screening : premiers tests qualitatifs de lixiviation des résidus 194
IV.5. Screening : exploration de la lixiviation des résidus avec les trois systèmes DESs sélectionnés 196
IV.5.1. Cinétiques de dissolution 198
IV.5.2. Effet de la filtration 199
IV.5.3. Effet du chauffage par micro-ondes 199
IV.5.4. Comparaison entre DES et solution d'acide organique 203
IV.6. Conclusion du chapitre IV 205

V. CHAPITRE V : EXPLORATION DU POTENTIEL ET DE LA COMPRÉHENSION DES SYSTÈMES CHIMIQUES À BASE DE SOLVANTS EUTECTIQUES PROFONDS (DESs) POUR LA DISSOLUTION DES ÉLÉMENTS DE TERRES RARES (REEs) 208

V.1. Introduction 209
V.2. Caractérisation détaillée des DESs à base de LA 210
V.2.1. Diagrammes de phase solide-liquide (SLE) 210
V.2.2. Caractérisation physico-chimique des DESs 211
V.2.3. Formation des liaisons hydrogène 213
V.2.4. Dégradation des DESs 214
V.3. Étude de la dissolution de phases synthétiques de REEs (REXs) 215
V.3.1. Définition des paramètres de dissolution 215
V.3.2. Caractérisation des phases synthétiques de REEs 217
V.3.3. Résultats de dissolution des REXs 220
V.3.4. Analyses XAS des produits de dissolution 233
V.3.5. Influence de la quantité d'H_2O sur les résultats de la dissolution de La_2O_3 avec le DES LA 237
V.3.6. Influence de la nature du solvant (HBA et HBD) sur les résultats de la dissolution de La_2O_3 240
V.4. Influence de l'origine du minerai de bauxite (latéritique et karstique) sur la lixiviation et la précipitation des REEs 242
V.4.1. Lixiviation des BRs avec DES LA 243
V.4.2. Lixiviation avec solutions à base d'acide lactique 247
V.4.3. Influence du HBA sur la lixiviation de BR-L 250
V.4.4. Précipitation des REEs 251
V.5. Conclusion du chapitre V 256

VI. CHAPITRE VI : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 258

VI.1. Conclusion générale 259
VI.2. Avancées et perspectives de l'étude 262
VI.3. Perspectives générales et ouverture 265

VII. ANNEXES 268

Annexe A. Liste et synthèse des composés de référence *269*
Annexe B. Évolution des protocoles de chimie *275*
Annexe C. Étude de la minéralisation par attaque acide aux micro-ondes *279*
Annexe D. DRX des résidus miniers marocains *282*
Annexe E. Composition chimique des résidus miniers marocains *283*
Annexe F. Article : Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions *284*
Annexe G. Supplementary information for the article *306*
Annexe H. Résultats statistiques des ajustements EXAFS sur les BRs *315*
Annexe I. Analyse en composantes principales *316*
Annexe J. Script pour simulation FDMNES *317*
Annexe K. Tests de prétraitements des BRs *318*
Annexe L. Données DSC *322*
Annexe M. DRX des synthèses de REXs *323*
Annexe N. Résultats de décomposition des REXs par ATG *324*
Annexe O. Analyse DRX de la phase Nd_2O_3 ..... *325*
Annexe P. Influence des contre-ions et de la force ionique dans les calculs de spéciation avec Spana *326*
Annexe Q. Analyse μXRF de précipités après lixiviation des REXs (Gd_2O_3 et $Gd_2(CO_3)_3$) avec Sol LA 1M *327*
Annexe R. Analyse XANES au seuil L_1 du La des lixiviats de dissolution *328*

Bibliographie **329**

Liste des figures

Figure I.1 : Estimation de la masse de métaux produits par l'Homme et accumulée sur Terre depuis 1900, divisée en sous-groupes (Elhacham et al., 2020). 34
Figure I.2 : Évolution de la production primaire mondiale des métaux normalisés par la production moyenne entre 1956 et 1965 (source BRGM), et annotation des facteurs multiplicatifs de la production. 34
Figure I.3 : Évolution de la diversité des métaux utilisés dans les technologies liées à l'énergie (Zepf et al., 2014). 35
Figure I.4 : Consommation en métaux et autres minéraux de différents moyens de transport et de production d'énergie (International Energy Agency, 2021). 36
Figure I.5 : Liste des métaux présents dans les différents composants d'un smartphone moyen (Source : SystExt). 37
Figure I.6 : Abondances relatives des métaux et métalloïdes dans la croûte terrestre (en atomes, pour 10^6 atomes de Si), d'après Haynes (2014). 38
Figure I.7 : La roue des métaux présentant les principaux métaux minés par les industries métallurgiques et les coéléments associés dans ces types de minerais, valorisés ou non par ces industries (source : BRGM, d'après Verhoef et al. (2004)). 39
Figure I.8 : Déclin des teneurs de plusieurs minerais australien au fil du temps (Norgate & Jahanshahi, 2010). 40
Figure I.9 : Représentation semi-quantitative des flux métalliques et leur risque associé pour 9 technologies et 3 secteurs industriels d'avenir (European Commission, 2020). 41
Figure I.10 : Résultats de l'évaluation de la criticité des matières premières pour l'Union européenne en 2023. Le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) ne dépassent pas les seuils de criticité, mais figurent sur la liste des CRMs en tant que matières premières stratégiques nécessaires aux secteurs du digital, de la transition énergétique et à la défense (Grohol & Veeh, 2023). 42
Figure I.11 : Schéma du cycle minier, de l'exploration minière jusqu'à la production de métaux pour l'industrie (Dehaine et al., 2022). 43
Figure I.12 : (A) Photographie prise après l'effondrement du barrage minier près de Brumadinho (Brésil) en 2019, libérant presque 12 millions de m^3 de résidus miniers dans l'environnement, et causant 272 morts (Source : SystExt / Crédit :Vinícius Mendonça). (B) Photographie de la « King River » (Australie), biologiquement morte en raison des drainages acides miniers et autres rejets miniers durant plus d'un siècle. (C) Un « creuseur » descend dans un tunnel de la mine artisanale de cobalt de Kawama, en République démocratique du Congo (Crédit : Michael Robinson Chavez/The Washington Post/Getty Images, 8 juin 2016). 44

Figure I.13 : Part des métaux provenant du recyclage en fin de vie (d'origine européenne) dans la production européenne de métaux (correspondant à l'indicateur « EOL-RIR » en anglais). En blanc, aucune donnée n'est disponible (Beatriz et al., 2018).....47
Figure I.14 : Schéma simplifié du cycle de vie des métaux dans la technosphère. En noir les flux d'une économie linéaire, en vert les flux d'une économie circulaire. Les différents types de sources secondaires sont représentés en orange et les flux associés sont numérotés (adapté de Binnemans et al. (2015) et UNEP (2011)).....48
Figure I.15 : Les éléments de terres rares (REEs) dans le tableau périodique des éléments. En jaune, les éléments de terres rares légères (LREEs) et en bleu les éléments de terres rares lourdes (HREEs).....50
Figure I.16 : Représentation de la probabilité de présence des électrons dans les sous-couches 4f, 5s, 5p et 6s en fonction de la distance au noyau (fonction d'onde radiale) dans le cas de Gd^+ (Rivera et al., 2012).....53
Figure I.17 : Usages des REEs par filière dans le monde en 2018 (Charles et al., 2022). 58
Figure I.18 : (A) Évolution de la production minière mondiale de REEs par pays (Source : USGS Statistics). (B) Répartition du marché des aimants permanents par pays, tout au long de la chaîne de valeur, en 2017 (Gauß et al., 2021).....59
Figure I.19 : Répartition par pays des ressources exploitables d'oxydes de REEs dans le monde en 2023 (Source : USGS Statistics).....60
Figure I.20 : Ressources et gisements de REEs en Europe, identifiés par le projet EURARE (Machacek & Kalvig, 2017).....63
Figure I.21 : Schéma des principales étapes du procédé Bayer (adapté de du Plessis et al. (2021) et Power et al. (2011)).....65
Figure I.22 : Un exemple de composition chimique d'un résidu de bauxite (correspondant à l'échantillon L-BR-Gar-A de cette étude).....66
Figure I.23 : Répartition mondiale des dépôts de bauxite karstique et latéritique (Meyer, 2004).....68
Figure I.24 : Production annuelle mondiale d'aluminium, d'alumine (Al_2O_3) et estimation annuelle et cumulée de la production de résidus de bauxite sur Terre depuis 1900. L'estimation a été faite en appliquant un ratio de 1,5 à la production d'alumine jusqu'en 1974 et un ratio de 1,25 entre 1975 et 2022 en faisant l'hypothèse d'une amélioration du procédé Bayer au fil du temps (utilisation de filtre-presse) et en s'appuyant sur les estimations de Evans (2016). Les données proviennent de International Aluminium Institute (2023) et Power et al. (2011).....69
Figure I.25 : Représentation du diagramme de phase (solide-liquide) d'un solvant eutectique profond. En rouge, le comportement idéal de mélange et en bleu le comportement réel (adapté de Martins et al. (2019)). 75
Figure II.1 : Emplacement des sites de collecte des résidus de bauxite (BRs) et des minerais de bauxite.....83
Figure II.2 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) de Mange-Garri (Bouc-Bel-Air, France) provenant de l'usine Alteo de Gardanne (France) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro, 2016).....84

Figure II.3 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) du Griffon (Vitrolles, France) provenant de l'usine de Saint-Louis-les-Aygalades (France) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro, 2016). *86*
Figure II.4 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) de la Delorme (Marseille, France) provenant de l'usine de Saint-Louis-les-Aygalades (France) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro, 2016). *87*
Figure II.5 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) de Dote (Fria, région de Boké, Guinée) provenant de l'usine Rusal de Fria (Guinée) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro 2023). *88*
Figure II.6 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) d'Almásfüzitő (Hongrie) provenant de l'ancienne usine située sur le site et emplacement de l'échantillon collecté (Google Earth Pro 2019). *89*
Figure II.7 : (A) Emplacement des sites d'échantillonnage des résidus de l'industrie minière au Maroc. (B) Scories plombifères aux abords de la fonderie d'Oued El Heimer (Smouni et al., 2010). (C) Terril de résidus de charbon de Jerada (photo ©FADEL SENNA/AFP, 2018). (D) Dépôts de phosphogypse aux abords de l'usine de Safi (photo ©SWIWWAID, 2019). *91*
Figure II.8 : Transformation physico-chimique d'une solution contenant un métal (M) dans le plasma d'argon. *93*
Figure II.9 : (A) Schéma de principe de la spectrométrie à plasma à couplage inductif couplée à un analyseur (B) à spectrométrie d'émission optique (OES) ou (C) à spectrométrie de masse (MS). *94*
Figure II.10 : Schéma de principe (A) de la diffraction des rayons X et (B) du phénomène de diffraction caractérisé par la loi de Bragg. *97*
Figure II.11 : Spectre de la lumière, grandeurs associées et niveaux électroniques sondés (adapté de www.lumipy.fr). *99*
Figure II.12 : (A) Schéma de principe du microscope électronique à balayage. (B) Illustration de la taille de la poire d'interaction avec matière selon la nature du phénomène d'émission. (C) Description schématique de l'interaction électron/matière selon la nature du phénomène d'émission (adapté de Wikipédia). *100*
Figure II.13 : (A) Photographie d'un échantillon de BR inclus dans une résine et poli en surface. (B) Photographie de l'installation des plots dans le MEB. (C) Concaténation d'images MEB (12x12) d'un résidu de bauxite (grossissement x500) constituant une des cartographies de repérage des particules. *102*
Figure II.14 : Schéma de principe du phénomène d'absorption. *103*
Figure II.15 : Processus d'absorption schématique en fonction de l'énergie du photon incident pour un élément donné et transitions électroniques contribuant aux différents seuils d'absorption (adapté de Wikipédia). *104*
Figure II.16 : Exemple de spectre d'absorption (Ni au seuil K) et description des différentes régions d'étude (Source (Muñoz, 2021)). *105*
Figure II.17 : Schéma de principe de la diffusion multiple du photoélectron, à l'œuvre dans la région XANES d'un spectre d'absorption. *106*

Figure II.18 : Schéma de principe de la diffusion simple du photoélectron, à l'œuvre dans la région EXAFS d'un spectre absorption. *107*
Figure II.19 : Schéma optique simplifié d'une mesure de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et position des intensités mesurées. *108*
Figure II.20 : Schéma de principe du phénomène de fluorescence. *109*
Figure II.21 : Schéma de principe du mode de détection en fluorescence à haute résolution par sélection de la longueur d'onde de fluorescence (HERFD). *111*
Figure II.22 : Photographies (A) d'un porte-échantillon pour pastilles (5 mm de diamètre), contenant une goutte de liquide congelée et trois échantillons solides, et (B), (C), (D) de cellules pour liquide, d'épaisseur et de géométrie variables. *112*
Figure II.23 : (A) Schéma représentatif des différentes parties d'un synchrotron. (B) Schéma du trajet optique du faisceau synchrotron dans la cabine optique et expérimentale et liste des différents éléments optiques, vue de profil et de haut (source www.esrf.fr). *114*
Figure II.24 : Illustration de l'étape de normalisation (ex : spectre Ni au seuil K), étape clef du pré-traitement des spectres XAS (adapté de Muñoz (2021)). *116*
Figure II.25 : Illustration de l'extraction de la fonction oscillante, représentée ici en $k^2\chi(k)$, lors du traitement EXAFS (ex : spectre Ni au seuil K) (adapté de Muñoz (2021)). *119*
Figure II.26 : Formule topologique du chlorure de choline (99 wt%), utilisé comme accepteur de liaison hydrogène (HBA) dans les solvants eutectiques profonds (DESs) de cette étude. *122*
Figure II.27 : Formule topologique du chlorhydrate de guanidine (Guc) (≥99 wt%), utilisé comme accepteur de liaison hydrogène (HBA). *124*
Figure II.28 : Cycle de chauffage et puissance associée pour la formulation des DESs sous micro-ondes. *125*
Figure II.29 : Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). *127*
Figure II.30 : Schéma du protocole de lixiviation pour l'étape de screening. *129*
Figure II.31 : Cycle de chauffage et puissance associée pour le protocole de lixiviation sous micro-ondes. *130*
Figure II.32 : Schéma du protocole de lixiviation sous micro-ondes. *130*
Figure II.33 : Schéma du protocole de précipitation. *132*
Figure II.34 : Schéma du protocole de dissolution des phases synthétiques de REEs (REXs) sous micro-ondes. *133*
Figure II.35 : Courbe de décomposition thermique du $La_2(CO_3)_3$ par ATG et réaction chimique théorique associée à chaque palier de décomposition. *135*
*Figure III.1 : Compositions chimiques en éléments majeurs des échantillons (A) R-Phos-1, (B) R-Phos-2, (C) R-Plomb-1, (D) R-Charb-1, (E) R-Charb-2 et (F) R-Charb-3, obtenues après minéralisation par fusion alcaline et analyse chimique par ICP-MS (*Si non mesuré lors de l'analyse / **Concentration en Si hors gamme).* *141*
Figure III.2 : Concentrations en REEs dans les résidus de l'industrie minière marocaine, normalisées par rapport aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014). *144*

Figure III.3 : Concentrations en métaux critiques (CRMs) (Grohol & Veeh, 2023) dans les résidus de l'industrie minière marocaine, normalisées par rapport aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014). *146*
Figure III.4 : Taux de dissolution des REEs, et des principaux éléments majeurs lors d'expériences de lixiviation d'un résidu de bauxite par l'acide citrique (0,1 M, L/S=50, 2x48 h), reproduit à partir de Lallemand et al. (2022). *148*
Figure III.5 : Profils de distribution des REEs des échantillons de BRs étudiés, normalisés par la chondrite et le lanthane, regroupés en fonction de l'origine du minerai de bauxite (latéritique en bleu ou karstique en rouge). Le profil de distribution des REEs du minerai de bauxite latéritique (L-B) est représenté à des fins de comparaison. Les valeurs de chondrites sont issues de Taylor & McLennan (1985). *151*
Figure III.6 : Diagramme de dispersion de la teneur en P en fonction de la teneur en HREEs dans tous les échantillons étudiés, différenciés selon l'origine du minerai (bleu = latéritique, rouge = karstique). Une régression linéaire a été appliquée à chaque catégorie..... *152*
Figure III.7 : (A) Image MEB (détecteur BSE) du type de particule d'yttrium repérée dans les échantillons de BRs (ici L-BR-Gui-E) (grossissement 4000x) et cartes élémentaires EDX associées montrant la distribution spatiale pour (B) le fer, (C) le phosphore et (D) l'yttrium (12 kV, 50 kcps, 20 min). (E) Spectre EDX associé à la micro-analyse centrée au niveau du repère rouge sur (A) (15 kV, 100 kcps, 1 min)...... *152*
Figure III.8 : (A) Empilement des spectres XANES au seuil K de l'Y des composés modèles utilisés dans l'étude. (B) Empilement des spectres XANES au seuil K de l'Y de tous les échantillons étudiés triés en fonction de l'origine du minerai (bleu = latéritique, rouge = karstique). Le spectre du composé modèle YPO_4 xénotime cristallisé est tracé à des fins de comparaison. Les principales caractéristiques des spectres sont identifiées par les lignes en pointillés...... *154*
Figure III.9 : Meilleurs ajustement par combinaison linéaire de la région XANES pour (A) L-BR-Gui-E, comme exemple de BR latéritique et (B) K-BR-Vit-W, comme exemple de BR karstique (17000-17220 eV, avec un maximum de 3 composantes)...... *155*
Figure III.10 : (A) Présence de composés modèles dans tous les bons ajustements (c'est-à-dire significativement identiques au meilleur LCF) réalisés avec le logiciel Larch dans la région XANES (17000-17220 eV, maximum de 3 composantes), pour tous les échantillons étudiés. Seuls les composés modèles qui ont contribué à plus de 25% sont indiqués (seuil arbitraire). (B) Évolution de la qualité de l'ajustement (valeur du « reduced chi-square ») normalisée par le meilleur ajustement pour chaque échantillon et seuil de significativité. Les ajustements présents dans la zone grise diffèrent significativement du meilleur ajustement. (C) Formule du critère de significativité entre deux ajustements, i et j selon Kelly et al. (2008)...... *156*
Figure III.11 : Résumé graphique de l'article sur la variation de la spéciation des HREEs dans les BRs...... *158*
Figure III.12 : Concentrations en REEs dans les BRs latéritiques (en bleu) et karstiques (en rouge), normalisées par rapport aux teneurs dans la croûte terrestre (Haynes, 2014). *159*

Figure III.13 : Ensemble des spectres XANES de l'Y au seuil K obtenu pour les BRs latéritiques (en bleu) et karstiques (en rouge) issus de l'article (section III.3.1, Annexe F), ainsi que ceux des échantillons K-BR-Gre-E et K-BR-Hon-L (en vert) avec les traits spécifiques. Les spectres sont rassemblés par origine des BRs et une moyenne est tracée pour chaque type pour une meilleure visibilité. *161*
Figure III.14 : Meilleurs ajustements par combinaison linéaire de la région XANES pour (A) K-BR-Gre-E et (B) K-BR-Hon-L (17000-17220 eV, 2 composantes) *161*
Figure III.15 : Ensemble des spectres EXAFS de l'Y au seuil K obtenu pour les BRs latéritiques (en bleu) et karstiques (en rouge) issus de l'article (section III.3.1, Annexe F), ainsi que ceux des échantillons K-BR-Gre-E et K-BR-Hon-L (en vert). Les spectres sont rassemblés par type et une moyenne est tracée pour chaque type pour une meilleure visibilité. *163*
Figure III.16 : Diagramme de dispersion de la teneur en Fe en fonction des teneurs en Y dans les échantillons de type A et B étudiés (bleu : type A = BRs latéritiques, rouge : type B = BRs karstiques). Une régression linéaire a été appliquée à chaque catégorie. *164*
Figure III.17 : Diagrammes de dispersion (A) entre les teneurs de Sc, Y, HREEs et les teneurs de LREEs dans tous les BRs étudiés, (B) entre les teneurs de Co, Ni, Pb et les teneurs de HREEs + Y dans tous les BRs étudiés, (C) entre les teneurs de Na, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Zr et les teneurs de HREEs + Y dans les BRs latéritiques, (D) entre les teneurs de Cr, Fe et les teneurs de HREEs + Y dans les BRs karstiques. Les courbes de tendances ainsi que leur coefficient de détermination (R^2) sont indiqués dans chaque cas. *165*
Figure III.18 : Concentrations en éléments critiques (CRMs) (Grohol & Veeh, 2023) dans les échantillons de BRs, normalisées par rapport aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014). *166*
Figure III.19 : Moyenne des analyses chimiques ponctuelles, effectuées avec le spectromètre EDX, sur les trois types de particules repérées contenant des LREEs (analyses réalisées sans standard). *168*
Figure III.20 : Image MEB d'une particule de LREEs de type A trouvée dans l'échantillon K-BR-Mar-A (grossissement ×8000), cartographies élémentaires après déconvolution (12 kV, 50 kcps, 20 min) et spectre EDS d'une analyse ponctuelle (15 kV, 100 kcps, 1 min) *169*
Figure III.21 : Image MEB d'une particule de LREEs de type B trouvée dans l'échantillon L-BR-Gui-E, cartographies élémentaires après déconvolution (12 kV, 50 kcps, 20 min) et spectre EDS d'une analyse ponctuelle (15 kV, 100 kcps, 1 min) (grossissement ×10000) *170*
Figure III.22 : Image MEB d'une particule de LREEs de type C trouvée dans l'échantillon L-BR-Gui-E, cartographies élémentaires après déconvolution (12 kV, 50 kcps, 20 min) et spectre EDS d'une analyse ponctuelle (15 kV, 100 kcps, 1 min) (grossissement ×5000). *170*
Figure III.23 : Diagramme de dispersion entre La et Nd pour les analyses ponctuelles effectuées sur les particules A, B et C, et courbe de tendance associée à l'ensemble des points. *171*

Figure III.24 : Spectres XANES des composés de références et de l'échantillon L-BR-Gar-E (en rouge) et nombre de spectres bruts compris dans la moyenne pour les mesures (A) au seuil du La et (B) au seuil du Nd. *174*
Figure III.25 : Superposition des spectres XANES des composés de références au seuil du La (L_3). *175*
Figure III.26 : Évolution de la qualité des ajustements (reduced chi-square) par rapport au meilleur ajustement et seuil de significativité, pour les LCF (A) de la région XANES au seuil La, (B) de la raie blanche au seuil La, (C) de la région XANES au seuil Nd et (D) de la raie blanche au seuil Nd. Le seuil de significativité est basé sur la formule de Kelly et al. (2008). *176*
Figure III.27 : Méthode de déconvolution des raies blanches illustrée avec le composé de référence La^{3+} en solution et équations des fonctions PV(x) et ERF(x) utilisées dans le logiciel Fityk. *178*
*Figure III.28 : Diagramme de dispersion entre les paramètres H (hauteur) et 2*L (largeur à mi-hauteur) des fonctions PV, après déconvolutions des raies blanches des spectres XANES (A) au seuil La et (B) au seuil Nd. Les courbes de tendance passent par les composés basés sur l'adsorption, le dopage et l'échantillon sont tracés (en bleu).* ... *179*
*Figure III.29 : Corrélation entre le paramètre BAA, lié au désordre structurel et la largeur à mi-hauteur de la fonction PV (2*L) (nombre de coordination entre parenthèses). La valeur du paramètre 2*L de l'échantillon L-BR-Gar-E est également reporté sur la figure (en rouge).* *181*
Figure III.30 : Superposition des spectres XANES théorique et expérimental, obtenus via FDMNES, au seuil L_3 du La (après décalage en énergie). *182*
Figure III.31 : (A) Simulation des spectres XANES théoriques via le code FDMNES au niveau de la raie blanche, (B) Spectres XANES expérimentaux. *182*
Figure III.32 : Spectres EXAFS de quatre composés modèles obtenus au seuil L du La, au seuil L_1 du La et au seuil K du La. Le spectre EXAFS de l'échantillon K-BR-Mar-A réalisé au seuil K du La est également présenté. *185*
Figure III.33 : Spectres XANES normalisés de quatre composés modèles obtenus (A) au seuil L_3 du La, (B) au seuil L_1 du La, (C) au seuil K du La. *186*
Figure IV.1 : Photographie des mélanges DESs formulés (sans ajout d'eau), viscosités expérimentales à 25°C (η) et températures de fusion théoriques associées (Crespo et al., 2018; Meng et al., 2016). *193*
Figure IV.2 : Photographie des mélanges DESs formulés (avec ajout d'eau) et viscosités expérimentales à 25°C associées. *194*
Figure IV.3 : Résultats de lixiviation de l'échantillon R-Phos-1 avec les trois systèmes DESs sélectionnés : ChCl:GluA + H_2O, ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O. *196*
Figure IV.4 : Résultats de lixiviation de l'échantillon L-BR-Gar-E avec les trois systèmes DESs sélectionnés : ChCl:GluA + H_2O, ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O. *197*
Figure IV.5 : Cinétiques de dissolution des éléments majeurs (>1 wt%) et des REEs durant une lixiviation de 24 h avec ChCl:LA + H_2O pour l'échantillon (A) R-Phos-1 et (B) L-BR-Gar-E. *198*

Figure IV.6 : Comparaison des résultats de lixiviation de l'échantillon L-BR-Gar-E entre le protocole au bain-marie (50°C, 24 h) et celui avec le réacteur à micro-ondes (150°C, 5 min) pour les trois systèmes DESs sélectionnés : (A) ChCl:GluA + H_2O, (B) ChCl:GlyA + H_2O et (C) ChCl:LA + H_2O. 200
Figure IV.7 : Variation (A) de la température (100°C, 130°C, 150°C) et (B) du temps (1 min, 5 min, 15 min, 1 h) du protocole de lixiviation de L-BR-Gar-E avec le DES ChCl:GlyA + H_2O sous micro-ondes. 202
Figure IV.8 : Comparaison entre le DES ChCl:LA + H_2O et la solution aqueuse LA (9,3 mol/L) dans le cas de la lixiviation (bain-marie, 24 h, 50°C) (A) de l'échantillon R-Phos-1 et (B) de l'échantillon L-BR-Gar-E. 204
Figure IV.9 : Taux de dissolution des REEs, et des principaux éléments majeurs, obtenus avec le DES ChCl:LA + H_2O (L/S = 50, 24 h, 50°C) et l'acide lactique (9,3M, L/S = 50, 24 h, 50°C) comparés aux résultats obtenus par Lallemand (2023) avec les acides citrique (1 et 0,1M, L/S = 50, 48 h, Tamb) et tartrique (0,1M, L/S = 50, 48 h, Tamb) sur le même matériau (L-BR-Gar-E). 207
Figure V.1 : Diagramme de phase solide-liquide du mélange ChCl + acide lactique (LA) réalisé par Crespo et al. (2018). Données expérimentales (en bleu), modélisation PC-SAFT (en noir) et comportement du mélange idéal (en pointillé rouge). 211
Figure V.2 : Spectres FT-IR de trois DESs LA (ratio HBA:HBD = 0,4:0,6) avec des teneurs différentes en H_2O (sans ajout d'H_2O, avec ajout jusqu'à 10 wt% et 20 wt% d'H2O) et de leurs composés de départ : solution d'acide lactique commerciale (LA (90 wt%)) et chlorure de choline (ChCl). 214
Figure V.3 : (A) Variation de la durée de dissolution du $La(OH)_3$ dans le DES LA sous micro-ondes (70°C, 0,2 mmol REE, 2 mL DES LA, 100 min d'attente à T_{amb} avant séparation) et (B) variation du temps d'attente à T_{amb} avant séparation par centrifugation (15 min, 70°C, 0,2 mmol REE, 2 mL DES LA). (C) Photographie d'un culot se formant lors de la séparation après une plusieurs jours de stabilisation. 216
Figure V.4 : Courbes de décomposition thermique par ATG (5 °C.min^{-1}) des oxydes de REE. La courbe de décomposition du composé $La(OH)_3$ est présentée (en pointillé) à titre de comparaison. 219
Figure V.5 : Diffractogrammes de La_2O_3 après 24 h sous dessiccateur, après plusieurs jours à l'air et après contact avec l'H_2O. Comparaison avec les signaux théoriques des structures La_2O_3 et $La(OH)_3$ (ICSD 24693 et 200090) et analyse semi-quantitative par affinement Rietveld. 219
Figure V.6 : Résultats de la dissolution des REXs dans l'H_2O sous micro-ondes (15 min, 70°C, [REE] = 0,1 mol/L) et pH des lixiviats associés. 220
Figure V.7 : Modélisations de la dissolution des phases La_2O_3, $La(OH)_3$, $La_2(CO_3)_3.8H_2O$, $LaPO_4.10H_2O$ et $LaCl_3.7H_2O$, dans l'H_2O à 70°C en fonction du pH (contrôlé par NaOH et HCl), réalisées avec le logiciel Phreeqc (base de données llnl). Chaque composé fait l'objet d'un calcul différent. 222
Figure V.8 : Résultats de la dissolution des REXs dans Sol LA 1M sous micro-ondes (15 min, 70°C, [REE] = 0,1 mol/L) et pH des lixiviats associés. 223

Figure V.9 : Modélisations de la dissolution des carbonates de REE (La, Nd, Gd, Dy, Yb) dans l'H_2O à 70°C en fonction du pH, réalisées avec le logiciel Phreeqc (base de données llnl, composé $Y_2(CO_3)_3$ non présent). Chaque composé fait l'objet d'un calcul différent. 225

Figure V.10 : Évolution du rayon ionique des REEs (Shannon, 1976) et des constantes de complexation ($log\beta_n$) avec l'acide lactique (LA) associées (Martell & Smith, 1977). La lettre n correspond au nombre de ligands dans le complexe. 225

Figure V.11 : Diagrammes de spéciation (A) du La^{3+} et (B) du Yb^{3+} en présence du ligand lactate. Calculs effectués avec le logiciel Spana, à 25°C sans prise en compte de la force ionique et dans les conditions de concentration des expériences de dissolution des REXs. 226

Figure V.12 : (A) Photographie du monocristal en croissance après vieillissement (7 mois, température ambiante) du lixiviat de sol LA 1M + La_2O_3.(B) Analyse DRX du monocristal et comparaison (par affinement Rietveld) avec le diffractogramme théorique de la structure $La(H_2O)_2(lact)_3$, décrit par Gashigullin et al. (2023). (C) Spectre µXRF du monocristal (gris clair), fit (rouge) et déconvolution des raies d'émission du La et du Rh (cible) (30 kV, 100 µm, 1 mA, 150 s, cible Rh). 229

Figure V.13 : Résultats de la dissolution des REXs dans le DES LA sous micro-ondes (15 min, 70°C, [REE] = 0,1 mol/L) et pH des lixiviats associés. 230

*Figure V.14 : Analyses DRX des cristaux obtenus après refroidissement à température ambiante du lixiviat (A) issu de la dissolution de La_2O_3 dans le DES LA et (B) issu de la dissolution de YCl_3 dans le DES LA. Des ajustements des données ont été effectués par affinement Rietveld avec les diffractogrammes théoriques des structures de type $Ln(H_2O)_2(lact)_3$, décrites par Gashigullin et al. (2023). * pic non correspondant. 232*

Figure V.15 : Diagrammes de spéciation du La^{3+} (0,1 mol/L) en présence du ligand lactate (A) à 1 mol/L et (B) à 5,6 mol/L. Calculs effectués avec le logiciel Spana, à 25°C sans prise en compte de la force ionique. 233

Figure V.16 : Spectres EXAFS au seuil K de l'Y des composés de références, des échantillons (lixiviat ou culot) issus des expériences de dissolution des REXs sous micro-ondes et leur meilleur ajustement (2 composantes, k = 2,5 à 11) (en rouge). Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses. 234

Figure V.17 : Spectres EXAFS au seuil K du La des composés de références, des lixiviats issus des expériences de dissolution des REXs sous micro-ondes et leur meilleur ajustement (2 composantes, k = 2,5 à 10) (en rouge). Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses. 235

Figure V.18 : Résultats de l'analyse EXAFS au seuil K du La des lixiviats après dissolution de La_2O_3 avec DES LA (12,2 wt%H_2O), DES LA (7,4 wt%H_2O) et DES LAA (1,4 wt%H_2O) (le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses). (A) Spectres EXAFS et meilleur ajustement par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 11) (en rouge). (B) Résultats de l'affinement de la fonction EXAFS avec FEFF représenté sur la transformée de Fourier (R = 1,3 à 2,5, 1 seul chemin La-O). 238

Figure V.19 : Spectres EXAFS au seuil K du La des lixiviats issus des expériences de dissolution de La_2O_3 avec DES ChCl/CA, DES Guc/LA, Sol LA 1M et Sol CA 1M sous micro-ondes, et leur meilleur ajustement (2 composantes, k = 2,5 à 10) (en rouge). Les signaux EXAFS des composés La-citrate sol. et La-lactate sol. sont également présentés en comparaison. Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses. *241*

Figure V.20 : Résultats de lixiviation de BR-L et BR-K par le DES LA sous micro-ondes (70°C, 15 min, L/S = 50, L = 3 mL). (A) Taux de dissolution obtenus pour les principaux éléments majeurs et les REEs et (B) Concentration des éléments dans le lixiviat et facteurs de sélectivité par rapport au Fe. *244*

*Figure V.21 : Comparaison des résultats de lixiviation de BR-L (à gauche) et BR-K (à droite) avec différentes solutions lixiviantes : H_2O, Sol 0,1M, Sol LA 1M, DES LA (micro-ondes, 70°C, 15 min, L/S = 50, L = 3 mL) et Sol LA 0,1M * (25°C, 48 h, L/S = 50, L = 40 mL) d'après le protocole de Lallemand (2023). LREEs** représente la moyenne des lanthanides du La au Sm et HREEs** représente la moyenne des lanthanides du Ho au Lu et de l'Y.* *247*

Figure V.22 : Comparaison des taux de dissolution obtenus pour les principaux éléments majeurs et les REEs après lixiviation de BR-L par le DES Guc LA et DES LA sous micro-ondes (70°C, 15 min, L/S = 50, L = 3 mL). *251*

Figure V.23 : Précipitation des éléments majeurs du lixiviat et des REEs (+Sc, Y) (moyenne) dans les quatre conditions sélectionnées : (A) ajout de NaOH jusqu'à pH 12, (B) ajout d'oxalate de Na en excès ($2*n_{Ca}$) puis ajustement du pH à 8, (C) ajout de carbonate de Na en excès ($2*n_{Ca}$) puis ajustement du pH à 10 et (D) ajout d'acide oxalique en large excès ($11*n_{Ca}$). *253*

Figure V.24 : Concentration des éléments dans le lixiviat avant (en rouge) et après précipitation (en vert) avec l'acide oxalique ($C_2H_2O_4$, $n_4 = 11*n_{Ca}$, sc). Les facteurs de sélectivité par rapport aux éléments majeurs (excepté Ca) sont superposés (en bleu). *254*

Figure V.25 : Spectres µXRF (gris clair), fit (rouge) et déconvolution des raies d'émission des éléments détectés dans le précipité obtenu avec acide oxalique (30 kV, 100 µm, 1 mA, 150 s, cible Rh). Un zoom est fait sur la zone où se situent les raies d'émission des REEs. *255*

Figure VI.1 : Schéma conceptuel bilan de ces travaux de thèse. *260*

Figure VI.2 : Les 12 principes de l'hydrométallurgie circulaire, d'après Binnemans & Jones (2022). *267*

Figure VII.1 : Évolution des instruments utilisés pour la formulation des DESs : (A) bain-marie sur plaque chauffante, (B) agitateur aérien, (C) vibro-broyeur (MM 400 Retsch), (D), bain-marie thermostaté avec agitateur en translation horizontale (WNB 14/SV1422 Memmert) (E) réacteur à micro-ondes (Discover 2.0 CEM). *276*

Figure VII.2 : Évolution des principales techniques de lixiviation : (A) tubes verticaux et agitation en translation horizontale au bain-marie (B) tubes horizontaux et agitation en translation horizontale au bain-marie (C) tube chauffé par micro-ondes avec agitation magnétique en rotation. *278*

Figure VII.3 : Composition chimique totale en REEs (Sc et Y inclus) détectée dans les résidus de l'industrie minière marocaine après minéralisation par fusion alcaline et par attaque acide. *280*
Figure VII.4 : Diffractogrammes des résidus miniers marocains (R-Phos-1, R-Phos-2, R-Charb-1, R-Charb-2, R-Charb-3, R-Plomb-1) et identification des principaux pics des phases majeures. *282*
Figure VII.5 : Résultats de l'analyse en composantes principales issue des compositions chimiques (comprenant les éléments > 20 mg/kg) des BRs latéritiques. *316*
Figure VII.6 : Résultats de l'analyse en composantes principales issue des compositions chimiques (comprenant les éléments > 20 mg/kg) des BRs karstiques. *316*
Figure VII.7 : Fonctionnement de la table de Wilfley utilisée pour la séparation densimétrique. *318*
Figure VII.8 : Photographie (A) de la mise en suspension de L-BR-Gar-E par activation ultrasonique, (B) au début et (C) à la fin de l'étape de décantation. *319*
Figure VII.9 : Facteur d'enrichissement dans les fractions en suspension et dans le culot final après séparations successives par lavages et décantations. *320*
Figure VII.10 : Thermogrammes de différents mélanges DES à base de ChCl et acide lactique (LA) obtenu lors d'un balayage de -120°C à +120°C (4 °C/min). *322*
Figure VII.11 : Diffractogrammes des synthèses de (A) $NdPO_4$ (B) $GdPO_4$ (C) $DyPO_4$ (D) $YbPO_4$ (fiches cristallographiques respectives (ICDD) : 01-083-0654, 01-083-0657, 01-076-1532 et 01-083-0664). *323*
Figure VII.12 : Courbes de décomposition thermique par ATG (5 °C/min) des (A) oxydes, (B) carbonates, (C) phosphates et (D) chlorures de REE. *324*
Figure VII.13 : Diffractogrammes de Nd_2O_3 après 24 h sous dessiccateur, comparaison avec les signaux théoriques des structures Nd_2O_3 et $Nd(OH)_3$ (ICSD 1603297 et 1705129) et analyse semi-quantitative par affinement Rietveld. *325*
Figure VII.14 : Diagrammes de spéciation du La^{3+} en présence de ligands lactate : (A) sans contre-ion, (B) sans contre-ion, mais avec prise en compte de la force ionique, (C) avec des contre-ions de type CO_3^{2-} et (D) avec des contre-ions de type Cl^-. Calculs effectués avec le logiciel Spana, à 25°C sans prise en compte de la force ionique (sauf pour (B)) et dans les conditions de concentration des expériences de dissolution des REXs. *326*
Figure VII.15 : Spectre µXRF du précipité issu du lixiviat de Sol LA 1M et Gd_2O_3 (gris clair), fit (rouge) et déconvolution des raies d'émission du Gd et du Rh (cible) (30 kV, 100 µm, 1 mA, 150 s, cible Rh). Le spectre du précipité issu du lixiviat de Sol LA 1M et $Gd_2(CO_3)_3$ (orange clair) est superposé pour comparaison. *327*
Figure VII.16 : Spectres XANES au seuil L_1 du La des composés de références, des lixiviats issus des expériences de dissolution des REXs aux micro-ondes et leur meilleur ajustement (2 composantes, -20 eV à + 80 eV) (en rouge). Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses. *328*

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés électroniques des REEs (numéro atomique Z, configuration électronique atomique, degrés d'oxydation communs, configuration électronique des ions trivalents) et rayon ionique associé (ion trivalent en coordination 6 (Dronskowski, 2005; Shannon, 1976)). En rouge, les configurations électroniques qui ne suivent pas la règle de Klechkowski. 52

Tableau I.2 : Exemple de l'évolution le long de la série des lanthanides de la constante de stabilité β_1 du complexe formé entre le cation Ln^{3+} et une molécule d'acide lactique (LA). 55

Tableau I.3 : Synthèse bibliographique de la dissolution des REEs dans les DESs (ChCl = chlorure de choline, DMU = diméthylurée, EG = éthylène glycol, MaloA = acide malonique, Guc = chlorhydrate de guanidine, LA = acide lactique, LAA = acide lactique anhydre, Ur = urée, LevA = acide lévulinique). 78

Tableau II.1 : Niveaux électroniques sondés en fonction du seuil d'absorption d'après les règles de sélection de Russel-Saunders définies par la mécanique quantique. 107

Tableau II.2 : Liste des caractéristiques expérimentales correspondant aux différentes expériences réalisées au synchrotron pour cette étude. 115

Tableau II.3 : Description des molécules utilisées comme donneuses de liaison hydrogène (HBD) pour la formulation des DESs pour l'étape de screening. 123

Tableau II.4 : Conditions de formulation des DESs pour l'étape de screening. 124

Tableau II.5 : Conditions de formulation théoriques des principaux DESs sous micro-ondes. 125

Tableau II.6 : Autres solvants et protocoles sélectionnés pour les expériences de lixiviation. 131

*Tableau II.7 : Liste, rayons ioniques (Shannon, 1976) et origine des phases synthétiques de REEs (REXs) utilisées pour les expériences de dissolution (*taux d'hydratation non connu) 133*

Tableau III.1 : Principales phases minéralogiques identifiées par DRX dans les résidus de l'industrie minière marocaine (Diffractogrammes en Annexe D). 142

Tableau III.2 : Composition en REEs dans les résidus de l'industrie minière marocaine comparée aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014). 143

Tableau III.3 : Résumé de la caractérisation physico-chimique des échantillons étudiés. . 150

Tableau III.4 : Résumé de l'étude des particules contenant des LREEs au MEB-EDX. 167

Tableau III.5 : Teneurs dans L-BR-Gar-E, énergies d'absorption et principales raies d'émission des éléments sondés (en gras) et des éléments perturbants la mesure XAS, d'après la base de données xrayDB (Elam et al., 2002). 173

Tableau III.6 : Taux de présence des composés de référence (avec une contribution >25%) parmi l'ensemble des bons ajustements obtenus par combinaisons linéaires (effectuées sur 12 des 15 composés de référence) sur la région XANES sur la raie

blanche au seuil L_3 du La pour l'échantillon L-BR-Gar-E. La contribution des composés de référence non présentés est nulle. 175
Tableau III.7 : Taux de présence des composés de référence (avec une contribution >25%) parmi l'ensemble des bons ajustements obtenus par combinaisons linéaires (11 composés de référence) sur la région XANES et autour de la raie blanche au seuil L_3 du Nd pour l'échantillon L-BR-Gar-E. La contribution des composés de référence non présentés est nulle. 176
Tableau III.8 : Fichiers cristallographiques choisis pour les composés de références exploitables. 180
Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques des DESs à base de LA ou LAA, mesurées et comparées avec les données de Crespo et al. (2018), en jaune italique dans le tableau. 212
Tableau V.2 : taux d'hydratation commerciaux et expérimentaux pour toutes les REXs utilisées. 218
Tableau V.3 : Rayon ionique des ions REE^{3+} et produits de solubilité des REXs dans l'eau à 25°C. Origine des données : [a] (Shannon, 1976), [b] (Spahiu & Bruno, 1995), [c] (Mioduski et al., 2008, 2009a, 2009b). 221
Tableau V.4 : Solubilité des complexes tri-lactates de REE hydratés (en g/100 gH_2O), après 8 jours de repos à 20 et 60°C, comparés aux données expérimentales obtenues dans les lixiviats (pH = 1,9-2,7) juste après dissolution par micro-onde des phases oxydes et carbonates. [a](Gouveia & de Carvalho, 1966), [a](Powell & Farrell, 1962). 228
Tableau V.5 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 10/11), représentés sur les Figure V.16 et Figure V.17, pour chaque échantillon et pourcentage de La ou Y solubilisé dans les lixiviats correspondants. 236
Tableau V.6 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 11), pour les trois échantillons représentés sur la Figure V.18 et pourcentage de dissolution du La associé. 239
Tableau V.7 : Résultats de l'affinement de la fonction EXAFS avec FEFF (R = 1,3 à 2,5, 1 seul chemin La-O) pour les trois échantillons représentés sur la Figure V.18. s_0^2 et e_0 ont été fixés pour tous après affinement de la première sphère du composé de référence connu $La_2(CO_3)_3$. 239
*Tableau V.8 : Propriétés physico-chimiques du DES ChCl/CA et DES Guc/LA, mesurées et comparées avec les données de la littérature (en jaune italique) et le DES ChCl/LA. [a](Crespo et al., 2018), [b](Liu et al., 2020).*Mesure réalisée à 70°C. 240*
Tableau V.9 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 10), représentés sur la Figure V.19 pour chaque échantillon et pourcentage de La solubilisé dans les lixiviats correspondants. 242
*Tableau V.10 : pH des solutions après lixiviation et sélectivité des REEs par rapport au Fe et aux éléments majeurs (Maj. = Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe). LREEs** représente la moyenne des lanthanides du La au Sm et HREEs** représente la moyenne des lanthanides du Ho au Lu et de l'Y. 248*
Tableau V.11 : Matrice des expériences de précipitation. Les cases en vert représentent les conditions ou plus de 70% des REEs ont précipité. sc : sans contrôle du pH. av : le

contrôle du pH a eu lieu avant l'ajout du chélatant. ap : le contrôle du pH a eu lieu après l'ajout du chélatant. *252*
Tableau VII.1 : Liste des composés de référence utilisés pour les expériences synchrotron au seuil du La (ads. = adsorption / dop. = dopage). *269*
Tableau VII.2 : Liste des composés de référence utilisés pour les expériences synchrotron au seuil du Nd (F crist. = faiblement cristallisé / H crist. Hautement cristallisé / ads. = adsorption / dop. = dopage). *270*
Tableau VII.3 : Liste des composés de référence utilisés pour les expériences synchrotron au seuil de l'Y (F crist. = faiblement cristallisé / M crist. = moyennement cristallisé / H crist. Hautement cristallisé / ads. = adsorption / dop. = dopage). *271*
Tableau VII.4 : Traitements effectués après synthèse pour obtenir les différents phosphates de REEs (F crist. = faiblement cristallisé / H crist. Hautement cristallisé). *272*
Tableau VII.5 : Essais de formulation du DES ChCl:MaleA. *276*
Tableau VII.6 : Composition chimique des principaux éléments majeurs (>1 wt%) dans les résidus de l'industrie minière marocaine après minéralisation par fusion alcaline (Fus. Alc.) et par attaque acide (Att. Ac.). Le Si n'a pas pu être mesuré en raison de la présence de HF. *279*
*Tableau VII.7 : Composition chimique des résidus de l'industrie minière marocaine obtenue après minéralisation par fusion alcaline et analyse à l'ICP-MS (*concentration en Si hors gamme)* *283*
Tableau VII.8 : Pourcentage de présence des composés modèles dans les bons ajustements (càd, significativement identiques au meilleur selon Kelly et al. (2008)) dans la région EXAFS, réalisés avec le logiciel Fastosh (k = 2,5-8 Å, 3 composantes) pour tous les échantillons étudiés (seuls les composés modèles qui ont contribué à plus de 25% dans l'ajustement sont comptabilisés). Les couleurs représentent les 3 types de spéciation obtenus (en bleu : type A = BR latéritiques, en rouge : type B = BR karstiques, en vert : type C = K-BR-Gre-E et K-BR-Hon-L), La qualité du meilleur ajustement (critère χ^2) et le nombre de bons ajustements sont indiqués pour chaque échantillon. *315*
Tableau VII.9 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, -20 eV à + 80 eV), pour chaque échantillon. *328*

Abréviations couramment utilisées

BRs : résidus de bauxite
CA : acide citrique
ChCl : chlorure de choline
DESs : Solvants eutectiques profonds
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure
GluA : acide glutarique
GlyA : acide glycolique
Guc : chlorhydrate de guanidine
HBA : accepteur de liaisons hydrogène
HBD : donneur de liaisons hydrogène
HREEs : éléments de terres rares lourdes
LA : acide lactique
LAA : acide lactique anhydre
LCF : Ajustement par combinaison linéaire
LREEs : éléments de terres rares légères
ppm : partie par million
REEs : éléments de terres rares
REXs : phases synthétiques d'éléments de terres rares
wt% : pourcentage massique
XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure

Introduction générale

En 2020, la masse totale des matériaux générés par l'activité humaine (béton, briques, granulats, métaux, asphaltes, plastiques), appelée technosphère, a atteint la masse sèche de l'ensemble des formes de vie sur Terre (plantes, animaux y compris humains, champignons et micro-organismes), soit plus de 1000 milliards de tonnes (Gt) (Elhacham et al., 2020). Cette estimation montre symboliquement que l'être humain actuel, constituant seulement 0,01% de la biomasse terrestre (Bar-On et al., 2018), a une telle influence sur son environnement qu'elle se mesure à l'échelle de la planète, faisant émerger le terme d'anthropocène pour caractériser notre époque géologique actuelle.
Cette exploitation démesurée des ressources planétaires est pourtant récente à l'échelle de l'humanité puisqu'en 1900 la masse de la technosphère ne constituait que 3% de la biomasse sur Terre. Depuis, son augmentation ne fait que s'intensifier, sous l'impulsion de la croissance de la population mondiale, multipliée par 5 en 120 ans, mais surtout d'une augmentation drastique et continue de la consommation d'énergie, de biens et de services par personne dans le monde. Parmi ces ressources de plus en plus utilisées, les métaux en sont un bon exemple, car ils ont toujours constitué un socle pour de nombreuses industries (bâtiment, transport, énergie, défense…) et sont aujourd'hui présents partout (smartphones, véhicules, électroménager, peintures, engrais, bâtiment…). L'accumulation des métaux produits sur Terre est ainsi passée de 1 Gt en 1900, à 5 Gt en 1960, puis 39 Gt en 2020 (Elhacham et al., 2020).

Certains de ces métaux possèdent des propriétés spécifiques les rendant nécessaires pour des secteurs hautement stratégiques (défense, transition numérique ou énergétique) (European Commission, 2020; International Energy Agency, 2021), mais leur production est contrainte par des considérations géopolitiques, d'usage ou encore de réserve géologique. Ils sont alors considérés comme « critiques », par les pays non producteurs, qui cherchent à sécuriser leurs approvisionnements (British Geological Survey, 2015; Grohol & Veeh, 2023; Hatayama & Tahara, 2014; U.S. Geological Survey, 2022).

Les éléments de terres rares (REEs), sont une famille de métaux constitués des quinze lanthanides, de l'yttrium (Y, Z=39) et du scandium (Sc) et sont considérés comme parmi les plus critiques pour l'Union européenne. En effet, la Chine contrôle aujourd'hui la quasi-totalité de leur chaîne de valeur (Gauß et al., 2021). De plus, la production primaire de REEs, comme la plupart des métaux, se fait au prix de nombreux impacts environnementaux et sociaux (Farjana et al., 2019; Golev et al., 2014; Scheidel et al., 2020).

Afin de garantir une production durable des REEs dans un contexte de surexploitation des ressources, il est urgent de changer de paradigme pour se tourner vers une économie circulaire. Dans ce cas, il s'agit de développer des procédés d'extraction des métaux à

faibles impacts environnementaux, à partir de sources dites « secondaires ». Concrètement, il peut s'agir aussi bien de produits ou matériaux en fin de vie (on parle de « mine urbaine ») ayant des teneurs importantes en REEs (aimants permanents, déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), lampes fluorescentes, catalyseurs, poudres de polissage), que de résidus miniers et industriels (Binnemans et al., 2015). Si ces derniers sont plus difficiles à exploiter en raison de faibles concentrations en REEs, et de matrices très complexes (hétérogénéité minéralogique et chimique), ils ont l'avantage d'être générés en très grandes quantités, d'être facilement accessibles et de ne pas ou peu nécessiter de prétraitement (tris, démantèlement, broyage).

Dans cette catégorie, les résidus de bauxite (BRs), couramment appelés « boues rouges » lorsqu'ils sont hydratés, sont des déchets industriels générés par l'industrie primaire d'aluminium, à hauteur d'environ 170 millions de tonnes par an (Evans, 2016; International Aluminium Institute, 2023). Si ces déchets sont réputés pour contenir des teneurs relativement importantes en REEs, ainsi que d'autres métaux d'intérêts (Ti, V, Cr,…), ils sont le plus souvent stockés sous forme solide ou liquide dans de grandes réserves, générant des problématiques sociales, environnementales et d'espace (Power et al., 2011). Malgré de nombreuses tentatives (construction, chimie, agronomie, métallurgie), les BRs ne sont presque pas valorisés aujourd'hui faute de voies rentables et socialement acceptées (Klauber et al., 2011). Les tentatives de valorisation des métaux contenus dans les BRs, essentiellement basées sur des procédés classiques de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie ont jusque-là montré une certaine efficacité dans la récupération des REEs mais ils posent également de nombreux problèmes tels que le coût et l'utilisation abondante d'énergie ou de produits chimiques, ainsi que de nouveaux déchets générés à gérer (Borra et al., 2016a; Ujaczki et al., 2018).

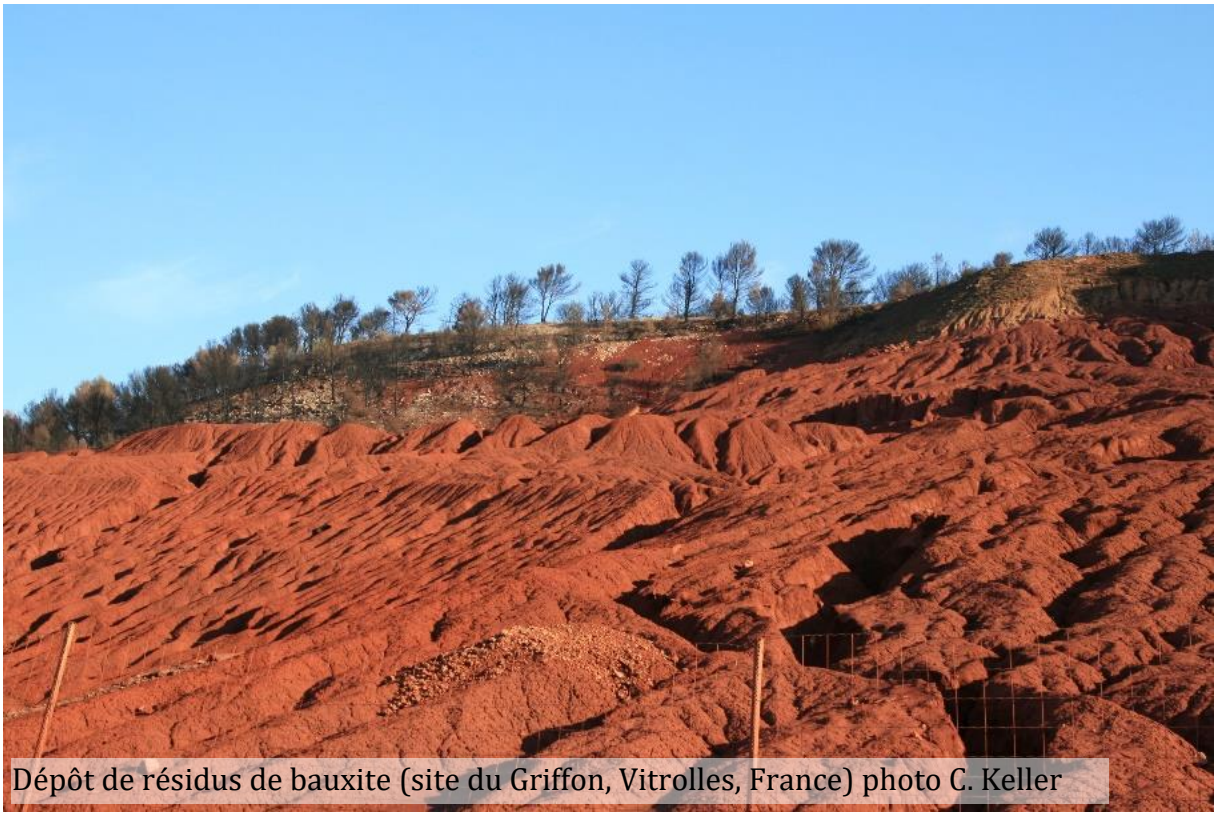
L'exploration de nouveaux systèmes métallurgiques économiquement viables et respectueux de l'environnement pour la valorisation des métaux présents dans les déchets industriels complexes est donc nécessaire et constitue un défi de taille (Binnemans et al., 2015). Une approche consiste à s'orienter vers une métallurgie plus sélective, soit en travaillant avec des acides organiques complexants, soit avec des solvants ioniques (liquides ioniques et solvants eutectiques profonds) qui ont la particularité d'avoir des propriétés modulables selon les besoins. L'intention est alors d'utiliser ces molécules pour dissoudre spécifiquement les métaux visés dans une matrice complexe, même s'ils sont présents en faible quantité, le tout dans des conditions expérimentales les moins nocives possible (pression, température, pH). Viser cette sélectivité implique par ailleurs de mieux connaitre l'environnement précis des métaux ciblés dans la matrice en question.

Dans ce contexte, l'objectif général de cette étude est d'évaluer le potentiel des solvants eutectiques profonds (DESs) pour la lixiviation sélective des REEs, dans les résidus de bauxite (BRs). Ces solvants, récemment découverts (Abbott et al., 2003, 2004, 2006) et encore assez peu compris (Crespo et al., 2018; Martins et al., 2019) sont constitués d'un

mélange de plusieurs molécules. Ils sont donc censés pouvoir apporter une certaine modularité des propriétés chimiques, voire un effet synergique facilitant la sélectivité ou l'efficacité de la dissolution. Cette étude fait suite aux travaux de Lallemand et al. sur la compréhension et l'utilisation d'acides organiques pour la dissolution des REEs dans les BRs (Lallemand, 2023; Lallemand et al., 2022).

Avant de décrire la méthodologie utilisée et les résultats obtenus lors de cette étude, le chapitre I est consacré à l'état de l'art. Une présentation détaillée du contexte sous forme de synthèse bibliographique est proposée, afin d'apporter les bases nécessaires de compréhension des notions, des enjeux et des problématiques associées à ce sujet.

I. CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE



Dépôt de résidus de bauxite (site du Griffon, Vitrolles, France) photo C. Keller

I.1. La problématique des ressources métalliques

I.1.1. Un monde historiquement basé sur les métaux

La production des métaux par l'être humain est intrinsèquement liée à l'histoire des technologies et constitue, avec l'énergie, le socle de l'industrie.

L'or et le cuivre natifs sont les premiers métaux découverts à la préhistoire, vers 6000 avant J.C, suivi de l'argent entre 4000 et 3000 av. J.-C. (Goody, 2012; Mohen, 1990). En raison de leurs propriétés physiques (ductilité), de leur aspect et de leur rareté, ils sont avant tout utilisés à des fins ornementales. Puis, l'avènement de la métallurgie consistant à extraire et travailler les métaux issus de minerais oxydés, par traitement thermique, permet l'obtention d'une matière à la fois malléable et résistante une fois refroidie. Cette innovation permet la production d'outils plus efficaces que les pierres ou les os, notamment avec l'utilisation du bronze (alliage de cuivre et d'étain), du fer et plus tard de l'acier (alliage de fer et de carbone). La maîtrise de la production de ces métaux et alliages va permettre d'importants bonds technologiques, essentiellement profitables à l'armement et l'agriculture. L'utilisation des métaux au Moyen-âge marque le début de la mécanisation. Cependant, jusqu'à la fin de cette période, seuls sept métaux sont isolés, et une dizaine sont utilisés dans différents alliages (Goody, 2012; Routhier, 1999). Ce n'est qu'au XVIIIe et XIXe siècle que l'essentiel des métaux présents naturellement sur Terre est découvert. À ces mêmes époques, les métaux serviront de support pour les inventions marquant les deux révolutions industrielles (machine à vapeur, télégraphe, moteur à combustion, électricité). L'accès désormais facilité à l'énergie (charbon, gaz, pétrole) et les progrès scientifiques vont donc amplifier la production du fer et de l'acier, essentiellement pour les besoins des transports (ferroviaire, automobile, aviation), du bâtiment et de l'armement. Cette augmentation de production va être amplifiée au XXe et XXIe siècle par l'accroissement de la population mondiale, l'augmentation du niveau de vie d'une partie de l'humanité, le développement industriel et l'émergence de nouvelles technologies (Dedryver & Couric, 2020; European Commission, 2020). Si bien que selon une estimation, l'accumulation des métaux produits sur Terre est passée de 1 Gt en 1900, à 5 Gt en 1960, puis 39 Gt en 2020 (*Figure I.1*) (Elhacham et al., 2020).

Si cette augmentation de production semble presque entièrement dictée par la production du fer (et ses alliages), dont l'utilisation est nécessaire dans toutes les industries, de nombreux autres métaux, bien que produits en plus faible quantité, connaissent une augmentation encore plus importante ces dernières années (*Figure I.2*).

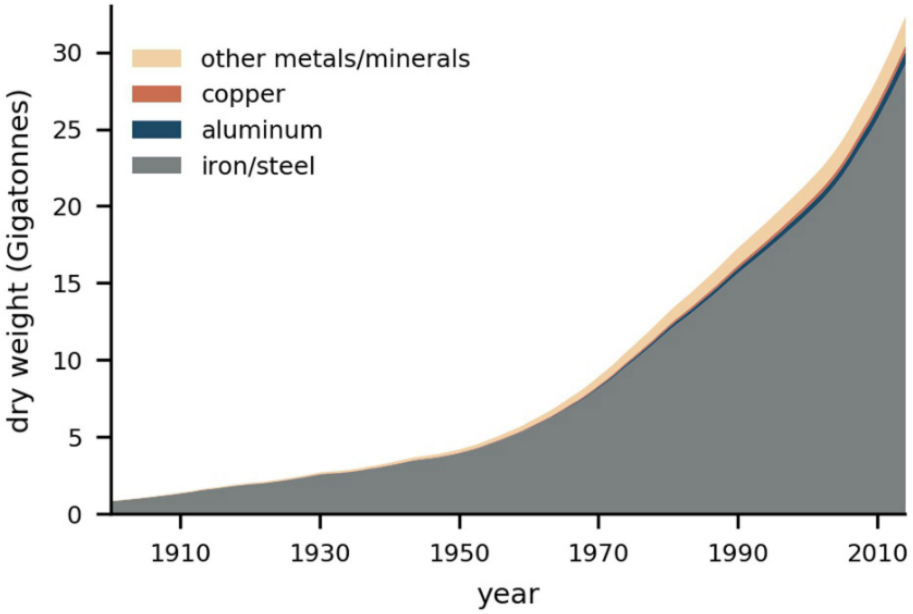


Figure I.1 : Estimation de la masse de métaux produits par l'Homme et accumulée sur Terre depuis 1900, divisée en sous-groupes (Elhacham et al., 2020).

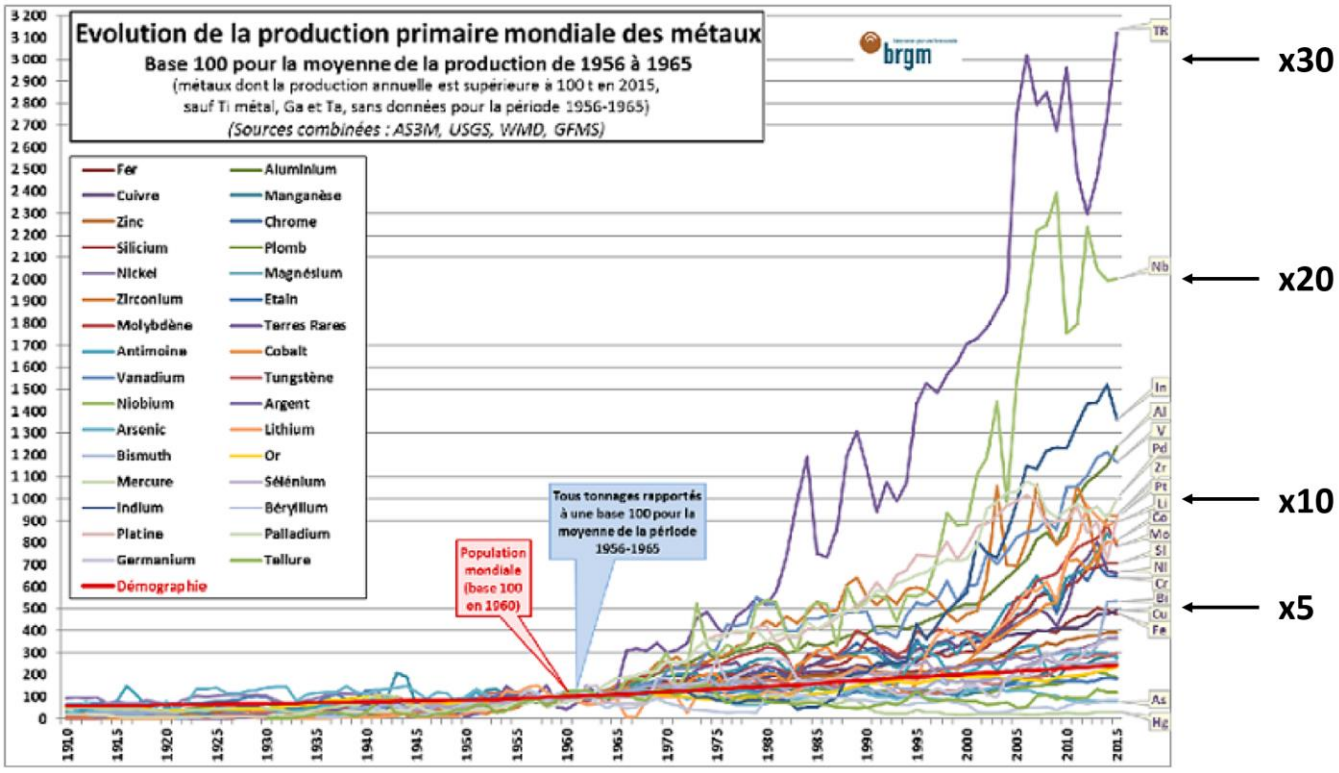


Figure I.2 : Évolution de la production primaire mondiale des métaux normalisés par la production moyenne entre 1956 et 1965 (source BRGM), et annotation des facteurs multiplicatifs de la production.

I.1.2. Les métaux de spécialité

Chaque élément chimique, et donc chaque métal possède un nombre unique de protons (caractérisé par le numéro atomique Z), de neutrons (hormis les isotopes) et d'électrons organisés en couches électroniques. Toutes les propriétés physico-chimiques des métaux (ex : densité, conductivité, dureté) ainsi que leur interaction avec la matière ou la lumière vont découler de cette organisation. Par conséquent, tous les métaux possèdent des propriétés uniques. L'or, l'argent ou encore le cuivre sont entre autres utilisés pour leur très bonne propriété de conducteur électrique. Le titane est utilisé pour ses propriétés de résistance à la corrosion, sa biocompatibilité et même comme pigment ou filtre UV sous sa forme oxyde. La découverte de nombreux métaux au XVIIIe et XIXe siècle a fait émerger de nombreuses possibilités et donc de nombreuses applications.

Cependant, la plupart du temps les métaux ne sont pas utilisés purs, mais en mélange. Il s'agit d'alliages lorsque le mélange est miscible avec le ou les autres éléments, ou bien de dopage métallique, lorsqu'un métal joue le rôle d'impureté en substituant des atomes du matériau initial. Dans les deux cas, cet ajout permet de moduler les propriétés physiques du matériau initial et permet aux technologies de s'améliorer en intégrant des métaux, dits « de spécialité », de plus en plus variés, comme c'est le cas dans les technologies liées à l'énergie (*Figure I.3*). Cette complexification et le recours aux métaux de spécialité sont d'autant plus présents avec la miniaturisation des technologies, le secteur du numérique en est un bon exemple.

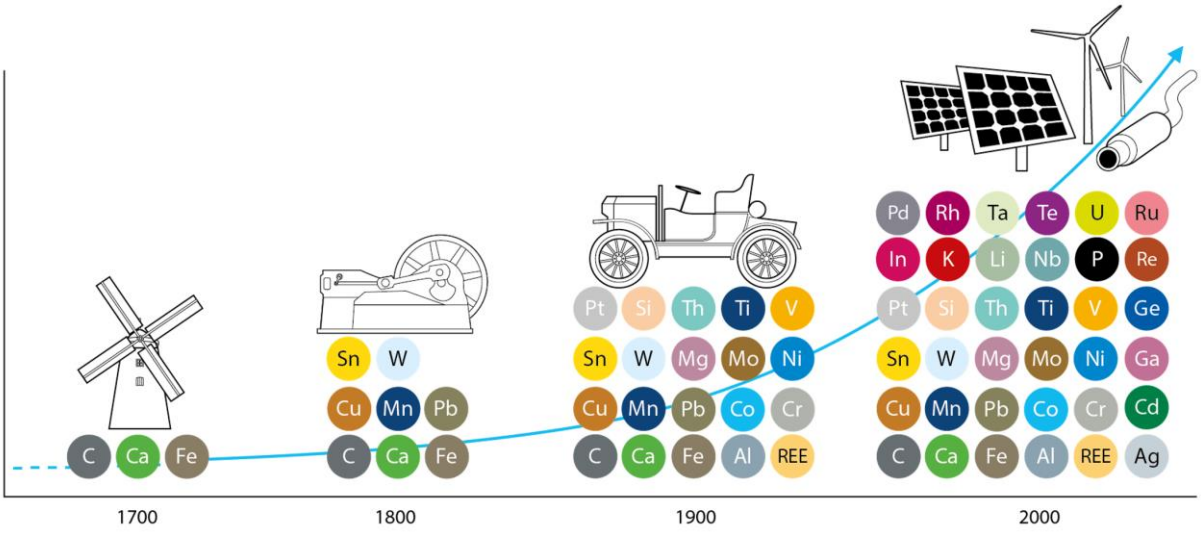


Figure I.3 : Évolution de la diversité des métaux utilisés dans les technologies liées à l'énergie (Zepf et al., 2014).

I.1.3. La demande prévisionnelle en métaux en hausse

En 2023, dans son dernier rapport, le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) rappelle notamment l'importance et l'urgence de réduire de façon drastique la quantité de gaz à effets de serre (CO_2 principalement) émis par les activités humaines, afin d'atténuer les risques futurs liés aux conséquences du changement climatique (IPCC, 2023).

Pour limiter le réchauffement climatique à 1,5°C, le GIEC préconise une stratégie « zéro émission nette » de CO_2 pour l'année 2050 impliquant de nombreux et rapide changements structurels dans tous les secteurs de la société. Si l'accent est mis sur des changements de comportements (sobriété individuelle et collective), l'aménagement durable des territoires et des villes (notamment transports publics et bâtiment), le maintien et la restauration des milieux naturels, l'efficacité énergétique, ou encore le développement de technologies de capture de CO_2, une grande partie de la stratégie repose sur un changement profond du système énergétique. À savoir, la diminution de l'utilisation des énergies fossiles, le développement des énergies bas carbone et une électrification massive (notamment par la démocratisation de la voiture électrique).

Or, la production d'énergie bas carbone (éolien, solaire, nucléaire) et de véhicules électriques est plus consommatrice en métaux que leurs équivalents carbonés, sur l'ensemble du cycle de vie et à service équivalent (*Figure I.4*). Selon une estimation de l'agence internationale de l'énergie, la seule transformation du système énergétique afin d'atteindre les recommandations du GIEC (accords de Paris), reviendrait à multiplier entre 4 et 6 la demande mondiale en métaux et autres minéraux d'ici 2040.

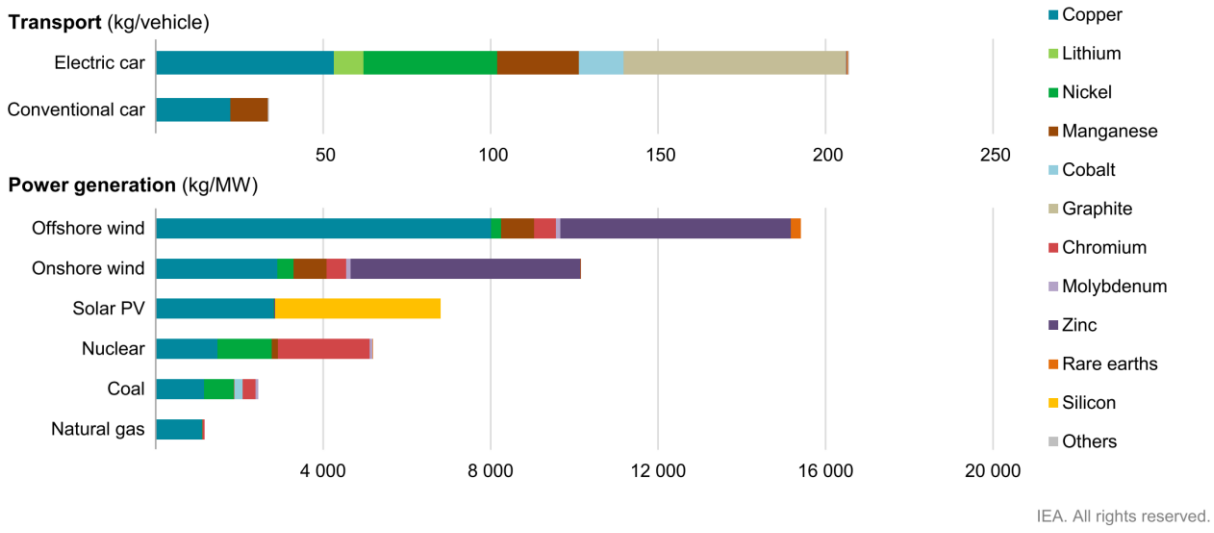


Figure I.4 : Consommation en métaux et autres minéraux de différents moyens de transport et de production d'énergie (International Energy Agency, 2021).

L'émergence du secteur du numérique à la fin du XXe siècle a joué un rôle important dans la tendance à l'augmentation de la consommation des métaux, en quantité et en diversité. En effet, les technologies associées à ce secteur sont souvent représentées comme immatérielles (réseau internet, cloud, 5G, IA), mais toutes requièrent à la fois de grandes quantités de métaux de base pour leurs infrastructures (antennes relais, câbles sous-marins, data centers) et également une diversité considérable de métaux de spécialité présents en petite quantité dans les technologies. Par exemple, un smartphone contient en moyenne une cinquantaine de métaux, présents la plupart du temps en infimes quantités dans ses composants électroniques (*Figure I.5*).

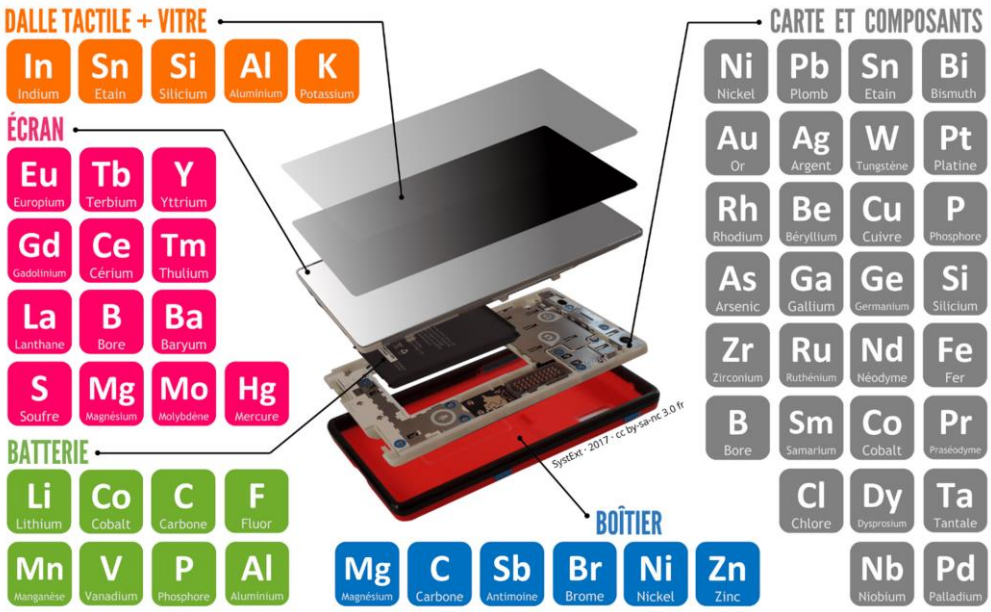


Figure I.5 : Liste des métaux présents dans les différents composants d'un smartphone moyen (Source : SystExt).

Or, les technologies du numérique sont devenues aujourd'hui indispensables au fonctionnement de tous les secteurs d'activités et omniprésentes dans notre mode de vie actuel. Malgré un plafonnement du marché depuis 2015, plus de 1 milliard de smartphones sont vendus chaque année dans le monde (Statista, 2023), induisant une demande importante de certains métaux de spécialité. Au vu des tendances mondiales actuelles croissantes, de l'émergence de nouvelles technologies (objets connectés, robotique, intelligence artificielle, ordinateur quantique) et de la stratégie de l'Union européenne (UE) pour le secteur du numérique, cette demande va encore augmenter à l'avenir (European commission, 2023a; European Commission, 2020).

Ces tendances nous indiquent donc que dans le futur, et notamment dans un monde moins consommateur en énergies fossiles, de nombreuses industries (y compris la défense et le bâtiment) vont devenir de plus en plus dépendantes de la production des métaux de base et de spécialité. Cette pression pose alors la question de l'accès à ces ressources.

I.1.4. Les métaux : une ressource stratégique

I.1.4.1. L'épuisement de la ressource ?

Les métaux sont initialement extraits de minerais, des roches présentes dans la croûte terrestre dont la teneur en métal est exploitable. Par définition, les réserves en métaux sont donc finies sur Terre. La production des métaux dépend d'abord de leur disponibilité géologique et des moyens techniques permettant leur extraction.

La disponibilité géologique des métaux est plus ou moins connue et correspond à l'abondance des métaux dans la croûte terrestre (*Figure I.6*). Certains métaux sont beaucoup moins abondants que d'autres, comme les métaux précieux. Cependant, cette abondance globale ne correspond pas forcément aux teneurs que l'on peut trouver localement dans les minerais exploitables. Par exemple, les minerais exploités pour extraire l'indium (In, Z=49) et l'antimoine (Sb, Z=51) ont des teneurs respectives de l'ordre de 0,01 wt% (100 mg/kg) et 10 wt%, alors qu'ils sont présents dans la croûte terrestre avec des abondances similaires de l'ordre de 0,2 mg/kg (Paradis, 2015; Seal II et al., 2017).

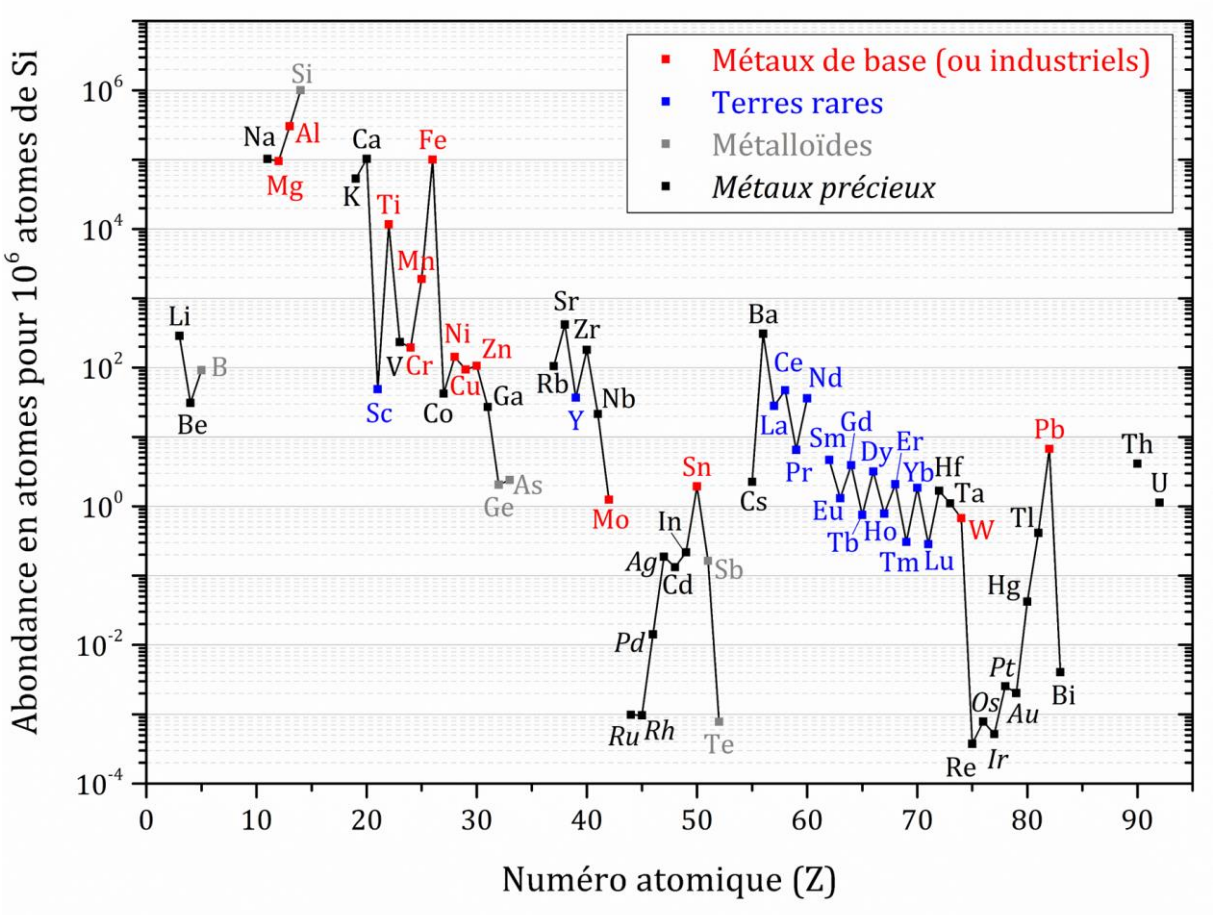


Figure I.6 : Abondances relatives des métaux et métalloïdes dans la croûte terrestre (en atomes, pour 10^6 atomes de Si), d'après Haynes (2014).

De plus, certains métaux sont en fait extraits en tant que coproduits d'une autre industrie métallique. La *Figure I.7* illustre cette dépendance entre des métaux porteurs, au centre de la roue, correspondants pour l'essentiel aux métaux les plus produits industriellement, et les autres métaux qui y sont associés (co-éléments) présents en plus faible quantité. En dessous d'une certaine concentration (variable), les métaux ne sont plus valorisés par l'industrie par manque de rentabilité ou difficultés techniques (en vert sur le schéma). L'accès à certains métaux est donc soumis à des contraintes industrielles fortes (voire législatives, concernant les déchets).

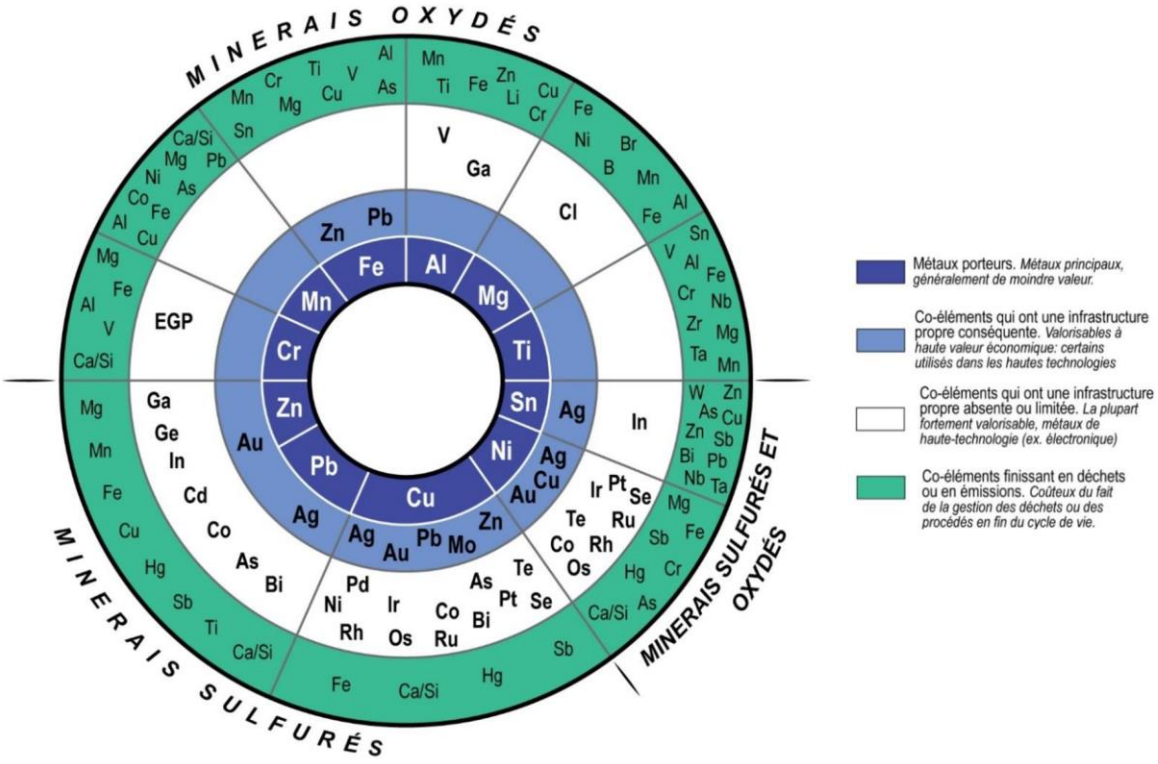


Figure I.7 : La roue des métaux présentant les principaux métaux minés par les industries métallurgiques et les coéléments associés dans ces types de minerais, valorisés ou non par ces industries (source : BRGM, d'après Verhoef et al. (2004)).

Or, à force d'exploiter d'abord les gisements les plus prolifiques en métaux, une décroissance généralisée des teneurs métalliques dans les mines est observée à l'échelle mondiale, comme illustré ici dans le cas de l'Australie (*Figure I.8*). Ce déclin des teneurs ne signifie pas forcément une pénurie de la ressource au sens géologique (Jowitt et al., 2020), mais un accroissement de la difficulté pour l'acquérir. Cette difficulté se traduit avant tout par une consommation d'énergie en hausse pour obtenir une qualité de métal équivalente et par l'ouverture de plus de mines pour satisfaire la demande (Calvo et al., 2016; Prior et al., 2012). Cette situation entraîne des contraintes fortes sur la filière minière pouvant mener à une stabilisation voire un déclin de la production ou à l'augmentation du prix des métaux, posant également la question de l'accès à tous aux

technologies. Si l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés d'extraction et de purification peut permettre d'atténuer en partie cet effet, on voit bien que la question de l'accès à la ressource métallique passe davantage par des considérations technico-économiques, que des problématiques géologiques, par des problématiques de flux plutôt que de stocks (Vidal, 2018).

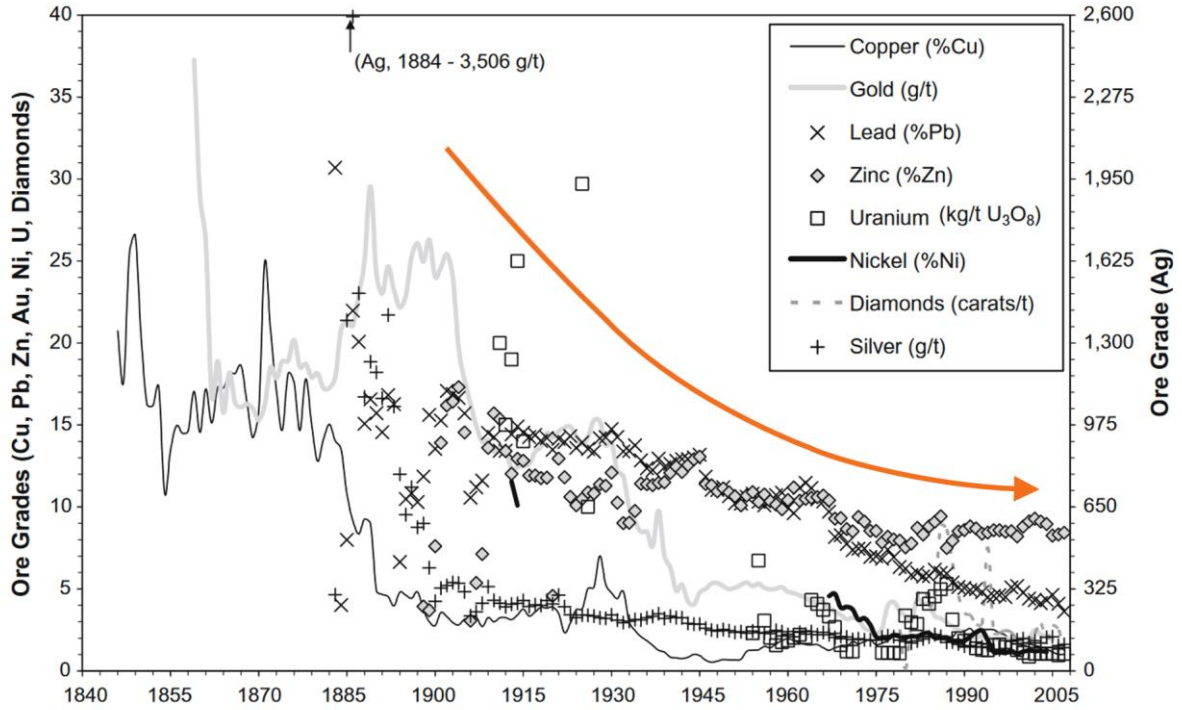


Figure I.8 : Déclin des teneurs de plusieurs minerais australien au fil du temps (Norgate & Jahanshahi, 2010).

I.1.4.2. Substituabilité et conflit d'usage

Dans les secteurs industriels connaissant une demande croissante en métaux, ce sont souvent les mêmes métaux qui se retrouvent utilisés (*Figure I.9*).

Une nouvelle technologie peut vite devenir indispensable dans plusieurs secteurs industriels. L'innovation technologique étant très rapide, cela peut mettre la pression sur la filière minière qui n'a pas le même degré de réactivité. Si la hausse de production n'est pas anticipée, cela peut créer des conflits d'usage entre les secteurs concernés.
Afin de diminuer cette pression, la substitution de métaux dans les applications, par d'autres aux propriétés proches, est parfois possible au prix d'études de recherche et développement. Mais certains métaux de spécialité avec des propriétés uniques ont un potentiel de substitution très faible, à moins d'impacter l'efficacité des applications (Graedel et al., 2015). Un arbitrage est alors nécessaire.

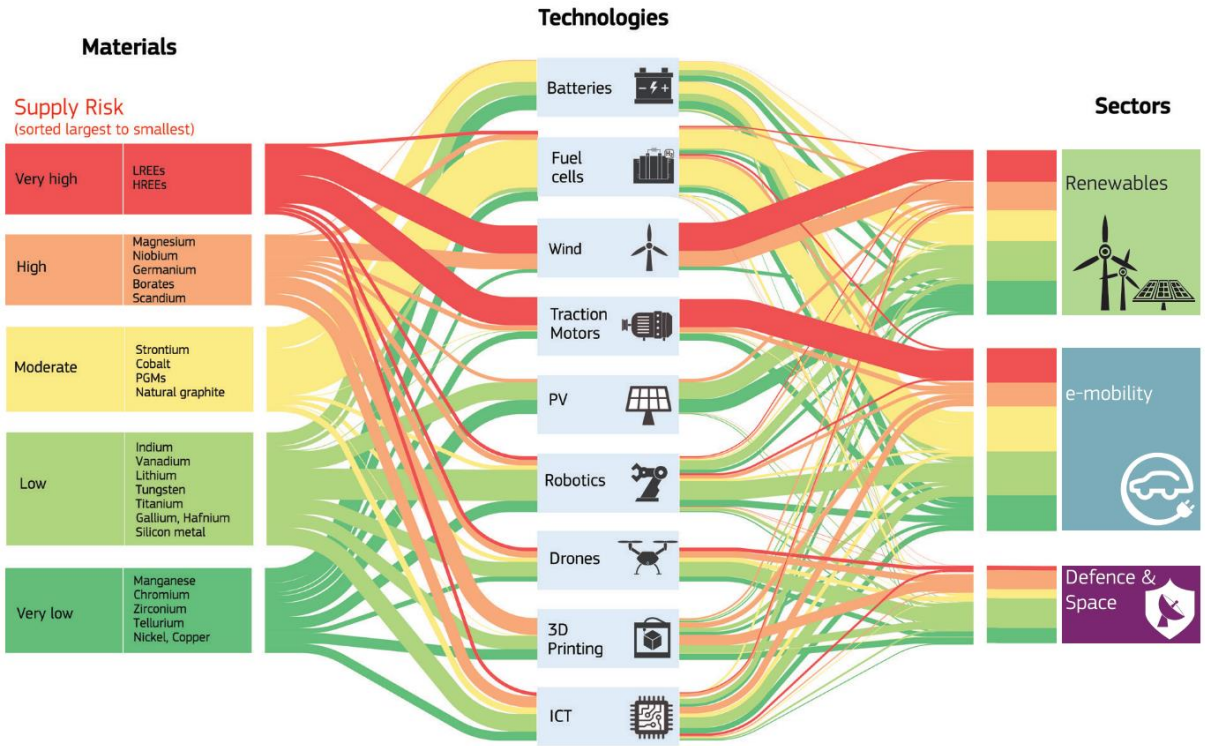


Figure I.9 : Représentation semi-quantitative des flux métalliques et leur risque associé pour 9 technologies et 3 secteurs industriels d'avenir (European Commission, 2020).

I.1.4.3. Dépendance géopolitique et criticité

La ressource métallique exploitable (minerais contenant une certaine teneur) est inégalement répartie sur la croûte terrestre car elle dépend de l'histoire géologique locale. Néanmoins la production de métaux est aujourd'hui encore plus inégale puisque quelques grandes firmes et pays détiennent la majorité de la production mondiale (6 pays concentrent 52% des surfaces minières (Maus et al., 2022)). Cette situation fait notamment suite à des stratégies nationales. Par exemple, la France, qui a historiquement eu un passé important d'activité minière (Fe, Sn, Sb, Al, Au, U, Pb, Zn, W) s'est orientée à la fin du XXe siècle vers une désindustrialisation massive de son économie minière face à la concurrence mondiale émergente comme de nombreux pays occidentaux (Charles et al., 2017). Elle s'est alors tournée vers l'importation pour subvenir à ses besoins en substances minérales. La Chine, favorisée par un sous-sol riche, s'est au contraire spécialisée dans de nombreuses industries minières et de transformation des métaux.

Avec la demande grandissante en métaux nécessaires pour le développement économique et des flux de matière contraints par la filière minière, une dépendance d'origine matérielle peut alors se transformer en tension géopolitique, en cas d'embargo sur la ressource par exemple. Afin d'éviter de telles situations, de nombreux pays non producteurs qui se retrouvent aujourd'hui dans cette situation tentent de réagir pour

sécuriser leur approvisionnement en métaux. L'UE liste depuis 2011 les matières premières les plus critiques (CRMs pour « Critical Raw Materials ») selon leur importance économique et leur risque d'approvisionnement. Le dernier rapport publié en 2023, considère 34 matériaux (pas seulement les métaux) ou groupe de matériaux (sur un total de 70 évalués) comme critiques ou stratégiques, à des degrés divers (*Figure I.10*).

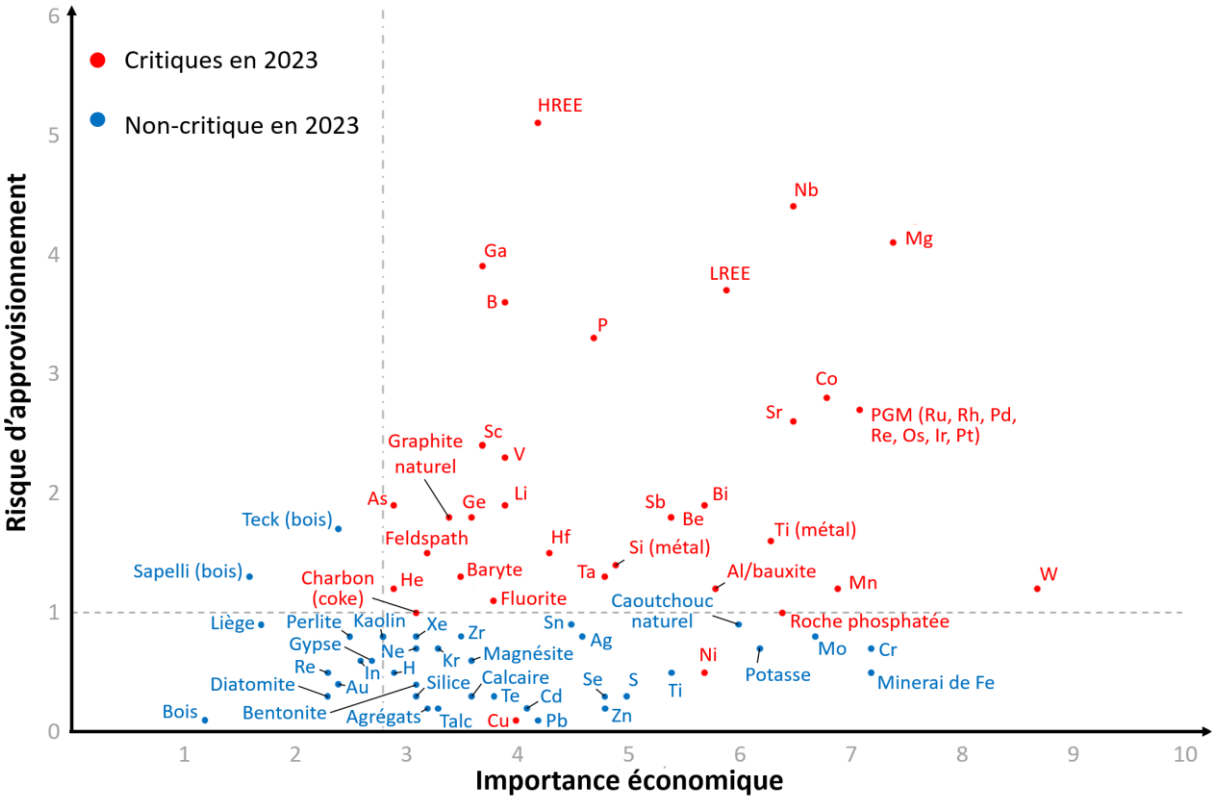


Figure I.10 : Résultats de l'évaluation de la criticité des matières premières pour l'Union européenne en 2023. Le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) ne dépassent pas les seuils de criticité, mais figurent sur la liste des CRMs en tant que matières premières stratégiques nécessaires aux secteurs du digital, de la transition énergétique et à la défense (Grohol & Veeh, 2023).

I.1.5. Les impacts de l'extraction primaire

La production primaire de métaux nécessite plusieurs étapes : l'exploration minière, la construction et l'exploitation de la mine (qui peut être souterraine ou à ciel ouvert) permettant d'obtenir un minerai, ainsi que de nombreux traitements métallurgiques consistant à concentrer et raffiner ce minerai pour obtenir le métal utilisable dans les autres industries (*Figure I.11*). Dans cette partie, seules les étapes jusqu'à l'obtention du minerai concentré sont considérées, et regroupées sous le terme : extraction primaire.

Au-delà de ces considérations économiques et d'approvisionnement, la production de métaux, à cause de l'extraction primaire, pose également des problèmes environnementaux et sociaux qui sont souvent négligés dans les évaluations de criticités (Eheliyagoda et al., 2020). Pourtant, le secteur minier est celui qui implique le plus de conflits environnementaux et sociaux, selon la base de données EJAtlas (Scheidel et al., 2020). Et pour cause, les problématiques peuvent être multiples (Farjana et al., 2019; Haddaway et al., 2019).

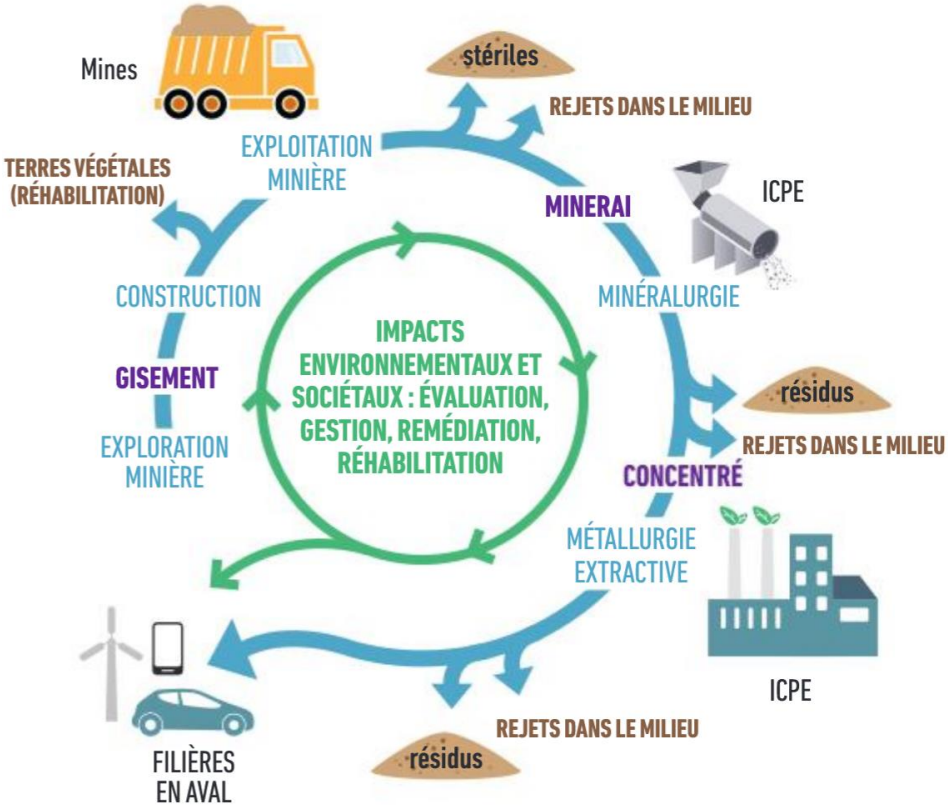


Figure I.11 : Schéma du cycle minier, de l'exploration minière jusqu'à la production de métaux pour l'industrie (Dehaine et al., 2022).

D'abord, elles peuvent être liées à l'exploration et la construction d'un nouveau site minier. Les exploitations minières industrielles s'étendent souvent sur de vastes zones (Maus et al., 2022), induisant nécessairement des impacts en matière de déforestation, de changement d'usage de sols, de dégradation des paysages, mais l'implantation d'une nouvelle mine fait aussi l'objet régulier de conflits sociaux, politiques, économiques ou culturels, notamment lorsque les terres à excaver se trouvent sur des territoires autochtones (Bainton, 2020).
Ensuite, la phase de production de la mine est souvent la plus néfaste. Le secteur minier est, de loin, le secteur industriel générant le plus de déchets (solide, liquide, gazeux), se comptant souvent en millions de tonnes (Blight, 2011). Ces déchets peuvent être toxiques (présence de métaux lourds, radioactivité, forte acidité ou basicité) induisant des problématiques environnementales (contaminations, pollutions, emprise des terres),

sanitaires (santé des travailleurs, santé des riverains) et de risques (rupture de digues, de bassins de stockage de déchets, effondrement de galeries souterraines). À titre d'exemple, depuis 1986, plus d'une quinzaine d'accidents sérieux ou très sérieux impliquant des systèmes de stockage de déchets miniers ont eu lieu par décennie en moyenne, dont la catastrophe de Brumadinho en 2019 (Bowker & Chambers, 2016) (*Figure I.12* A).

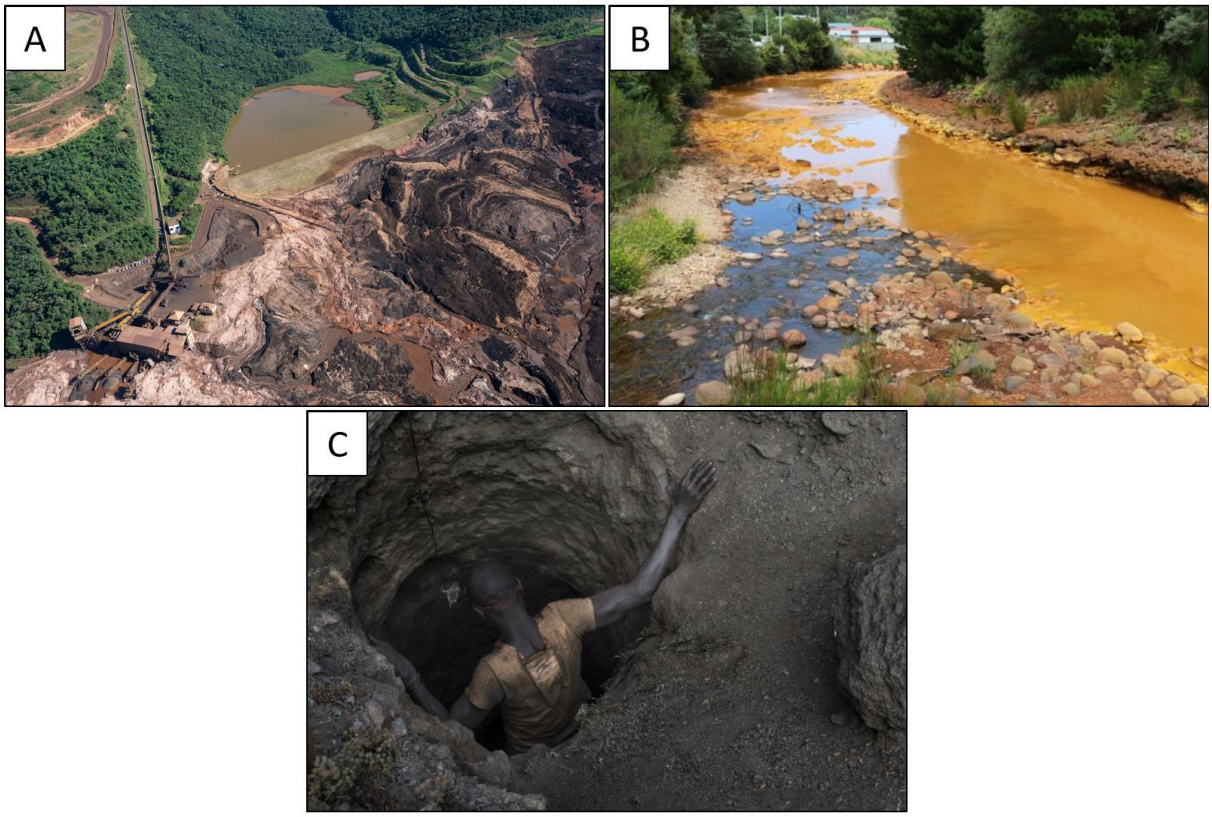


Figure I.12 : (A) Photographie prise après l'effondrement du barrage minier près de Brumadinho (Brésil) en 2019, libérant presque 12 millions de m³ de résidus miniers dans l'environnement, et causant 272 morts (Source : SystExt / Crédit :Vinícius Mendonça). (B) Photographie de la « King River » (Australie), biologiquement morte en raison des drainages acides miniers et autres rejets miniers durant plus d'un siècle. (C) Un « creuseur » descend dans un tunnel de la mine artisanale de cobalt de Kawama, en République démocratique du Congo (Crédit : Michael Robinson Chavez/The Washington Post/Getty Images, 8 juin 2016).

Au-delà des déchets produits, le secteur minier est très consommateur en énergie, représentant plus de 10% de la consommation énergétique (et autant dans la part des émissions de CO_2) de certains grands pays producteurs, principalement à cause des prétraitements du minerai par broyage (Adewuyi et al., 2020). Selon le type de mine, les impacts sur la disponibilité et la qualité de la ressource en eau (de surface ou en profondeur) peuvent également être considérables (Northey et al., 2016). Bien que le secteur minier soit souvent pourvoyeur de nombreux emplois, les conditions de travail des mineurs sont souvent pointées du doigt (bruit, poussières, risques d'accidents,

maladies, santé mentale, précarité), notamment dans les régions les plus pauvres du monde (Rozani, 2022; Salas et al., 2015).
À cela s'ajoutent les impacts indirects (artificialisation, rupture de corridor écologique, déforestation) liés aux infrastructures routières, ferroviaires, portuaires, énergétiques nécessaires au fonctionnement de la mine. Ces infrastructures sont d'autant plus importantes que les mines se situent souvent dans des zones reculées, nécessitant parfois la création de villes entières (Marais et al., 2018).

Enfin, les impacts sociaux et environnementaux ne se limitent souvent pas à l'arrêt de l'exploitation de la mine. Si certains exemples montrent une transition vers un nouveau modèle après la fermeture d'un site (Bole et al., 2023), une remédiation du terrain, voire une réexploitation postérieure du site, les anciennes mines sont le plus souvent laissées à l'abandon. Par exemple, en Australie, sur plus de 50 000 mines abandonnées identifiées, environ 4% ont été réhabilitées (Unger et al., 2012; Werner et al., 2020). Cela entraîne inévitablement des dégâts environnementaux durant de nombreuses années (drainage minier acide, contamination en métaux, dégradation physique du site, pollution de l'air) et la désertion des villes minières qui perdent leur attractivité (Keeling & Sandlos, 2018; Kivinen, 2017) (*Figure I.12* B).
Ces impacts peuvent être encore plus sévères sur le plan humain et environnemental dans le cas des mines artisanales informelles et parfois illégales, qui, bien que de tailles beaucoup moins imposantes, font travailler quelques dizaines de millions de personnes à travers le monde, dont des enfants (Schwartz et al., 2021) (*Figure I.12* C).

De plus, la diminution généralisée des teneurs des gisements exploités dans le monde se traduit souvent par une augmentation du volume de roche à traiter et/ou des moyens techniques plus importants pour atteindre le gisement (plus en profondeur par exemple). Par conséquent, les impacts de l'extraction primaire se retrouvent amplifiés par ce déclin des teneurs : la quantité de résidus miniers (ou stériles) générés, les impacts sur la biodiversité, l'énergie dépensée pour exploiter le gisement, pour broyer, concentrer et raffiner le minerai.

Face à ce constat, l'industrie minière souffre d'une image très négative auprès des populations avec un fort effet « pas dans mon jardin » (de l'anglais « Not in my backyard » ou NIMBY) (Menegaki & Kaliampakos, 2014). Cette situation a sans doute incité une partie des pays dits développés à délocaliser leurs industries d'extraction primaire polluante à l'étranger à la fin du XXe siècle pour importer le minerai ou directement les produits finis. Au vu de l'importance primordiale du secteur minier dans le futur, et d'une tendance à la relance de l'activité minière en Europe (Del Mármol & Vaccaro, 2020), de nombreux efforts tentent néanmoins d'être faits pour encadrer ce que pourraient être les mines « responsables » ou « durables » du XXIe siècle, comme le soulignent notamment les recommandations du GIER (Groupe international d'experts sur les ressources, ou IRP en anglais) créé en 2007 par l'ONU, sur le même principe que le GIEC (Ayuk & Pedro, 2020).

Ces initiatives, nombreuses, font cependant débats (Collectif, 2017; Franken et al., 2020; Goodland, 2012; Hart & Coumans, 2014; Voskoboynik & Andreucci, 2021) et les nouveaux projets miniers continuent à susciter des oppositions.

I.1.6. Vers une exploitation des sources secondaires ?

D'un côté, la demande en métaux est en forte hausse et de plus en plus contrainte par des questions écologiques, technologiques, industrielles, économiques, géopolitiques et géologiques. De l'autre, l'extraction primaire est responsable de nombreux impacts environnementaux et sociaux, amplifiés par le déclin progressif des teneurs dans les gisements mondiaux. Cette situation impose un changement de paradigme pour réduire la pression sur l'extraction primaire tout en assurant une production métallique durable.

Une première manière de réduire la pression sur l'extraction primaire est de maximiser l'utilisation des objets (allongement de la durée de vie, partage, réparation, réutilisation, remise à neuf) afin de réduire le besoin de production. Cela nécessite néanmoins des changements profonds dans la société (sobriété, écoconception, nouveaux métiers).
Une autre solution pour réduire la pression sur l'extraction primaire consiste à exploiter les métaux de la mine urbaine (objets en fin de vie). En effet, contrairement à la problématique des énergies fossiles, les métaux ne disparaissent pas après utilisation et conservent leurs propriétés intrinsèques. Si le recyclage des métaux en fin de vie est théoriquement possible, il est pratiqué de façon relativement efficace seulement pour certains métaux de base et métaux précieux. En effet, selon le GIER au niveau mondial, moins d'un tiers des 60 métaux étudiés ont un taux de recyclage en fin de vie supérieur à 50% (Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Rh, Pd, Ag, Sn, Re, Pt, Au, Pb) et un tiers ont un taux inférieur à 1% (UNEP, 2011). Dans l'UE (28 états), le taux de matière recyclée dans les objets en fin de vie d'origine européenne ne parvient à couvrir qu'une faible part dans la production, le reste étant assuré par l'extraction primaire (*Figure I.13*) (Beatriz et al., 2018).

Si la filière de recyclage des objets en fin de vie peut largement être améliorée (tri, collecte, taux de recyclage), notamment concernant les métaux de spécialité, des sources secondaires de métaux peuvent également se trouver tout au long de la chaîne de valeur de ces objets (*Figure I.14*) (Binnemans et al., 2015).

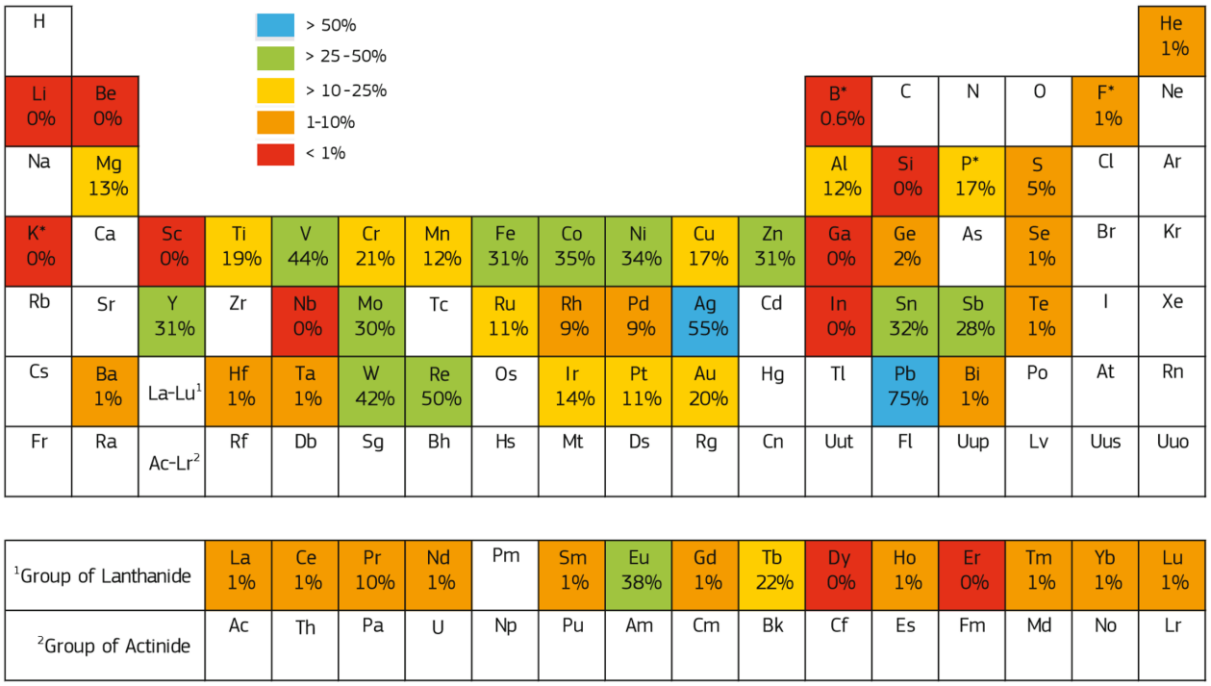


Figure I.13 : Part des métaux provenant du recyclage en fin de vie (d'origine européenne) dans la production européenne de métaux (correspondant à l'indicateur « EOL-RIR » en anglais). En blanc, aucune donnée n'est disponible (Beatriz et al., 2018).

Le recyclage de produits en fin de vie correspond aux flux (1) et éventuellement (2). Ces deux flux sont ceux qui attirent le plus l'attention et qui sont les plus traités dans la littérature. Néanmoins, malgré de très gros volumes de matière, le recyclage de ces objets en fin de vie est difficile du fait de la collecte, le tri, la complexité des assemblages, la qualité des métaux récupérés, surtout quand les quantités de métaux à récupérer sont faibles (Graedel et al., 2011; Loibl & Tercero Espinoza, 2021; Raabe et al., 2022). De plus, les métaux restent indisponibles pendant la durée d'utilisation des objets. Le cobalt contenu dans les batteries de véhicules électriques fabriquées aujourd'hui ne sera disponible que dans 10 ou 15 ans pour alimenter la fabrication de nouvelles batteries après recyclage.

Le flux (3) correspond aux déchets métalliques liés aux étapes de fabrication des composants et objets finaux. En général, ces déchets ne constituent pas un flux très important de matière par rapport aux deux premiers et sont plutôt facilement recyclés grâce à leur haute pureté, valeur et leur accessibilité (Binnemans et al., 2015; Graedel et al., 2011; Loibl & Tercero Espinoza, 2021; Raabe et al., 2022).

Les flux (4) et (5) sont beaucoup moins traités dans la littérature. Il s'agit de déchets sous forme solide ou liquide, issus de l'industrie minière et de la production métallique. Ces sources ont la particularité d'être assez peu concentrées en métaux d'intérêt, ou en tout cas pas suffisamment pour que l'extraction soit rentable à l'époque où le gisement dont elles proviennent a été exploité (correspondant aux zones en blanc et vert sur la *Figure I.7*). Ces sources complexes, car contenant de nombreux métaux et/ou phases minéralogiques différentes constituent néanmoins de très gros volumes, disponibles

immédiatement sans étape de tri préalable. De plus, il s'agit des mêmes déchets posant de nombreuses problématiques socio-environnementales (espace de stockage, pollution, risques) décrites à la section I.1.5. Aujourd'hui, ces résidus sont largement sous-exploités et nécessitent de lever de nombreux verrous en particulier techniques. Leur exploitation requiert de savoir extraire de faibles teneurs dans des matrices complexes en tenant compte de leur toxicité potentielle, pouvant être également un frein.

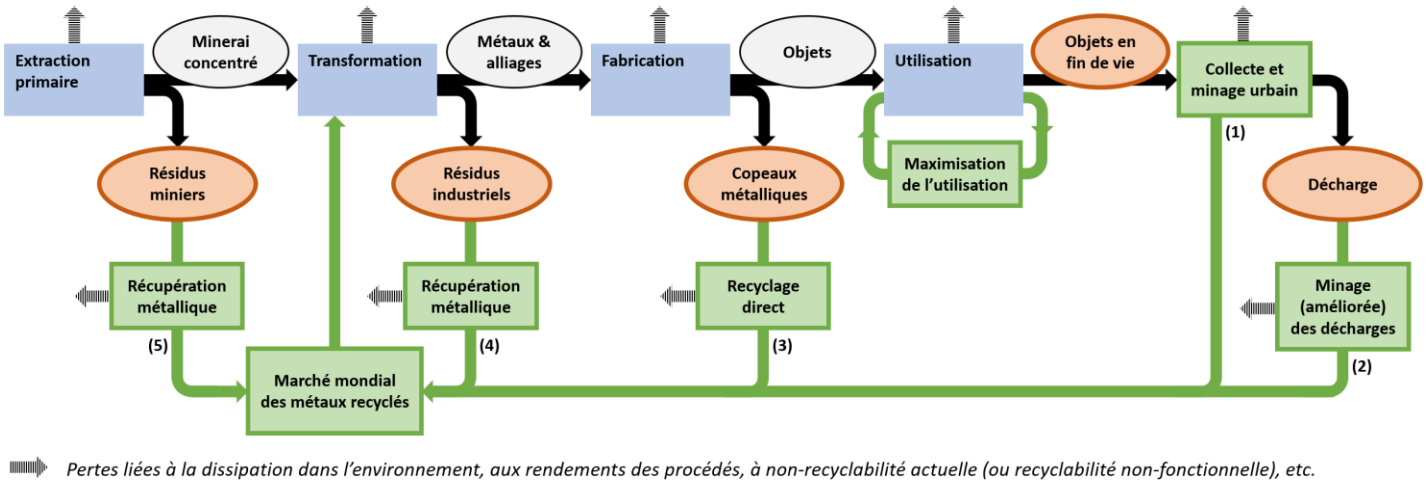


Figure I.14 : Schéma simplifié du cycle de vie des métaux dans la technosphère. En noir les flux d'une économie linéaire, en vert les flux d'une économie circulaire. Les différents types de sources secondaires sont représentés en orange et les flux associés sont numérotés (adapté de Binnemans et al. (2015) et UNEP (2011)).

Chacune de ces voies de recyclage des métaux n'est possible qu'à l'aide de procédés plus ou moins complexes (tri, extraction, séparation) nécessitant de fait, de l'énergie et des moyens (infrastructure, intrants, humain, temps, argent) et induisant des impacts sous-jacents. Afin que le recyclage soit efficace et faisable industriellement, il ne faut donc pas que les coûts et/ou impacts des procédés de récupération des métaux dépassent ceux des procédés de production primaire. Il y a alors un intérêt majeur à faire évoluer ces procédés de production secondaire de métaux vers plus d'efficacité, de réduction des coûts et des impacts.

Néanmoins, il est évident que dans certains cas trop complexes (par exemple pour des teneurs trop faibles), le recyclage ne sera jamais pertinent (Schäfer & Schmidt, 2021). De plus, dans un contexte d'une demande en métaux en constante augmentation, le recyclage (même avec un taux élevé), ne suffira pas à couvrir tous les besoins de la société et ne permettra que de retarder de quelques années la pression sur la production primaire (Grosse & Mainguy, 2010; Hagelüken & Goldmann, 2021). Enfin, il est à noter qu'à chaque étape du cycle de vie d'un métal, des pertes sont inévitables, de sorte qu'il est impossible en pratique d'atteindre une circularité totale, même avec une demande constante (Ciacci et al., 2015).

Si le recyclage est nécessaire et doit être développé, il ne doit donc pas être le seul levier pour espérer résoudre les problématiques de criticité des métaux. Dans ce contexte, en parallèle de la publication de sa nouvelle liste de CRMs (2023), l'UE a pris la mesure des enjeux liés à la production des métaux en dévoilant l'« European Critical Raw Materials Act » (European Commission, 2023b). Ce document détaille les objectifs et actions prioritaires pour l'UE afin de garantir un approvisionnement sûr et durable de ces matières premières essentielles. L'objectif est ainsi d'arriver dès 2030, à relocaliser une part importante de l'ensemble de la chaîne de valeur des CRMs en Europe :

- Produire au moins 10% de la consommation annuelle de l'UE en CRMs par l'extraction primaire dans l'UE et au moins 15% par le recyclage dans l'UE.
- Assurer au moins 40 % des besoins de transformation des CRMs au sein de l'UE.
- Diversifier les sources d'approvisionnement externes pour qu'aucun CRM ne dépende à plus de 65% d'un seul pays, à n'importe quelle étape de la chaîne de valeur.

Pour cela, l'UE s'engage à soutenir les projets de recherche et d'innovation concernant l'extraction, la transformation et le recyclage des CRMs tout au long de leur cycle de vie, à faciliter les programmes d'exploration minière dans l'UE, à constituer un stock stratégique de CRMs, à établir et renforcer les partenariats avec des pays externes et à fournir des efforts accrus pour atténuer tout impact négatif lié à la production de CRMs.

I.2. Le cas des éléments de terres rares (REEs)

Parmi les métaux critiques, le cas des éléments de terres rares est particulièrement intéressant à étudier car ces métaux font partie des plus critiques pour l'UE (*Figure I.10*), sur les plans de l'importance économique, du risque d'approvisionnement, mais aussi des impacts associés à leur extraction et leur séparation.

I.2.1. Présentation et découvertes

Les éléments de terres rares (REEs pour l'anglais « Rare Earth Elements ») sont un groupe de 17 métaux, comprenant le scandium (Sc, Z=21), l'yttrium (Y, Z=39) et les quinze éléments de la série des lanthanides : lanthane (La, Z=57), cérium (Ce, Z=58), praséodyme (Pr, Z=59), néodyme (Nd, Z=60), prométhium (Pm, Z=61), samarium (Sm, Z=62), europium (Eu, Z=63), gadolinium (Gd, Z=64), terbium (Tb, Z=65), dysprosium (Dy, Z=66), holmium (Ho, Z=67), erbium (Er, Z=68), thulium (Tm, Z=69), ytterbium (Yb, Z=70), et lutécium (Lu, Z=71) (*Figure I.15*).

Le nom « terres rares » peut porter à confusion puisque ces éléments ne sont pas spécialement rares au sens géologique du terme. Certaines comme le Sc, Y, La, Ce ou Nd ont par exemple une teneur supérieure au plomb dans la croûte terrestre (*Figure I.6*). Ce nom a en fait un sens historique. Le terme « terre » désignait pendant longtemps les oxydes métalliques, supposés comme étant des corps purs. Le terme « rare » fait plutôt référence à la rareté des premiers minéraux découverts contenant des REEs, et à la difficulté de les séparer et de les identifier, en raison de leur forte association dans les minéraux naturels.

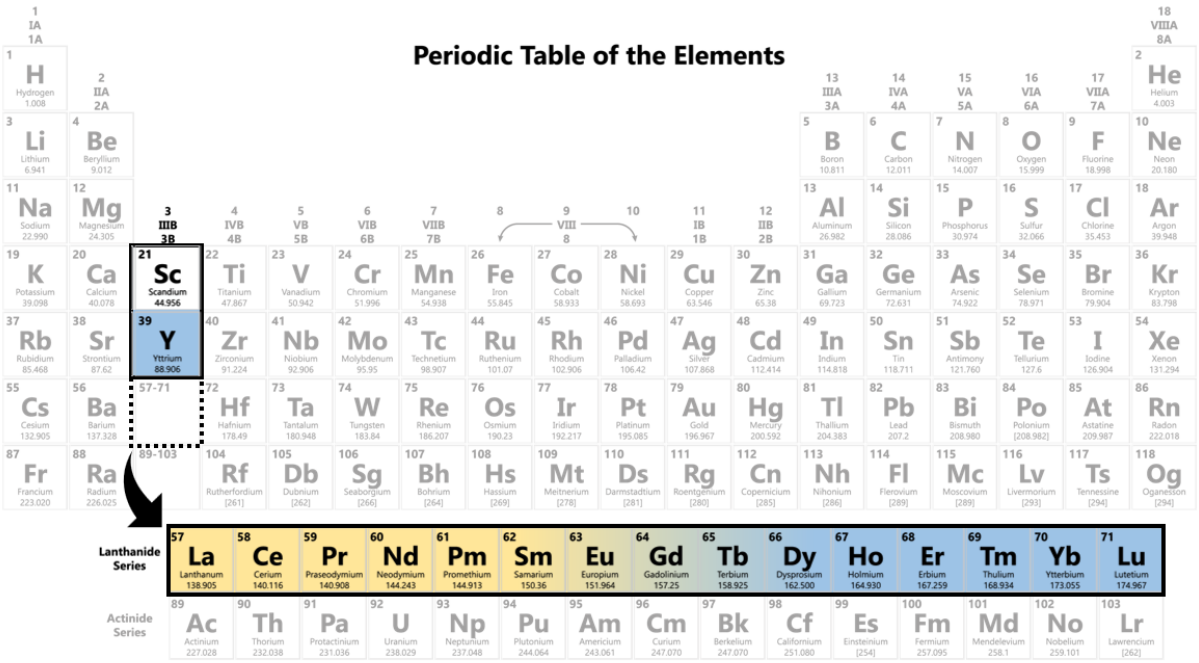


Figure I.15 : Les éléments de terres rares (REEs) dans le tableau périodique des éléments. En jaune, les éléments de terres rares légères (LREEs) et en bleu les éléments de terres rares lourdes (HREEs).

Leur découverte s'est étalée sur plus de 100 ans, après la découverte d'un minéral noir inconnu en 1787, par le Suédois Carl Axel Arrhenius, nommé « ytterbite » en référence au village d'Ytterby (Suède), près duquel il a été trouvé (Evans, 1996). C'est à partir de ce minéral (plus tard renommé « gadolinite ») que le chimiste finlandais Johan Gadolin réussit en 1794 à isoler le premier oxyde de terre rare, l'yttria. En 1803, en travaillant sur un autre minéral, la cérite, les chimistes suédois Jöns Jakob Berzelius et Wilhelm Hisinger et, indépendamment, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth isolent un autre oxyde, aux propriétés proches de l'yttria, mais dont certaines propriétés diffèrent. Cet oxyde est nommé ceria en référence à l'astéroïde *Ceres*, découvert en 1801. Au cours du XIXe siècle, avec l'avancée des connaissances (notamment sur la classification des éléments par Dmitri Mendeleïev), des progrès techniques (spectroscopie) et la découverte de nouveaux minéraux riches en REEs (samarskite, monazite), on découvrira progressivement que l'yttria et le ceria, précédemment isolés ne sont en fait pas des corps purs, mais contiennent d'autres éléments, qui seront découverts par fractionnements

successifs. Les REEs découverts et isolés dans l'yttria (ou « terre yttrique ») sont l'Y (1843), le Tb (1843), l'Er (1879), le Tm (1879), le Sc (1879), le Gd (1880), le Dy (1886), l'Ho (1886), l'Yb (1907) et le Lu (1907). De même, à partir du ceria, on isolera le Ce (1839), le La (1842), le Gd (1880), le Nd (1885) le Pr (1885), le Sm (1901), l'Eu (1901). Les dates de découvertes et/ou la filiation de certains REEs (notamment Gd) peuvent néanmoins varier selon les sources (Charles et al., 2022; Evans, 1996). Le dernier REE, Pm, sera découvert seulement en 1947, dans les produits de fission de l'uranium. N'ayant pas d'isotope stable, il n'existe pas à l'état naturel.

Il est courant de séparer les REEs en deux sous-groupes : les éléments de terres rares légères (LREEs, L pour « Light ») qui comprennent la première moitié des lanthanides et les éléments de terres rares lourdes (HREEs, H pour « Heavy »), qui comprennent l'Y et la deuxième moitié des lanthanides (*Figure I.15*). Cette distinction correspond à peu près aux deux branches de découvertes historiques des REEs (à partir du ceria ou de l'yttria). Cependant, cette classification reste purement arbitraire puisqu'il n'existe pas de rupture de propriété entre ces deux sous-groupes, mais plutôt une évolution progressive des propriétés (tel que le rayon ionique). Le Gd, qui a d'ailleurs été isolé à partir des deux minéraux historiques, est parfois difficile à classer et certains auteurs décrivent même un troisième sous-groupe intermédiaire (Koltun & Tharumarajah, 2014). Le Sc n'appartient à aucun de ces sous-groupes, et sa place dans le groupe des REEs est d'ailleurs souvent remise en question en raison de son comportement qui diffère régulièrement des autres REEs, notamment dû à son rayon ionique plus petit.

I.2.2. Propriétés et utilisations des REEs

I.2.2.1. Des configurations électroniques semblables

La forte association des REEs dans les minéraux est due à des propriétés chimiques très proches (degré d'oxydation, rayon ionique, coordination) en grande partie gouvernées par leur configuration électronique.

Les éléments de la série des lanthanides (de symbole Ln) possèdent tous le même nombre d'électrons de cœur, correspondant à la configuration électronique du xénon ([Xe] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ soit 54 électrons) ainsi que 2 électrons de valence remplissant la couche supérieure « s » ($6s^2$). Les n électrons supplémentaires (n=1 (La) à 15 (Lu)) vont se répartir en remplissant progressivement les sous-couches 4f (de $4f^1$ → $4f^{14}$) et 5d ($5d^1$), selon la règle de Klechkowski. Il existe néanmoins quelques exceptions à cette règle (La, Ce, Gd), où pour des raisons de stabilité, un électron théoriquement 4f va se retrouver dans la sous-couche 5d ($5d^1$) (*Tableau I.1*).

Or, le nombre d'électrons présents dans la sous-couche 4f n'a presque aucune influence sur la formation des liaisons chimiques. En effet, ces électrons ne sont pas considérés

comme des électrons de valence. Ceci s'explique par le fait que l'orbitale associée à la sous-couche 4f est interne (plus proche du noyau) et protégée (écrantée ou blindée) par les couches supérieures 5s et 5p remplies (Le Natur, 2014) (*Figure I.16*). Au maximum, un seul électron de la couche 4f va intervenir dans les liaisons chimiques, en plus des électrons de valence 6s et 5d.

Tableau I.1 : Propriétés électroniques des REEs (numéro atomique Z, configuration électronique atomique, degrés d'oxydation communs, configuration électronique des ions trivalents) et rayon ionique associé (ion trivalent en coordination 6 (Dronskowski, 2005; Shannon, 1976)). En rouge, les configurations électroniques qui ne suivent pas la règle de Klechkowski.

Élément	Z	Configuration électronique atomique	Degrés d'oxydation communs	Configuration électronique de l'ion trivalent	Rayon ionique trivalent (pm)
Sc	21	[Ar] $4s^2$ $3d^1$	+III	[Ar]	74,5
Y	39	[Kr] $5s^2$ $4d^1$	+III	[Kr]	90,0
La	57	[Xe] $6s^2$$4f^0$$5d^1$	+III	[Xe] $4f^0$	103,2
Ce	58	[Xe] $6s^2$ $4f^1$ $5d^1$	+III/+IV	[Xe] $4f^1$	101,0
Pr	59	[Xe] $6s^2$ $4f^3$	+III/(+IV)	[Xe] $4f^2$	99,0
Nd	60	[Xe] $6s^2$ $4f^4$	+III	[Xe] $4f^3$	98,3
Pm	61	[Xe] $6s^2$ $4f^5$	+III	[Xe] $4f^4$	97,0
Sm	62	[Xe] $6s^2$ $4f^6$	(+II)/+III	[Xe] $4f^5$	95,8
Eu	63	[Xe] $6s^2$ $4f^7$	+II/+III	[Xe] $4f^6$	94,7
Gd	64	[Xe] $6s^2$ $4f^7$ $5d^1$	+III	[Xe] $4f^7$	93,8
Tb	65	[Xe] $6s^2$ $4f^9$	+III/(+IV)	[Xe] $4f^8$	92,3
Dy	66	[Xe] $6s^2$ $4f^{10}$	+III	[Xe] $4f^9$	91,2
Ho	67	[Xe] $6s^2$ $4f^{11}$	+III	[Xe] $4f^{10}$	90,1
Er	68	[Xe] $6s^2$ $4f^{12}$	+III	[Xe] $4f^{11}$	89,0
Tm	69	[Xe] $6s^2$ $4f^{13}$	+III	[Xe] $4f^{12}$	88,5
Yb	70	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$	(+II)/+III	[Xe] $4f^{13}$	86,8
Lu	71	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$ $5d^1$	+III	[Xe] $4f^{14}$	86,1

Ainsi, le degré d'oxydation le plus stable chez tous les lanthanides (dans l'eau ou les matériaux) est (+III) et leurs ions sont trivalents, de la forme Ln^{3+} et de configuration [Xe] $6s^0$ $4f^n$ (avec n = 0 à 14) (*Tableau I.1*). Ce degré d'oxydation est également caractéristique des éléments de la 3ème colonne du tableau périodique, dont le Sc et l'Y font partie (formant les ions Sc^{3+} et Y^{3+}), expliquant leurs similarités chimiques.
À noter que deux autres degrés d'oxydation relativement stables peuvent exister parmi les lanthanides : (+II) dans le cas de l'Eu (et éventuellement du Sm et du Yb) et (+IV) dans le cas du Ce (et éventuellement du Pr et du Tb) (*Tableau I.1*). Cette stabilité provient d'une sous-couche 4f vide ou à moitié remplie (Adachi & Imanaka, 1998; Jha, 2014).

Du fait de leur degré d'oxydation similaire, les différences dans la chimie des REEs vont essentiellement dépendre de leur rayon ionique.

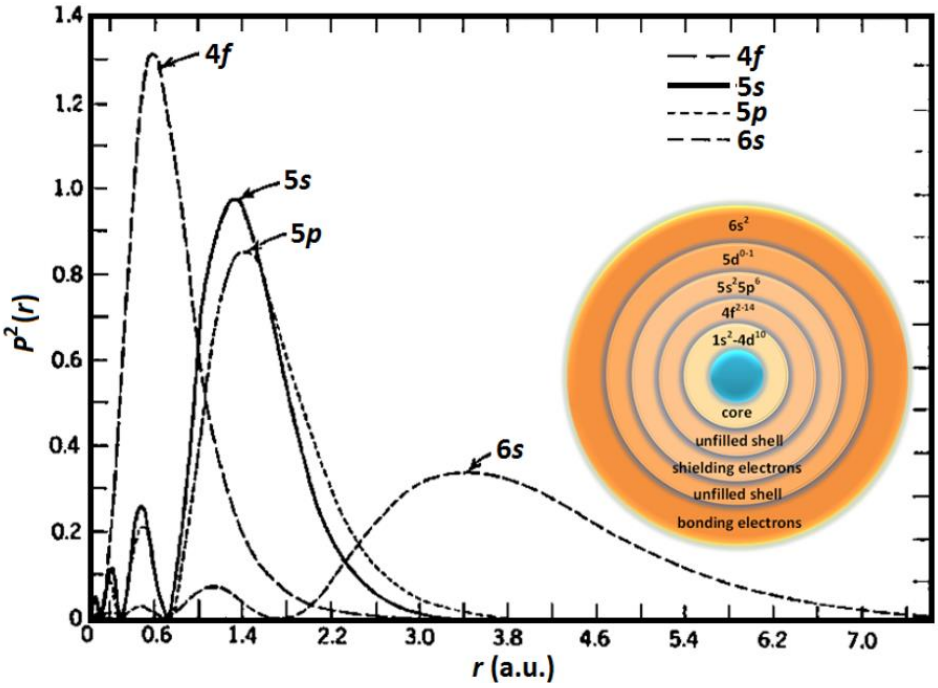


Figure I.16 : Représentation de la probabilité de présence des électrons dans les sous-couches 4f, 5s, 5p et 6s en fonction de la distance au noyau (fonction d'onde radiale) dans le cas de Gd^+ (Rivera et al., 2012).

I.2.2.2. Une chimie de coordination contrôlée par effet stérique

Les ions lanthanides comme pour les éléments de transition (dont Sc et Y font partie) ont une sous-couche électronique d non remplie. Ils vont alors pouvoir s'associer sous forme de complexes ou composé de coordination, caractérisés par des liaisons de type métal-ligand. Dans ce type de liaison, le cation métallique joue le rôle d'un acide de Lewis, c'est-à-dire une entité chimique contenant au moins une lacune électronique, qui est donc capable de capter une paire d'électrons. Le ligand est une base de Lewis, c'est-à-dire une molécule ou un ion possédant au moins un doublet d'électrons non liants qu'il peut mettre au service de la liaison. En fonction de leur nature, les ligands délocalisent une partie de leur densité électronique pour stabiliser la charge du cation. Plus la charge est stabilisée par les ligands, plus le complexe est stable.

La stabilité d'un complexe c'est-à-dire la force de l'interaction entre le cation métallique et les ligands est caractérisée par la constante de stabilité, β (Singh et al., 2019). Cette constante de stabilité (ou de formation) est définie comme la constante d'équilibre k de la réaction :

$$M + L \rightleftarrows ML \quad \text{(I.1)}$$

Soit :

$$k = \beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{(I.2)}$$

Avec :
M : le cation métallique.
L : un ligand.
ML : le complexe formé.

Si plusieurs ligands peuvent s'associer au cation métallique, alors on peut définir plusieurs constantes β_1, β_2,… β_n correspondant aux constantes globales de formation des complexes ML_1, ML_2, …ML_n :

$$\beta_n = k_1 \times k_2 \times \ldots \times k_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad \text{(I.3)}$$

Ces constantes sont mesurées pour une température et une force ionique donnée.

Les ions lanthanides sont des acides de Lewis durs, et vont s'associer préférentiellement à des bases de Lewis dures (H_2O, carboxylates, chlorure, fluorure, etc.). Les complexes de lanthanides ont ainsi la particularité d'être plus stables que ceux formés avec les métaux de transitions, et sont souvent solubles dans l'eau ce qui leur confère un intérêt particulier pour les applications de catalyse (Cotton, 2006).

Dans le cas des lanthanides, les électrons de la sous-couche 4f ne participent pas aux liaisons métal-ligands, conférant à ces liaisons un caractère purement ionique, donc non directionnel. Les complexes de lanthanides sont donc très labiles, facilitant l'échange de ligands, et leur géométrie de coordination est essentiellement contrôlée par le caractère stérique, c'est-à-dire par l'encombrement dans la sphère de coordination du métal central (Cotton, 2006).

L'effet stérique va d'abord dépendre de la forme et de la taille des ligands. Plus un ligand est volumineux, moins il est possible d'en approcher autour du cation central. Certains ligands ont la particularité d'avoir plusieurs sites d'accroche, on parle de ligands multidentés. Ces derniers imposent une géométrie spécifique qui peut stabiliser d'autant plus le complexe, on parle alors de chélation.
L'effet stérique va également dépendre de la taille du cation central. Plus celui-ci est gros, plus le volume de sa sphère de coordination est important et plus le nombre de liaisons métal-ligand est élevé. De manière générale, les lanthanides (et l'Y) sont connus pour former des complexes de coordination plus élevés (en général entre 6 et 12) que les métaux de transition (généralement 6) du fait de leur rayon ionique plus important (numéro atomique Z élevé) et leurs électrons 4f internes, ne jouant aucun rôle dans

l'orientation spécifique des ligands (Cotton, 2006). Par comparaison, le Sc se situe entre les deux avec des complexes de coordination entre 3 et 9.
Par ailleurs, en raison de leur forte réaction avec l'eau et de leur grand nombre de coordination possible, certains complexes de lanthanides s'hydratent facilement (y compris dans l'air, on dit qu'ils sont hygroscopiques) avant de se stabiliser. Cela peut entraîner des incertitudes dans la mesure du nombre de coordination (Cotton, 2006).

I.2.2.3. La « contraction des lanthanides »

Les différences de propriétés chimiques entre les lanthanides sont essentiellement dues au remplissage progressif de la sous-couche 4f par les électrons.

Il en résulte le phénomène de « contraction des lanthanides », c'est-à-dire la diminution progressive du rayon ionique (à degré d'oxydation et coordination identique) des lanthanides lorsque le numéro atomique Z augmente (*Tableau I.1*). Cette contraction des lanthanides explique pourquoi dans la 3ème colonne du tableau périodique, le Lu a un rayon ionique plus faible que l'Y bien que ce dernier se situe sur une période plus petite du tableau (Cotton, 2006; Platt, 2012).
Or, cette variation du rayon ionique au sein de la série des lanthanides a une influence sur le nombre de coordination des complexes formés par effet stérique, comme décrit précédemment. Ainsi, le nombre de coordination des complexes de lanthanides avec l'eau $Ln[(H2O)_n]^{3+}$ est plutôt de n=9 pour les LREEs et de n=8 pour les HREEs (et l'Y) bien que le changement soit progressif le long de la série (Cotton, 2004; D'Angelo et al., 2010). Dans le cas du Sc qui possède un rayon inférieur aux lanthanides, le nombre de coordination dans l'eau est de 7. Cette variation du nombre de coordination est visible avec tous les types de ligands.

Par contre, cette contraction des ions implique également une densité de charge qui augmente au niveau du cation, le long de la série des lanthanides (puisque la charge reste constante). Cette densité de charge plus importante implique une attraction électrostatique plus importante des ligands, ce qui se traduit par une augmentation de la constante de stabilité β le long de la série (*Tableau I.2*).

Tableau I.2 : Exemple de l'évolution le long de la série des lanthanides de la constante de stabilité β_1 du complexe formé entre le cation Ln^{3+} et une molécule d'acide lactique (LA).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
β_1(LA)	2,60	2,76	2,85	2,87	2,88	2,95	2,89	2,90	3,01	3,02	3,16	3,19	3,23	3,27

I.2.2.4. Les propriétés physiques

La configuration électronique des lanthanides leur confère également des propriétés physiques spécifiques.

La présence d'électrons 4f non appariés (ou célibataires) induit en effet des propriétés magnétiques (les électrons non appariés peuvent s'orienter dans un champ magnétique) et de luminescence (dans le visible par les transitions f-f), comme dans le cas de certains métaux de transition. Le remplissage progressif des électrons dans la sous-couche 4f va nécessairement modifier les diagrammes de niveau énergétique des ions lanthanides, ce qui va déterminer l'évolution de leurs propriétés magnétiques et de luminescence.

La contraction des lanthanides se manifeste également sur les rayons atomiques des lanthanides (à l'exception de Eu et Yb). Cela a un effet direct sur les propriétés de densité, de dureté et de température de fusion des lanthanides sous leur forme métallique (Charles et al., 2022).

Les lanthanides sont employés pour leurs propriétés physiques sous forme d'oxydes (seuls ou en mélange), d'alliages, de dopage dans les matériaux ou sous forme de complexes. Dans ce dernier cas, comme les électrons 4f ne participent pas aux liaisons chimiques, les propriétés de luminescence et magnétiques des complexes de lanthanides ne vont pas ou peu être influencées par la présence de ligands, contrairement aux éléments de transition (Cotton, 2006).

I.2.2.5. Exemples d'applications

Du fait de leur découverte récente, l'utilisation des REEs dans l'industrie s'est faite tardivement. La première utilisation des REEs remonte à 1885 avec le dépôt de deux brevets par Carl Auer von Welsbach (qui a par ailleurs isolé pour la première fois le Nd, Pr et le Lu) pour l'utilisation d'oxydes de REEs dans des manchons à incandescence (Evans, 1996). Les oxydes de lanthane ou cérium étaient d'abord utilisés en mélange avec l'oxyde de zirconium, puis de thorium pour amplifier l'émission lumineuse des lampes au gaz. En cherchant une utilisation pour les grandes quantités de REEs non utilisées lors de la production de manchons à incandescence, il inventa également, en 1903, la pierre à briquet (ou ferrocérium). Ce premier alliage à base de REEs possède des propriétés pyrophoriques (qui s'enflamment spontanément à température ambiante) et permet la génération d'étincelles.
Malgré le grand succès de ces deux premières applications contenant des REEs, qui se sont diffusées dans le monde entier, il faudra attendre la deuxième moitié du XXe siècle pour voir les applications se multiplier, notamment grâce à l'industrie nucléaire (Jha, 2014). Jusque dans les années 1950, le thorium était largement étudié comme combustible nucléaire. Or, celui-ci est extrait à partir du minerai de monazite, contenant également de

fortes teneurs en REEs, qui restaient alors inutilisées. De plus, les réactions nucléaires génèrent des REEs comme produits de fission, incitant les scientifiques à étudier leurs comportements de manière approfondie. La connaissance précise de leurs propriétés et des stocks importants à écouler, de nombreuses applications voient le jour, et leur utilisation est fortement amplifiée par l'émergence des hautes technologies.

Les REEs sont utilisés pour leurs propriétés catalytiques pour environ 20% des usages mondiaux (*Figure I.17*). Le Ce, par exemple, est aujourd'hui un catalyseur essentiel de la combustion, dans les pots catalytiques automobiles ou directement comme additif au carburant diesel (Dey & Dhal, 2020; Jung et al., 2005). Les REEs, notamment à base de La, sont largement utilisées dans l'industrie pétrolière (près des ¾ de l'usage en catalyse en Europe), pour favoriser les réactions de craquage (par dopage métallique des zéolites) (Machacek & Kalvig, 2017). Enfin, de nombreuses réactions organiques peuvent être catalysées par des complexes de REEs (Mori & Kobayashi, 2012; Yao & Nie, 2012).

Les REEs sont utilisés pour leurs propriétés de luminescence. Par exemple, l'Y et l'Eu sont utilisés pour produire les luminophores rouges (et le Tb dans les verts) qui ont permis l'avènement de la télévision en couleur (Jha, 2014). Mais plus généralement, les REEs sont utilisés dans de nombreuses applications liées à l'émission lumineuse, du fait de leur spectre d'émission dans le visible particulièrement pur et leur palette de couleur large (Andres & Chauvin, 2012). Ainsi on retrouve de l'Y, La, Ce, Eu, Gd, Tb dans les luminophores présents dans les tubes et lampes fluorescentes ou dans les LEDs, (Song et al., 2013), le Nd et Pr sont utilisés en dopage dans les verres pour les colorer (Yudin & Fedorova, 1968) et le Ce, Eu ou Tb, pour leur permettre d'absorber les radiations UV (Ebendorff-Heidepriem & Ehrt, 2000). Enfin, l'Y et le Nd rentrent dans la composition des lasers de type Nd-YAG, qui sont parmi les plus utilisés (Andres & Chauvin, 2012). De nombreux exemples de pigments inorganiques (sous forme d'oxydes, de sulfures, de phosphates ou autres) sont également utilisés dans les céramiques, les peintures ou les encres (Divya et al., 2023; Masui et al., 2015; Sreeram et al., 2008; Tomczak et al., 2013).

Les REEs sont également utilisés pour leurs propriétés magnétiques. Principalement, le Nd et Dy sont utilisés en alliages pour produire les aimants permanents de type NdFeB qui sont aujourd'hui très courants et présents dans de nombreuses applications : moteurs électriques, turbines d'éolienne, disques durs, haut-parleurs, smartphones, etc. À eux seuls, ils constituent plus de 20% du marché mondial des REEs (Machacek & Kalvig, 2017) (*Figure I.17*). Le Sm est lui utilisé pour produire des aimants permanents de haute performance de type SmCo résistant à très haute température et résistants à la corrosion et oxydation (Machacek & Kalvig, 2017). Enfin les complexes de Gd sont utilisés en tant qu'agent de contraste pour l'IRM depuis 1988 (Iyad et al., 2023).

Il existe encore d'autres applications notables des REEs, comme l'utilisation de La, Ce, Pr, Nd dans la production de batteries rechargeables (de type NiMH) (Lucas et al., 2015), l'utilisation de Ce sous forme d'oxyde comme agent polissant des verres et des céramiques

dans l'industrie (Janoš et al., 2016) ou encore de nombreuses autres applications en métallurgie, en médecine, dans le textile, le nucléaire, la défense, le traitement des eaux, dans des objets comme les micro-ondes, les capteurs ou même comme fertilisant en agriculture (Balaram, 2019; Jha, 2014) (*Figure I.17*).

Les REEs ont donc, en à peine un siècle, investi de nombreux secteurs industriels et objets du quotidien, et notamment des technologies clefs pour le futur (énergie renouvelable, moteur électrique, informatique, matériaux avancés).

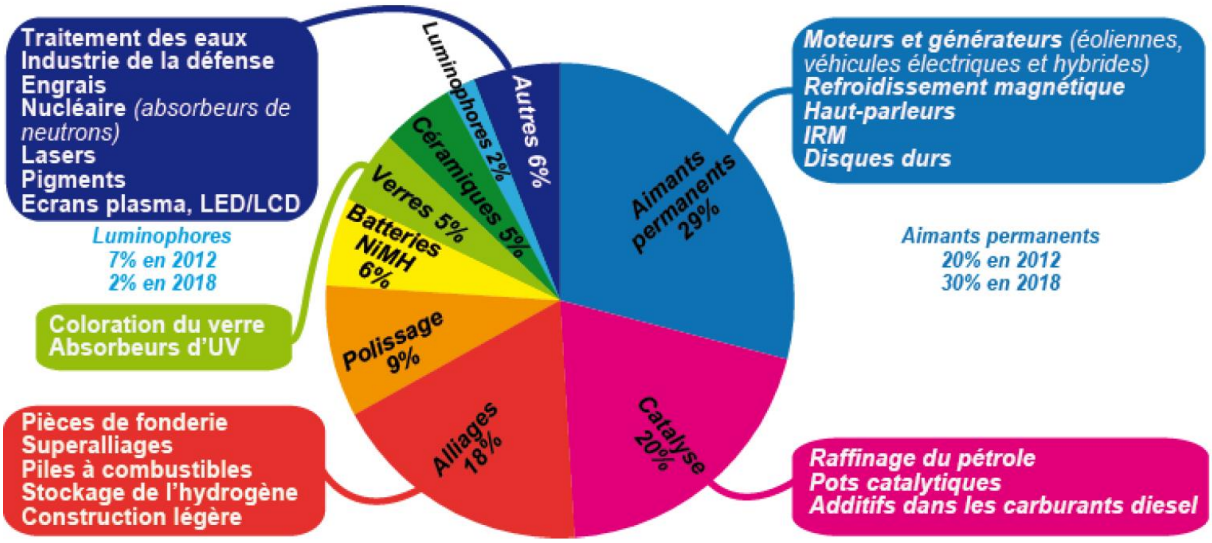


Figure I.17 : Usages des REEs par filière dans le monde en 2018 (Charles et al., 2022).

I.2.3. Production des REEs et criticité en Europe

En raison de leur usage de plus en plus prononcé, la production des REEs (en équivalent oxyde) dans le monde a fortement augmenté ces 30 dernières années, passant de 50 000 t à 300 000 t (*Figure I.18* A). Sur cette même période, la Chine a contrôlé quasiment l'intégralité de la production des REEs. Cette situation de monopole a rendu l'approvisionnement en REEs pour le reste du monde très vulnérable, comme l'a révélé la « crise des terres rares » en 2010. La Chine détient alors presque 100% de la production de REEs et décide, notamment à cause d'un conflit géopolitique avec le Japon, de durcir sa politique d'exportation des REEs en instaurant des quotas d'exportations. La réaction des marchés mondiaux est immédiate et provoque une envolée des prix des REEs, atteignant par exemple +3000% d'augmentation entre 2009 et 2011 pour l'oxyde de Sm (Chen & Zheng, 2019).
Suite à cet épisode, les pays du monde entier se sont rendu compte de leur vulnérabilité et se sont de plus en plus préoccupés de la sécurisation de leur approvisionnement en REEs, constituant des matières premières indispensables pour leur économie. Ainsi l'extraction primaire de REEs dans le monde s'est progressivement diversifiée avec la

réouverture d'ancienne mine (ex : Mountain Pass aux États-Unis) et le développement de nouveaux sites d'extraction (au Myanmar, en Australie, en Inde). Néanmoins, la Chine reste largement leader en ce qui concerne le raffinage, la production de REEs métalliques et des composants à base de REEs, comme dans le cas des aimants permanents (*Figure I.18* B).

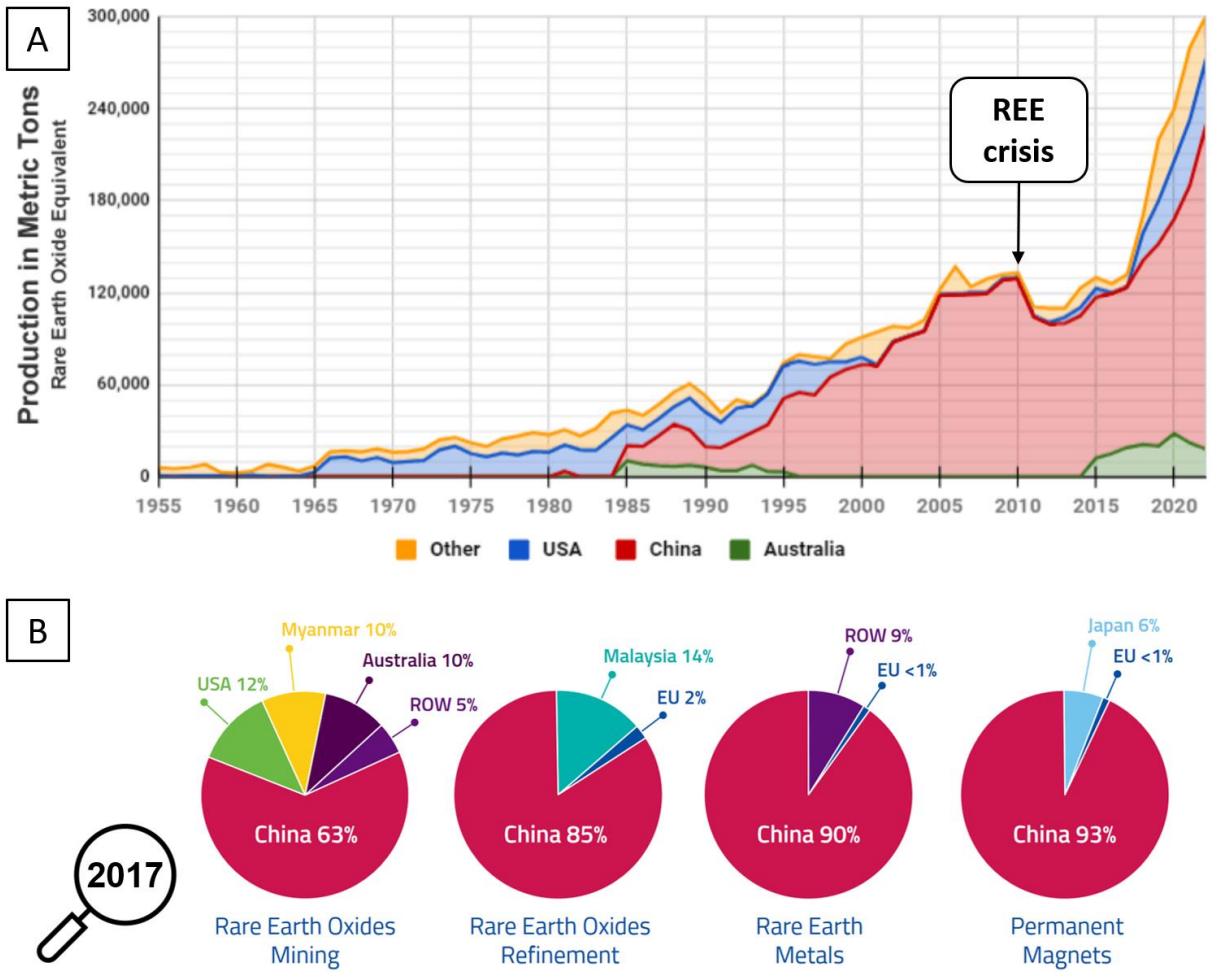


Figure I.18 : (A) Évolution de la production minière mondiale de REEs par pays (Source : USGS Statistics). (B) Répartition du marché des aimants permanents par pays, tout au long de la chaîne de valeur, en 2017 (Gauß et al., 2021).

Selon l'USGS, en 2023 les réserves mondiales potentielles de REEs sont importantes (environ 130 Mt, correspondant à plus de 400 ans de REEs à production constante) et un peu mieux réparties que ne le montrent les données de production (U.S. Geological Survey, 2023) (*Figure I.19*). Et bien que ces études restent peu fiables (définition hétérogène des termes « réserve » ou « ressource », absence de chiffres officiels, estimations sur des annonces industrielles, etc.), jusqu'à présent, l'Europe possède moins de 1% des réserves mondiales actuelles (Bru et al., 2015). Cette situation justifie la

présence des REEs, et particulièrement des HREEs (plus rares) comme parmi les matériaux les plus critiques, depuis la première publication de la liste des CRMs, en 2011.

Sur le plan de la géologie, les REEs sont présents dans plus de 250 types de minéraux (carbonates, oxydes, silicates, phosphates), mais seuls quelques-uns se retrouvent concentrés dans des gisements et peuvent être exploités par l'extraction primaire (Charles et al., 2022) :

- la bastnäsite ([LREE]CO_3(F,OH)) contenant 58-75% d'oxydes de REEs
- la monazite (([LREE],Th,Ca)(P,Si)O_4) contenant 35-71% d'oxydes de REEs
- le xénotime (([HREE],Zr,U)(P,Si)O_4) contenant 54-74% d'oxydes de REEs
- la loparite ((Na,[LREE],Ca,Sr,Th)(Ti,Nb,Ta)O_3) contenant 28-37% d'oxydes de REEs
- l'apatite ($Ca_5(PO_4)_3$(F,Cl,OH)) contenant moins de 2% d'oxydes de REEs en substitution du Ca
- ainsi que des argiles ioniques de type aluminosilicates (kaolinite, Halloysite, illite) sur lesquels les REEs viennent s'adsorber, contenant moins de 4% d'oxydes de REEs

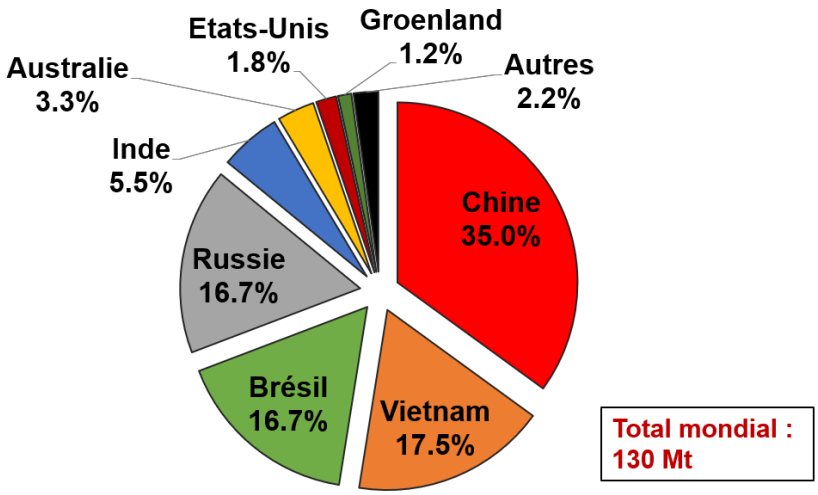


Figure I.19 : Répartition par pays des ressources exploitables d'oxydes de REEs dans le monde en 2023 (Source : USGS Statistics).

Ces minéraux sont inclus dans différents types de gisements primaires (processus magmatiques, hydrothermaux, métamorphiques) ou secondaires (liés à l'érosion ou l'altération climatique), mais contiennent relativement peu de REEs. Les plus concentrés, sont des gisements de carbonatites (type primaire) avec des teneurs de l'ordre de 0,5-6,5% en oxydes de REE et la présence de minéraux de bastnäsite, monazite et apatite (Balaram, 2019b; Charles et al., 2022). Ces gisements représentent la plus grosse part de la production des LREEs dans le monde (mines de Bayan Obo en Chine et Mountain Pass aux États-Unis), mais sont assez peu riches en HREEs (HREEs/LREEs <0,1). Une grande

partie des HREEs provient des gisements d'argiles latéritiques (type secondaire) en Asie du Sud-est montrant un enrichissement favorable en HREEs par rapport aux LREEs mais avec des teneurs faibles de l'ordre de 0,3% (Luo et al., 2022). Si d'autres types de gisements existent, ils constituent une faible part de production mondiale actuelle.

Comme décrits précédemment (section I.1.5), l'extraction primaire génère de gros impacts environnementaux et l'extraction des REEs ne déroge pas à la règle, avec quelques spécificités (Zapp et al., 2022) :

- Dans le cas de l'exploitation des principaux gisements de carbonatites, l'extraction du minerai provoque la dissémination de particules radioactives (par dynamitage) en raison de la présence d'éléments comme le thorium ou l'uranium dans les minéraux de REEs. D'énormes quantités de résidus miniers (jusqu'à 40 t par tonne d'oxyde de REEs) sont générées lors de l'étape de flottation, pouvant causer des pollutions du sol et de l'eau souterraine (par les poussières, l'érosion ou les fuites) lorsque les infrastructures de gestion des déchets ne sont pas mises en place, comme en Chine (X. Huang et al., 2016). Les étapes de grillage, de lixiviation et de précipitation nécessitent de grosses consommations de produits chimiques toxiques (H_2SO_4, HCl, NaOH), impliquant des rejets liquides et gazeux toxiques (Zapp et al., 2022). Notamment, dans le cas de la bastnäsite, des vapeurs d'acide fluorhydrique (HF) particulièrement toxiques peuvent être émises et ne sont pas systématiquement traitées.

- Dans le cas de l'exploitation des gisements d'argiles, les teneurs en matières radioactives sont bien plus faibles et le procédé est plus simple, mais pas moins impactant. Les REEs adsorbés sont directement dissous par lixiviation *in situ* via du sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) puis précipités à l'aide de bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3). L'impact du procédé est alors essentiellement déterminé par la capacité à retirer puis retraiter l'ammonium sulfate du sol, ce qui dépend beaucoup du type de mine.

À cela s'ajoutent jusqu'à des centaines d'étapes de séparation afin obtenir des oxydes de REE individuels avec une pureté supérieure à 99% (McNulty et al., 2022; Vahidi & Zhao, 2017). Ces procédés réalisés par extraction liquide-liquide, nécessitent de très nombreux étages de séparation en raison des similarités chimiques entre les REEs, et donc une grande consommation de produits chimiques (HCl, molécules organiques).
Selon Geng et al. (2023), de l'exploitation minière, jusqu'à la fabrication du produit final, 1 t de REEs aura généré environ 2000 t de déchets miniers toxiques et 1,4 t de déchets radioactifs, 1000 t d'eaux usées, et environ 10000 m^3 de gaz contenant du dioxyde de soufre.

I.2.4. La réaction européenne

En 2013, l'Europe a lancé le projet « EURARE », financé sur 5 ans et censé faire le point sur l'état des lieux et les éventuelles possibilités de développement d'une industrie européenne des REEs, afin de garantir son approvisionnement et sécuriser des secteurs clefs de son économie (Machacek & Kalvig, 2017). Ce vaste projet aborde plusieurs stratégies de réduction de la pression sur l'importation des REEs et a initié une vague d'intérêt pour ces sujets dans les publications scientifiques.

La substitution des REEs dans les applications a été étudiée. S'il s'agit d'une stratégie possible, elle est très dépendante de l'application. Dans certains cas, par exemple le remplacement du Ce dans les pots catalytiques par l'alumine (γ-Al_2O_3) ou une structure de type pérovskite riche en fer ($Pd/Sr_3Fe_{1-x}O_{3-\delta}$), la substitution est possible, mais cela s'accompagne soit d'une perte de performance soit d'une hausse de prix (Omodara et al., 2019). Dans d'autres cas, si la substitution d'un élément n'est pas possible, un changement de technologie peut intervenir, mais ce changement implique souvent un déplacement du problème. En remplaçant les lampes fluorescentes par les LED, on diminue fortement la demande en Y, Eu ou Tb, mais en augmentant celle du Ga et de l'In, le premier étant déjà considéré comme CRM (Pavel et al., 2016). La technologie OLED pourrait résoudre ce problème, à moins que l'In ne devienne lui aussi critique, mais elle n'est pas disponible immédiatement. Dans le cas des aimants permanents, à l'origine d'une grande partie de la demande croissante en REEs, les possibilités de substitutions sont basées sur des changements de technologies, plus ou moins matures. Si des alternatives crédibles et efficaces à l'utilisation d'aimants NdFeB semblent déjà être développées concernant les éoliennes, le constat est plus mitigé pour le secteur de la motorisation électrique (Pavel et al., 2017a; 2017b). Dans ce cas, les options pour se passer totalement des REEs requièrent encore un effort de recherche et développement important et l'accent est principalement mis sur l'optimisation de la quantité d'aimants dans les moteurs, ou de REEs dans les aimants (Pavel et al., 2017b). Enfin, pour d'autres applications des REEs, aucune possibilité de substitution adaptée n'existe (Deady et al., 2017). En effet, les REEs ont joué le rôle de « vitamines de l'industrie moderne » en permettant, par leurs propriétés uniques, une amélioration des performances et une miniaturisation des produits technologiques (Balaram, 2019). Leur substitution est donc particulièrement difficile.

La relocalisation de l'extraction primaire et des traitements métallurgiques des REEs est une autre stratégie proposée. De nombreux efforts ont été déployés pour relancer l'exploration minière en Europe et au Groenland (territoire appartenant au Danemark) (Charles et al., 2022; Machacek & Kalvig, 2017) (*Figure I.20*). De nombreux gisements ont ainsi pu être découverts, comme celui de « Per Geijer » (Kiruna, Suède) en janvier 2023, qui serait le plus gros gisement d'Europe, selon l'annonce du groupe minier LKAB en janvier 2023 (LKAB, 2023). Cela ne signifie pas pour autant une exploitation immédiate,

puisqu'un délai d'au moins 10 à 15 ans est envisagé par le groupe LKAB avant de pouvoir miner. D'autant plus que relancer l'activité minière sur le territoire Européen n'est pas chose facile, comme le montre le rejet du projet de la mine de Kvanefjeld (Groenland) par la population locale (Henriques & Böhm, 2022). Dans le viseur, ce sont les impacts socio-environnementaux potentiels de l'industrie minière qui bloquent.

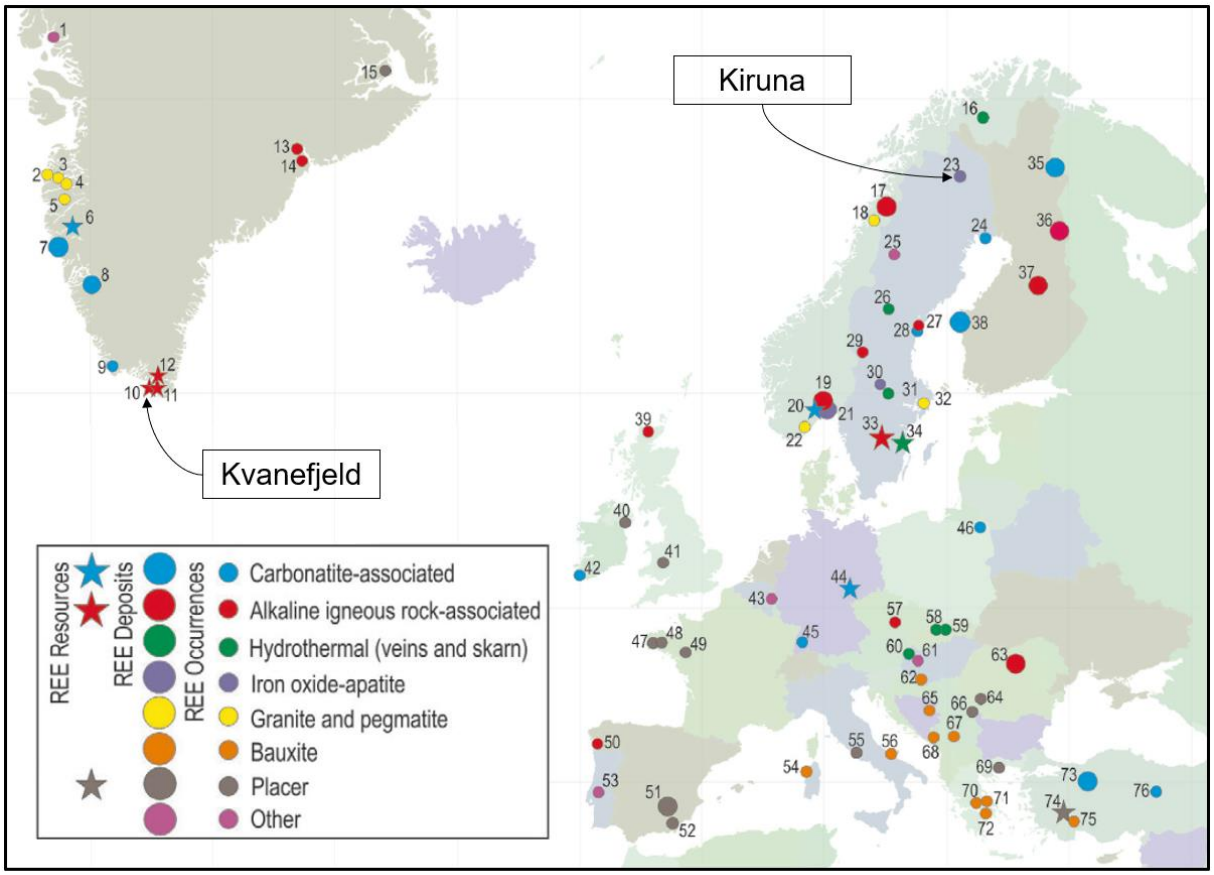


Figure I.20 : Ressources et gisements de REEs en Europe, identifiés par le projet EURARE (Machacek & Kalvig, 2017).

Les fonds marins, dans lesquels se trouvent de grandes quantités de REEs, sont également une des pistes envisagées, mais là encore des blocages socio-environnementaux existent (Hein et al., 2020; Takaya et al., 2018). Certains pays, dont la France, se sont pour l'instant opposés à leur exploitation (Novethic, 2023).

Un des angles du projet EURARE était également d'identifier la faisabilité d'exploiter des sources secondaires de REEs en Europe. En effet, les REEs sont des métaux pour l'instant très peu recyclés dans le monde depuis les objets en fin de vie (<1%) (UNEP, 2011) et l'Europe dépend presque exclusivement de sources extérieures (primaire ou secondaire) (*Figure I.13*) (Beatriz et al., 2018). Or, selon Geng et al. (2023) si l'ensemble des produits contenant des REEs étaient recyclés, ils représenteraient environ la moitié de la demande industrielle mondiale. De nombreux efforts ont été réalisés dans la littérature pour tenter de récupérer des REEs dans les aimants permanents, les déchets électroniques, les

batteries NiMH ou encore les lampes fluorescentes (Belfqueh et al., 2022; Dhawan & Tanvar, 2022; Larsson & Binnemans, 2015; Ramprasad et al., 2022). Bien que des procédés matures et bénéfiques d'un point de vue environnemental soient d'ores et déjà disponibles, il reste tout de même des blocages techniques, sociaux et économiques, notamment concernant la collecte, le démantèlement et le tri de ces objets en fin de vie, qui freine leur exploitation commerciale (Yang et al., 2016). Néanmoins, des projets de valorisation de REEs issus d'aimants permanents commencent à voir le jour, notamment en France, avec des acteurs comme Carester, MagREEsources, Orano et Arelec (Lefebvre, 2022).

Parmi les sources secondaires prospectées des sources de REEs moins conventionnelles issues des résidus miniers et industriels ont été identifiées, parmi lesquels les résidus de bauxite, les phosphogypses, les cendres de combustion du charbon, les eaux usées, les drainages miniers acides, ou d'autres résidus miniers et métallurgiques (Binnemans et al., 2015; Hermassi et al., 2022; Peiravi et al., 2021). Ces matériaux aux teneurs en REEs inférieures à 1%, mais aux volumes importants, constituent un véritable défi à exploiter en raison de leur nature minéralogique complexe, mais également une source non négligeable de REEs locaux et disponibles immédiatement, en parallèle de l'extraction primaire et du recyclage d'objets en fin de vie.

I.3. Les résidus de bauxite

Les résidus de bauxite sont parmi les sources secondaires non conventionnelles de REEs les plus étudiées dans la littérature (environ un tiers des publications récentes identifiées (Couturier et al., 2024)). Il est important de faire un focus sur ces matériaux pour comprendre les opportunités, mais aussi les verrous liés à leur exploitation.

I.3.1. Histoire et définition

L'aluminium (Al), est le métal le plus abondant sur Terre (*Figure I.6*). Il est aujourd'hui omniprésent dans notre quotidien, notamment pour ses propriétés de légèreté, de résistance à la corrosion ou de conductivité électrique et thermique. Pourtant, il n'a été isolé qu'en 1827 par le chimiste allemand Friedrich Wöhler (Runge, 2018). En effet, l'aluminium n'est jamais présent à l'état métallique dans la nature, mais constamment associé à d'autres éléments (Si, K, Na, O, S,…), ce qui a rendu son extraction difficile. Le principal minerai d'Al, est découvert par le français Pierre Berthier en 1821 dans la commune des Baux-de-Provence (France), qui lui donnera le nom de « bauxite ». L'Al s'y trouve sous différentes formes d'oxy-hydroxydes (environ 40-60%) : gibbsite ($Al(OH)_3$), boehmite (γ-AlO(OH)) et diaspore (α-AlO(OH)) (Liu et al., 2009). Néanmoins, la production à grande échelle d'Al ne commence qu'à la fin du XIXe siècle après les

découvertes successives d'un procédé électrochimique de réduction de l'alumine (Al_2O_3) en Al, par l'américain Charles Martin Hall et le français Paul Héroult en 1886 (procédé Hall-Héroult), et d'un procédé d'extraction et de transformation de l'Al contenu dans la bauxite en alumine, par l'Autrichien Karl Josef Bayer en 1888 (procédé Bayer) (Runge, 2018). Ces deux procédés sont encore utilisés actuellement.

Le procédé Bayer consiste à broyer puis digérer le minerai de bauxite dans une solution de soude concentrée (NaOH ou hydroxyde de sodium) sous pression (environ 40 atm) et à une température entre 150-250°C (en fonction de la forme prédominante de l'Al dans le minerai) (*Figure I.21*). Dans ces conditions, seuls les oxy-hydroxydes d'Al présents dans la bauxite sont dissous. Le mélange est ensuite clarifié par décantation afin de séparer la liqueur, chargée en Al (sous forme d'aluminate de sodium) des impuretés solides. La liqueur est alors filtrée puis elle précipite en refroidissant, formant de la gibbsite pure, et une étape de calcination permet d'obtenir l'alumine (Al_2O_3), qui servira à produire l'Al. Les résidus solides subissent, eux, des lavages successifs (en présence de quelques produits chimiques dont des floculants) puis sont épaissis avant d'être rejetés. Une étape préliminaire de désilication est souvent pratiquée pour empêcher la dissolution de trop de silicate dans la liqueur, lorsque la bauxite en contient beaucoup, en formant des composés (contenant Na, Al, Si) insolubles en milieu alcalin, appelés produits de désilication. Les étapes d'évaporation, de lavage ou de caustication (récupération de NaOH par précipitation des carbonates) permettent de réinjecter une partie des produits dans le procédé. Enfin, une étape de filtre-presse est aujourd'hui largement utilisée en fin de procédé pour diminuer le volume de déchets en obtenant des résidus solides et non boueux, en plus de récupérer un peu de NaOH supplémentaire à réinjecter dans le procédé (Borra et al., 2016a; Power et al., 2011; Smith, 2009).

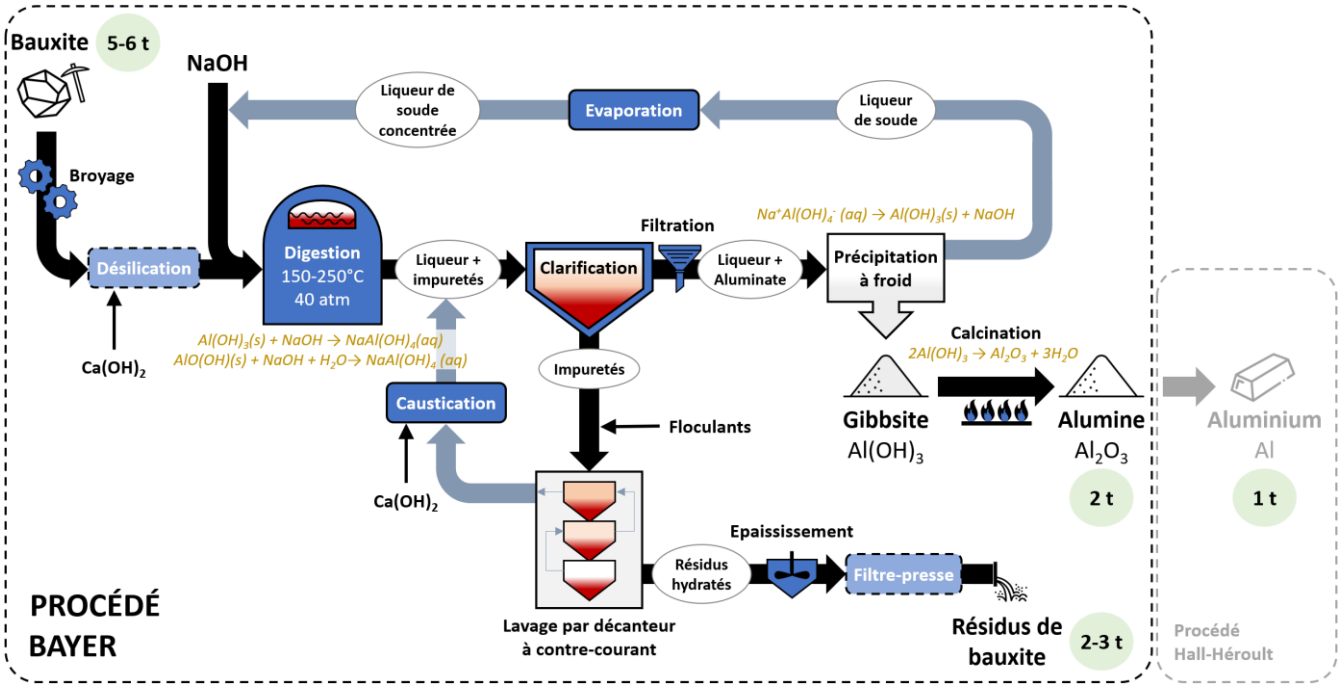


Figure I.21 : Schéma des principales étapes du procédé Bayer (adapté de du Plessis et al. (2021) et Power et al. (2011)).

Les déchets finaux obtenus en sortie du procédé Bayer sont les résidus de bauxite (BRs, de l'anglais « bauxite residues »), également connus sous le nom de « boues rouges » lorsqu'ils sont hydratés, en référence à leur teinte conférée par la présence forte d'oxydes de Fe. On estime que pour 1 t d'Al produit, il a fallu extraire 2 t d'alumine (l'Al, représente environ 50% de la masse de Al_2O_3) par le procédé Bayer, consommer 5 à 6 t de bauxite et générer 2 à 3 t de BRs (Evans, 2016; Power et al., 2011).

I.3.2. Propriétés des résidus de bauxite

Les BRs sont constitués de tous les éléments contenus dans le minerai de bauxite qui n'ont pas été solubilisés et extraits par le procédé Bayer, ainsi que des éléments provenant des intrants du procédé Bayer (principalement du Ca et du Na). Ainsi, les BRs contiennent une majorité de fer (Fe), puis principalement de l'Al résiduel, du titane (Ti), du calcium (Ca), du sodium (Na) et du silicium (Si) dans des concentrations variables en fonction de la teneur initiale dans le minerai et des paramètres du procédé Bayer (Evans, 2016) (*Figure I.22*).

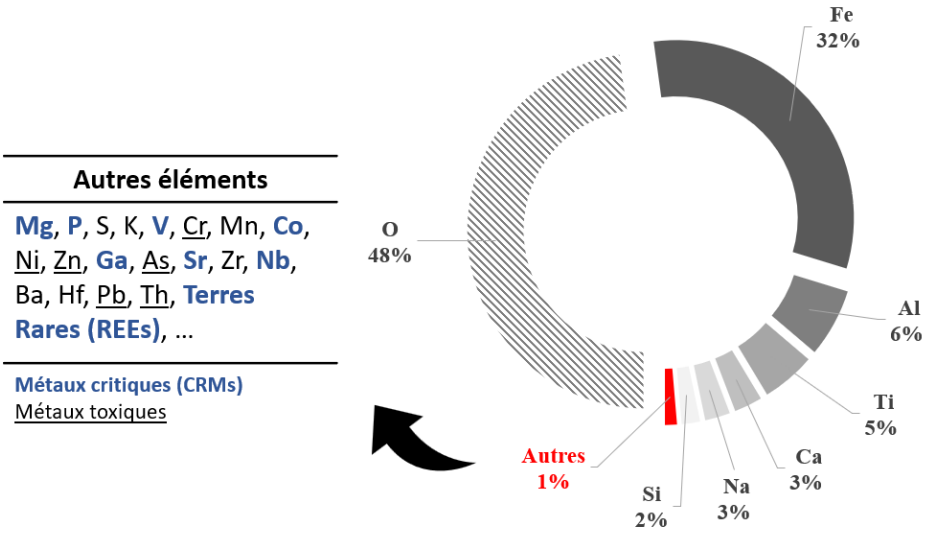


Figure I.22 : Un exemple de composition chimique d'un résidu de bauxite (correspondant à l'échantillon L-BR-Gar-A de cette étude).

Les éléments présents en tant que traces dans les bauxites sont également transférés dans les BRs. On y retrouve donc en faible quantité (<1 wt%) un ensemble d'éléments, dont des REEs. Puisqu'une grande partie de la matrice de départ de la bauxite a été extraite, ces REEs se retrouvent concentrés (par un facteur 2 à 3) dans les BRs, avec des teneurs pouvant dépasser les 1000 mg/kg (ou ppm), soit 0,1 wt% (Deady et al., 2014; Qu & Lian, 2013; Radusinović & Papadopoulos, 2021; Rayzman, 1998). Ces concentrations en REEs, bien que relativement faibles, se rapprochent de celles des gisements primaires d'argiles ioniques, justifiant le potentiel des BRs en tant que sources secondaires de REEs.

Au cours du procédé Bayer, la bauxite subit de nombreuses transformations qui donnent aux BRs leurs propriétés physico-chimiques.
La granulométrie des BRs est très fine avec en moyenne des grains de 10 µm de diamètre (et toujours <200 µm) en raison de l'étape de broyage intensive lors du procédé Bayer, permettant une maximisation de la surface de contact avec la soude (Evans, 2016; Gräfe et al., 2011; Lallemand, 2023).
Le contact avec la soude concentrée rend les BRs hautement salins et alcalins, avec des pH entre 10 et 13 en sortie de procédé malgré les différentes étapes de lavage et filtration. Cette alcalinité est la principale cause de la classification des BRs comme substance dangereuse, et la combinaison avec une forte salinité du milieu restreint la présence de micro-organismes (bactéries, champignons) à quelques espèces tolérantes et empêche tout développement de plantes (Di Carlo et al., 2019; Gräfe et al., 2011; Macías-Pérez et al., 2022).
Lors de la digestion, en plus de la solubilisation de l'Al, des transformations minérales ont lieu sous l'effet de la température et de la pression. Les minéraux les moins stables se dissolvent et reprécipitent tandis que d'autres subissent des réactions de déshydratation. Si la minéralogie des BRs reste en grande partie similaire à celle des bauxites dont elles sont issues, à savoir une majorité d'oxydes, hydroxydes et de carbonates, des changements peuvent donc avoir lieu, notamment au niveau microscopique (Power et al., 2011; Vind et al., 2018).

Ces propriétés sont cependant variables en fonction de différents paramètres, et en premier lieu, l'origine géologique du minerai de bauxite. Deux types de minerais de bauxite sont essentiellement utilisés comme intrants dans le procédé Bayer : les bauxites karstiques et latéritiques. Si les premières ont été initialement exploitées dans le monde, les bauxites latéritiques constituent aujourd'hui 90% des réserves exploitables et se trouvent essentiellement en zones tropicales, notamment en Guinée, au Vietnam et en Australie (Freyssinet et al., 2005; Liu et al., 2009; U.S. Geological Survey, 2023) (*Figure I.23*).
Ces deux types de bauxite sont issus des mêmes processus géologiques (érosion sous climat tropical, transport, dépôt, sédimentation), conduisant à la formation d'un minerai riche en Al. Leur distinction repose sur la lithologie du substrat : les bauxites karstiques recouvrent des roches carbonatées, quand les latéritiques recouvrent des roches aluminosilicatées. Cependant, des nuances mériteraient d'être apportées à cette classification en fonction d'autres paramètres géologiques (nature de la roche mère, morphologie du substrat, successions de phases climatiques, etc.) (Bardossy, 1982; Freyssinet et al., 2005).
Cette distinction d'origine, mais aussi la mise en œuvre du procédé Bayer ou encore les conditions et la durée de stockage des BRs peuvent également influencer sur les propriétés des BRs.

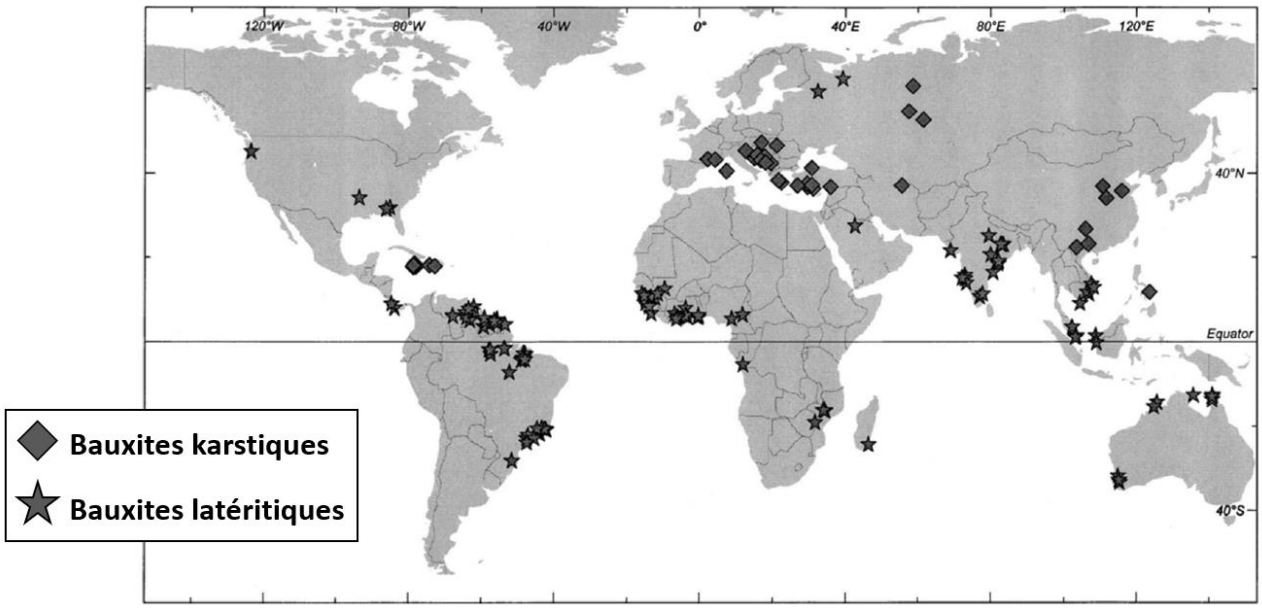


Figure I.23 : Répartition mondiale des dépôts de bauxite karstique et latéritique (Meyer, 2004).

I.3.3. Quantité générée et gestion des déchets

La génération des BRs est intrinsèquement liée à celle de la production mondiale d'Al. Or, celle-ci s'est constamment intensifiée depuis la découverte du procédé Bayer. De 6800 t en 1900, elle a atteint environ 1 Mt en 1940, puis 13 Mt en 1974 et enfin plus de 68 Mt en 2022 (International Aluminium Institute, 2023; Power et al., 2011). En conséquence, la génération de BR n'a fait que s'accentuer. En 1988, 100 ans après sa création, le procédé Bayer avait déjà généré environ 1 milliard de tonnes de BRs sur Terre. En 2022, 34 ans plus tard, c'est plus de 4 milliards de tonnes de BRs qui ont été accumulées sur Terre (*Figure I.24*).

Ces quantités énormes de résidus générés soulèvent alors la question de leur gestion. Avant 1980, les résidus étaient essentiellement pompés et éliminés sous forme de boue (18-30% de matière solide) puis entreposés dans des bassins de rétention, naturels ou artificiels, près des sites de production d'alumine (Evans, 2016; Power et al., 2011). Cette technique de lagunage a l'avantage d'être la plus simple et la moins coûteuse des techniques de gestion des déchets sur terre, mais a également de sérieux inconvénients. Une grande partie du résidu est composée de liqueur caustique, contenant encore une certaine teneur en Al et de grandes quantités de soude qui sont perdues par l'industriel. De plus, une surface très importante est nécessaire pour contenir ces résidus générés avec une forte teneur liquide, ainsi que la mise en place de sous-couches étanches (argiles, plastiques, géomembranes imperméables) pour éviter l'infiltration du résidu très alcalin dans les sols et les eaux souterraines (Evans, 2016; Power et al., 2011). Le stockage par lagunage reste soumis à de forts risques de fuites, de débordements et de ruptures de

barrages pouvant poser des problèmes, notamment à long terme. Ce fut le cas lors de la catastrophe de Ajka en Hongrie en 2010, où 700 000 m^3 de BRs ont été déversés inondant 40 km^2 de terres agricoles et tuant 10 personnes (Gelencsér et al., 2011).

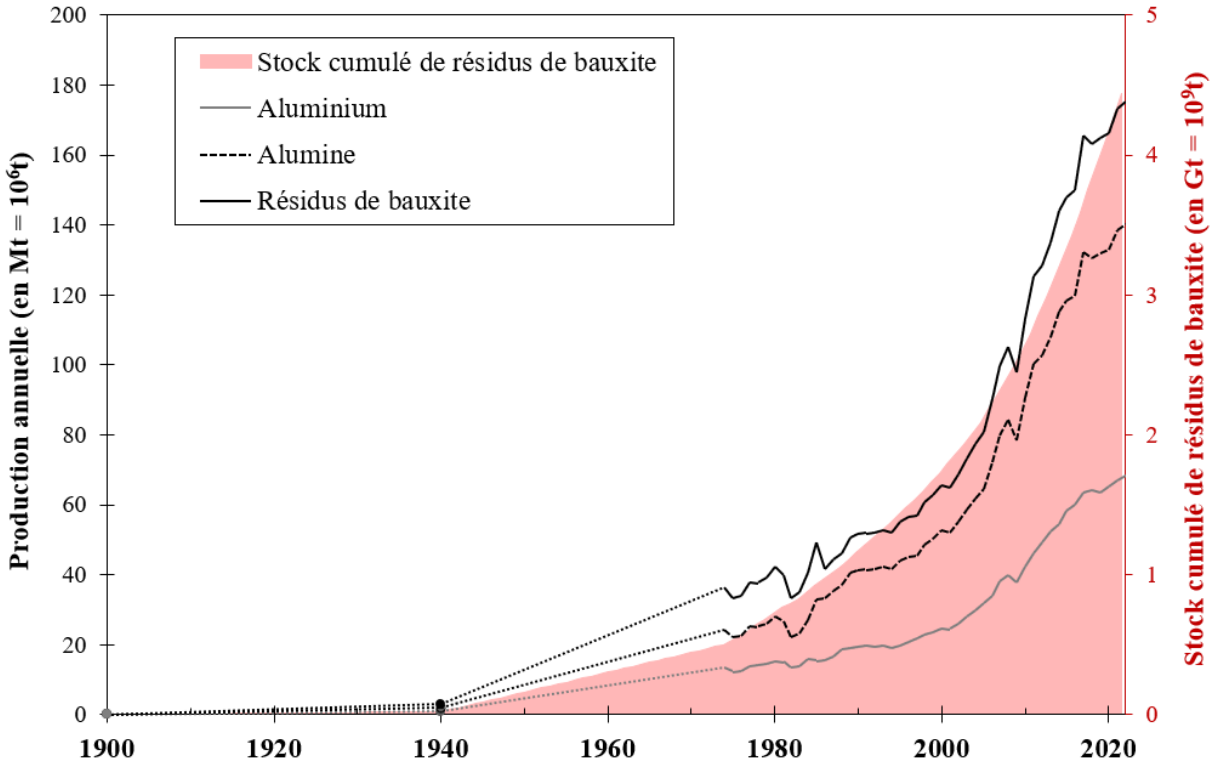


Figure I.24 : Production annuelle mondiale d'aluminium, d'alumine (Al_2O_3) et estimation annuelle et cumulée de la production de résidus de bauxite sur Terre depuis 1900. L'estimation a été faite en appliquant un ratio de 1,5 à la production d'alumine jusqu'en 1974 et un ratio de 1,25 entre 1975 et 2022 en faisant l'hypothèse d'une amélioration du procédé Bayer au fil du temps (utilisation de filtre-presse) et en s'appuyant sur les estimations de Evans (2016). Les données proviennent de International Aluminium Institute (2023) et Power et al. (2011).

Dans certains cas (environ 30% avant 1980), comme au Japon ou en France et souvent par manque de place disponible, les rejets de BRs se faisaient directement à la mer, voire dans les rivières (usine Gramercy, aux États-Unis), éludant ainsi la question de la gestion des déchets sur terre (Power et al., 2011). Néanmoins, face aux effets inconnus de ces rejets sur l'écosystème marin et la pression grandissante des pouvoirs publics et des populations, ces pratiques ont fortement été réduites.
Dans de très rares cas, les BRs ont pu être utilisés pour combler des mines ou des carrières épuisées (Evans, 2016).

À partir des années 1980, les problématiques environnementales ont progressivement été mieux prises en compte. Les recherches ont conduit à l'épaississement progressif des BRs en sortie d'usine. La technique dite du « dry stacking » consiste à épaissir le résidu

jusqu'à environ 50% de matière solide pour que ce dernier puisse être encore pompé, puis à le déposer en couche légèrement inclinée. Une fois la boue égouttée et séchée à l'air, la couche peut être recouverte par une nouvelle et ainsi de suite. Plus récemment, la technique dite du « dry cake disposal » consiste à retirer le plus de liqueur possible du résidu en sortie d'usine, en utilisant des filtres sous pression aussi appelés « filtres-presses » (environ 6 bars). Dans ce cas, les résidus peuvent atteindre des teneurs en matière solide de plus de 75% et doivent par contre être transportés par convoyeur ou camion sur le site de stockage afin d'y être stockés (Power et al., 2011). Ces pratiques ont l'avantage de maximiser la récupération de la liqueur pour la réinjecter dans le procédé Bayer et de minimiser l'espace requis en surface ainsi que le risque d'effondrement des dispositifs ou de fuites dans l'environnement. Néanmoins, des inconvénients comme l'investissement nécessaire pour modifier le procédé Bayer, la réalisation difficile dans les zones à forte pluviométrie ou encore la génération de poussières (dont l'atténuation nécessite un arrosage régulier du site) restent problématiques (Power et al., 2011). De plus, si l'alcalinité des BRs a été réduite par le retrait d'une grande partie de la liqueur, ces déchets restent fortement alcalins (dû au pouvoir tampon de l'équilibre carbonate/bicarbonate vers pH = 10) et quasiment stériles tant que des traitements de neutralisation n'ont pas été effectués.

I.3.4. Remédiation et valorisation des résidus de bauxite

Face aux problématiques de gestion de déchets que posent les BRs à long terme, une première approche consiste à viser une remédiation des sites de stockage. Si l'objectif n'est pas forcément de restaurer entièrement ces sites comme avant leur exploitation industrielle en retirant totalement les substances toxiques, il s'agit à minima de permettre une végétalisation (naturelle ou artificielle) du site. Ceci afin de maintenir l'intégrité structurelle du site de stockage, d'améliorer l'aspect visuel et d'initier un nouvel écosystème pour la flore et la faune locale (Di Carlo et al., 2019).

Dans cet objectif, deux stratégies sont souvent employées : couvrir le site d'une couche de sol (ou autres matériaux semblables) pour fournir un milieu de croissance aux plantes, ou bien modifier les propriétés des BRs (notamment par une neutralisation) jusqu'à recréer un sol apte à l'implantation naturelle ou artificielle de végétaux sur site. Si la première méthode a largement été utilisée industriellement, de nombreuses études scientifiques portent sur la modification physico-chimique des BRs.

Plusieurs méthodes de neutralisation des BRs avant leur dépôt ont été testées dans le monde : le lavage à l'eau de mer, l'injection de CO_2 ou encore l'ajout d'acides minéraux ont permis de faire baisser le pH des BRs (Hanahan et al., 2004; Power et al., 2011; Rivera et al., 2019). D'autres études se concentrent sur l'amendement *in situ* de boue d'épuration, de déchets verts, de terre végétale, de compost, d'engrais ou encore de gypse (Fourrier et al., 2020; Santini & Fey, 2018). Plusieurs cas d'études, en Irlande ou en Jamaïque ont

montré que l'amendement de gypse, couplé avec d'autres amendements organiques et un ensemencement, ont permis une végétalisation rapide (5 ans en Jamaïque) et massive du site de stockage (Courtney et al., 2009; Evans, 2016).
Le principal inconvénient de cette stratégie est la mauvaise connaissance des risques potentiels à long terme de ces sites de stockage (infiltration et contamination des nappes phréatiques par exemple).

Une deuxième stratégie de gestion à long terme des BRs consiste à réutiliser cette matière dans diverses applications, pour tirer bénéfice du déchet en plus de le gérer. En effet, l'émergence des filtres-presses en sortie de procédé Bayer a permis d'obtenir des matériaux aux propriétés contrôlées, caractérisés, et parfois déposés comme un produit commercial, comme dans le cas de la bauxaline®, provenant de l'usine de Gardanne (France). Cela permet d'envisager de nombreuses applications bien que selon les cas, des traitements ou transformations préliminaires sont nécessaires.
Les BRs peuvent par exemple être utilisés dans l'industrie de la construction comme additif dans la fabrication du ciment, du béton, d'agrégats (pour la construction de routes par exemple), de briques ou de géopolymères (Klauber et al., 2011; Paramguru et al., 2004). Les BRs peuvent également rentrer comme charge ou pigment en faibles volumes, dans la composition de nombreux matériaux (céramiques, plastiques, caoutchouc, etc.). La capacité de sorption des BRs leur permet d'être envisagés dans le traitement de l'eau, et des sols pollués en métaux et métalloïdes, leur forte alcalinité peut être utilisée pour neutraliser des rejets miniers (AMD) ou des sols acides, et leur affinité avec les phosphates permet d'envisager des applications en agronomie (limitation de l'eutrophisation par rétention du phosphate, stock de phosphate pour la croissance des plantes) (Klauber et al., 2011). Des tentatives d'utilisation des BRs dans le traitement du SO_2, le stockage de CO_2, en chimie catalytique (grâce à leur teneur en Fe_2O_3 et TiO_2) ont également été réalisées avec plus ou moins de succès.
Si de nombreuses possibilités sont déjà identifiées, seuls 2 à 3% de la quantité de BRs générée est réutilisée de façon productive selon Evans (2016). Ceci est principalement dû à des freins législatifs (l'utilisation d'un déchet est parfois restreinte selon les pays), de performance, de volume, de coût et de risques (techniques et perçus). Sur ce dernier aspect, l'alcalinité, la présence de métaux lourds, mais surtout la classification des BRs comme « matériaux naturellement radioactifs » (NORM) cristallise souvent des blocages (Klauber et al., 2011; Somlai et al., 2008).

Une dernière stratégie consiste à valoriser les BRs comme matière secondaire pour la production de certains éléments. Parmi la totalité des brevets identifiés par Klauber et al. (2011), une grande majorité concerne la récupération des éléments majeurs (Fe, Al, Ti, Na) et en premier lieu le Fe, ce qui semble indispensable dans un objectif de réduction du volume des déchets générés.
En effet, depuis les années 1950 de nombreuses études ont proposé des procédés basés principalement sur la séparation magnétique, par traitements pyrométallurgiques ou encore hydrométallurgiques (Erçağ & Apak, 1997; Liu & Naidu, 2014; Liu & Li, 2015;

Paramguru et al., 2004; Piga et al., 1993). Ces procédés ne sont pourtant pas appliqués industriellement, notamment pour des questions de rentabilité. Selon Klauber et al. (2011) il est en effet difficile d'imaginer que la production de Fe à partir des BRs soit rentable vis-à-vis de la production primaire issue de minerai de Fe de haute qualité (>60% en Fe et très peu d'impuretés) (Park et al., 2021). De plus, la variation des propriétés des BRs peut également être un frein aux développements de procédés universels.
Une piste pour rendre viables ces procédés de récupération des métaux est donc de s'intéresser aux éléments mineurs, à plus forte valeur, présents dans les BRs et principalement aux REEs (Klauber et al., 2011; Liu & Naidu, 2014). Mais puisque la récupération seule des éléments mineurs n'aurait aucun impact sur le volume de ces résidus, et même générerait de nouveaux déchets potentiellement plus difficiles à traiter (concentration en éléments toxiques et radioactifs) ou à valoriser, c'est bien des approches globales de type « zéro-déchets » qu'il est nécessaire d'envisager (Klauber et al., 2011; Liu & Naidu, 2014). Ces approches doivent aussi bien couvrir des aspects techniques, que des analyses coûts/bénéfices (économique, social et environnemental) en s'adaptant aux spécificités de la ressource considérée et en considérant tous types de valorisation (Binnemans et al., 2015; Klauber et al., 2011; Liu & Naidu, 2014; Ujaczki et al., 2018). Ces démarches commencent à se multiplier depuis les années 2010 (Balomenos et al., 2017; Boudreault et al., 2013; Hammond et al., 2013)

I.3.5. La récupération des REEs dans les résidus de bauxite

La recherche de procédés pour la récupération des REEs dans les BRs a débuté dès la fin du XXe siècle, en utilisant essentiellement des procédés basés sur l'hydrométallurgie (Ochsenkiihn-Petropulu et al., 1996; Smirnov & Molchanova, 1997). L'hydrométallurgie est une technique d'extraction des métaux reposant sur une étape de lixiviation, c'est-à-dire la mise en solution partielle ou complète du matériau pour obtenir des métaux sous forme ionique (en voies acide ou basique), puis diverses étapes permettant de séparer les métaux des impuretés (extraction liquide-liquide, résines échangeuses d'ions, précipitation, adsorption). Les métaux sont ensuite récupérés soit sous forme d'oxydes, après précipitation et une étape de calcination supplémentaire, soit sous forme métallique par traitement électrochimique (Jyothi et al., 2020). Des étapes de prétraitement peuvent également avoir lieu (grillage, séparation magnétique, broyage, activation mécanique, tamisage, etc.) pour rendre la lixiviation plus facile, ou concentrer les métaux visés dans une fraction riche (Chagnes, 2022).

Concrètement, les BRs subissent une étape de lixiviation directe par divers acides minéraux : HCl (Boudreault et al., 2013; Ujaczki et al., 2017; Zhou et al., 2008), HNO_3 (Ochsenkiihn-Petropulu et al., 1996; Ochsenkühn-Petropoulou et al., 2002), ou H_2SO_4 (Abhilash et al., 2014; Anawati & Azimi, 2019; Rivera et al., 2019; Smirnov & Molchanova,

1997; Wang et al., 2013). L'extraction liquide-liquide est souvent la méthode de séparation la plus utilisée avec une variété de molécules testées (DEHPA, D2EHPA, Cyanex 301, Cyanex 272) (Abhilash et al., 2014; Ochsenkühn-Petropoulou et al., 2002; W. Wang et al., 2013) bien que des séparations par échange d'ions (résines) et adsorption (charbon actif modifié) aient été envisagées (Smirnov & Molchanova, 1997; Zhou et al., 2008).
D'autres procédés, plus atypiques, sont aussi proposés comme l'injection du gaz SO_2 dans le BR en présence d'eau pour récupérer sélectivement les REEs du Fe (Fulford et al., 1989), la lixiviation du Sc en milieu alcalin par carbonisation (Boyarintsev et al., 2022; Yatsenko & Pyagai, 2010), ou encore la récupération préliminaire du Fe et/ou de l'Al par procédés pyrométallurgiques (fusion alcaline, fonte en présence graphite) avant lixiviation des scories afin de récupérer les REEs (Borra et al., 2016b, 2017).
La plupart des publications identifiées se concentrent sur la récupération du Sc et non pas toutes les REEs, en raison de sa valeur économique importante, estimée à plus de 75% de l'ensemble des REEs dans les BRs (Binnemans et al., 2015; Institute for Rare Earths and Metals, 2019). Cependant, compte tenu de la criticité des REEs en Europe, leurs prix peuvent être volatils (Chen & Zheng, 2019; Lefebvre, 2022) et l'arrivée de nouvelles sources pourraient les faire chuter (Klauber et al., 2011). Puisque la recherche de sources secondaires de REEs se fait sur ces critères de criticité, il est essentiel d'étudier l'ensemble des REEs.
L'étape de lixiviation est cruciale et le choix de l'acide le plus efficace est souvent déterminé par la nature minéralogique des BRs, qui varient selon les minerais de bauxite (Binnemans et al., 2015). Les paramètres de lixiviation sont variables (concentration d'acide, temps, température, etc.) et dépendent surtout de la volonté de réaliser une lixiviation sélective ou de maximiser la récupération des REEs. Par exemple, le procédé de lixiviation proposé par Ochsenkiihn-Petropulu et al. (1996) est basé sur l'acide HNO_3 (0,5 M) à 25°C pendant 24 h (ratio L/S = 50) afin de lixivier environ 30% des LREEs (La, Ce, Pr), 50% des MREEs (Nd, Sm, Eu, Gd), 70% des HREEs (Dy, Er, Yb) et > 80% de Y et de Sc, de façon relativement sélective du Fe (3%) à partir d'un BR d'origine grecque. À noter que la récupération préférentielle des HREEs, également visible à l'échelle pilote du procédé (Ochsenkühn-Petropoulou et al., 2002), est attribuée à la diminution du rayon ionique des REEs. Par ailleurs, l'utilisation du HCl, dans les mêmes conditions, entraîne une augmentation de la dissolution du Fe (11%) et donc une forte baisse de la sélectivité, ce qui semble être régulièrement observé, notamment lorsque la concentration en HCl est élevée (Borra et al., 2015; Ujaczki et al., 2017; Zhou et al., 2008). Dans la publication de Borra et al. (2015), une augmentation de la concentration en HCl de 0,5M à 6M, et donc une diminution du pH, fait passer la lixiviation des REEs d'environ 50% à 80%, mais celle du Fe de moins de 4% à plus de 60%.

Deux critères semblent déterminants dans les récentes évolutions des procédés de récupération des REEs dans les BRs : la recherche de la sélectivité, notamment par rapport au Fe et la recherche de conditions expérimentales (solvant, température, pH) moins nocives pour l'environnement. En effet, en raison de la nature très alcaline des BRs, une dissolution totale nécessite une grande consommation d'acide, générant des déchets

difficiles à traiter et des contraintes expérimentales (toxicité, corrosion, chauffage nécessaire). De plus, la solution obtenue est alors très concentrée en éléments majeurs (de l'ordre du g/L) et faiblement en REEs (de l'ordre du mg/L), ce qui complique d'autant plus les étapes de séparation.

Certaines études se sont ainsi orientées vers l'utilisation d'acides organiques de faibles poids moléculaires (Bogomazov & Senyuta, 2012; Borra et al., 2015). Il est notamment possible d'atteindre une récupération des REEs comparable aux acides inorganiques (>50% de Sc, 70% de Y, 30% de Ce) en présence de 0,5 M d'acide citrique (1 h, ratio L/S = 50) à 90°C, le tout avec un pH > 2 (Borra et al., 2015). Si la récupération des REEs est plus faible à 25°C, celle du Fe l'est encore moins (<2%), améliorant la sélectivité, même après 24h de lixiviation. La capacité des acides organiques à lixivier de manière sélective les REEs présents dans les BRs, à un pH modéré (>2) et à basse température (25°C), a été étudié en détail par Lallemand et al. (2023; 2022). Ce sont les propriétés de chélation de ces ligands (par complexolyse) qui permettent une mise en solution des REEs à un pH plus élevé que les acides inorganiques. L'acide citrique a été identifié comme étant le meilleur parmi une dizaine d'acides organiques et acides aminés, pour une récupération moyenne des REEs (40% des LREEs,10-15% des HREEs, acide à 0,1 M, 2x48h, 25°C, L/S=50), mais avec une grande sélectivité par rapport au Fe (<1%) et un pH élevé (jusqu'à 5). À noter que le taux de récupération faible des REEs ici est à nuancer puisque des résultats similaires ont été obtenus avec HNO_3 à un pH <2. La prédominance de la récupération des LREEs sur les HREEs est ici attribuée à une différence de spéciation dans ce BR d'origine latéritique.
Si le coût d'utilisation des acides organiques semble plus élevé que les systèmes classiques d'après Balomenos et al. (2023), l'intérêt de les étudier est peut-être de se tourner vers des systèmes biotechnologiques ou inspirés du vivant (biolixiviation, bioaccumulation, biosorption, bio-précipitation) (Panda et al., 2021). Notamment, certains champignons sont capables en quelques jours d'excréter *in operando* un mélange de divers acides organiques (citrique, gluconique, oxalique, acétique, lactique, malique, formique, etc.) permettant la dissolution d'une certaine quantité de REEs (jusqu'à plus de 50%) à un coût relativement peu cher (Kiskira et al., 2023; Qu et al., 2015; Qu & Lian, 2013).

Avec l'avancée des connaissances en chimie, de nouvelles approches voient le jour, afin d'optimiser la sélectivité notamment. Les solvants ioniques, liquides ioniques et solvants eutectiques profonds, ont la particularité d'avoir des propriétés ajustables (viscosité, densité, hydrophilie et solubilité) selon leur composition. Cette modularité est un atout très intéressant pour des applications de lixiviation sélective et d'extraction liquide-liquide, par conséquent, ils sont de plus en plus utilisés pour la récupération des REEs (Arrachart et al., 2021). Leur utilisation a fait naître de nouvelles branches de la chimie : la « ionométallurgie » ou « solvométallurgie » (Abbott et al., 2011; Binnemans & Jones, 2017)
Quelques liquides ioniques ont ainsi été testés comme solvant de lixiviation des BRs dans la littérature (Bonomi et al., 2018; Davris et al., 2016a, 2016b). La récupération de 65 à

85% des REEs (sauf le Sc à 45%) a pu être atteinte avec une sélectivité forte par rapport au Fe (<3%) et très forte par rapport au Ti et Si, à l'aide du liquide ionique [Hbet][NTf_2] (24h, 150°C, L/S = 20, ajout de 40% H_2O) (Davris et al., 2016a). Un schéma de procédé a été proposé ainsi qu'une démonstration à l'échelle pilote, permettant la récupération des REEs dans une solution d'HCl (stripping) et la régénération du liquide ionique (Davris et al., 2018).
Jusqu'à présent, aucune tentative de lixiviation des BRs n'a cependant été réalisée à l'aide de solvants eutectiques profonds.

I.4. Les solvants eutectiques profonds (DESs)

I.4.1. Définition

Les solvants eutectiques profonds (DESs) peuvent être définis de façon générale comme un mélange de deux ou plusieurs composés purs pour lesquels la température du point eutectique (minimum de la température de fusion) est inférieure à celle d'un mélange idéal ($\Delta T > 0$) (*Figure I.25*) (Martins et al., 2019). Cet abaissement non idéal de la température est communément attribué aux interactions entre les composants sous la forme de liaisons hydrogène, bien que ces interactions soient en fait assez complexes (neutre, ionique, doublement ionique) et seulement partiellement comprises (Hansen et al., 2021).

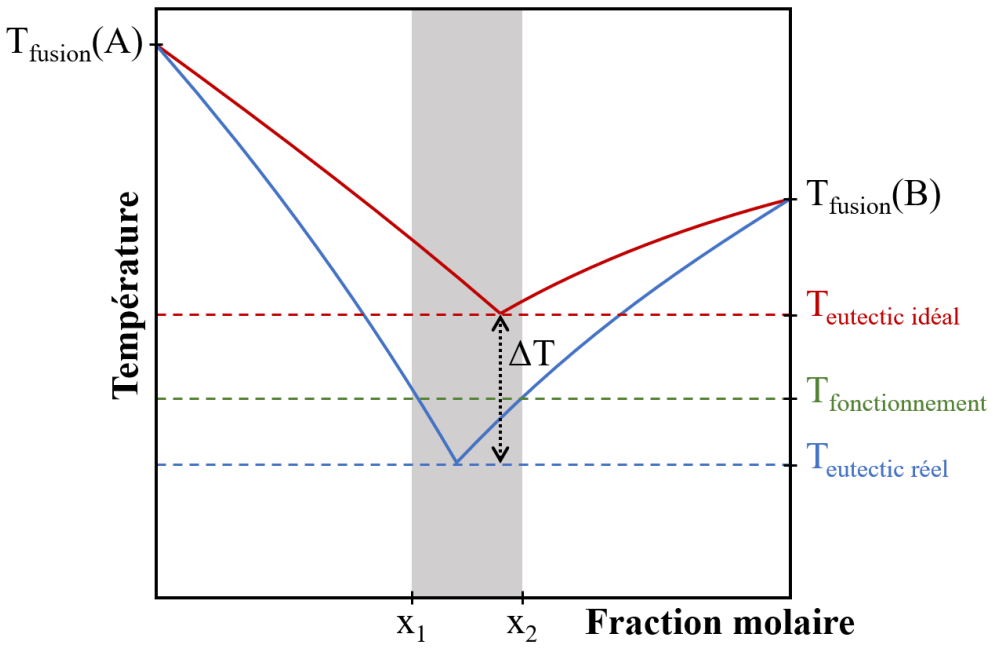


Figure I.25 : Représentation du diagramme de phase (solide-liquide) d'un solvant eutectique profond. En rouge, le comportement idéal de mélange et en bleu le comportement réel (adapté de Martins et al. (2019)).

Généralement, un DES est donc un mélange formé par un composé donneur de liaison hydrogène (HBD) et un composé accepteur de liaisons hydrogène (HBA), qui peuvent être solides séparément. L'abaissement de la température de fusion de ce mélange est tel qu'il devient liquide pour une température de fonctionnement donnée (généralement proche la température ambiante) dans une certaine gamme de composition (entre x_1 et x_2), et donc peut être envisagé comme solvant pour diverses applications (Smith et al., 2014).
Depuis la découverte de ce comportement atypique par Abbott et al. (2003), il a progressivement été identifié chez de nombreux mélanges, qui peuvent aujourd'hui être catégorisés en 5 familles (Abbott et al., 2007; Abranches et al., 2019) :

- Type 1 : mélange $\mathbf{Cat^+X^-}$ **+ Y** avec **Y** un chlorure de métal (Zn, Sn, Fe, Al, Ga)
- Type 2 : mélange $\mathbf{Cat^+X^-}$ **+ Y** avec **Y** un chlorure de métal hydraté (Cr, Co, Cu, Ni, Fe)
- Type 3 : mélange $\mathbf{Cat^+X^-}$ **+ Y** avec **Y** une molécule organique donneuse de liaison hydrogène (amides, acides carboxyliques, alcools et glycols)

Dans ces 3 premiers cas $\mathbf{Cat^+}$ est un cation quaternaire d'ammonium, de phosphonium ou de sulfonium qui forme un sel avec une base de Lewis $\mathbf{X^-}$, généralement un anion halogénure (Cl^-, F^-, Br^-, I^-).

- Type 4 : mélange entre un chlorure de métal hydraté (Al, Zn) et une molécule organique donneuse de liaison hydrogène
- Type 5 : mélange non ionique composé de deux molécules organiques, l'une accepteuse et l'autre donneuse de liaison hydrogène.

Ces solvants partagent généralement certains atouts des liquides ioniques : leur état liquide à basse température, leur potentiel en matière de conductivité (bien que largement moins performant pour les DESs), leur non-volatilité liée à une viscosité généralement élevée, leur non-inflammabilité, leurs propriétés modulables et leur classification comme « solvant verts » (Smith et al., 2014). Les DESs ont cependant l'avantage de pouvoir être formulés à partir de produits naturels, peu coûteux, biodégradables, biocompatibles ou encore non toxiques, ce qui leur a conféré un attrait particulier ces dernières années (Paiva et al., 2014).

Les DESs de types 3 sont de loin les plus utilisés dans la littérature (Hansen et al., 2021), notamment ceux à base de chlorure de choline ($(CH_3)_3NCH_2CH_2OH^+Cl^-$ ou $C_5H_{14}ClNO$, abrégé ChCl), jouant le rôle du HBA, parce qu'il est produit en grandes quantités (additif de l'alimentation animale), bon marché, faiblement toxique et biodégradable.
Ce sel est également très hygroscopique. Il rend les DESs ainsi formés solubles dans l'eau et la présence d'eau dans ces DESs inévitable (Paiva et al., 2018). Cela a nécessairement une influence sur les liaisons hydrogènes et donc les propriétés du solvant, bien que la structure caractéristique de ces DESs supporte une part importante d'eau (jusqu'à 30% en masse) (Hammond et al., 2017; Meng et al., 2016; Moufawad & Gomes, 2021; Roldán-Ruiz et al., 2019).

Cette solubilité dans l'eau empêche leur utilisation pour l'extraction liquide-liquide classique, mais les récentes découvertes de DESs hydrophobes de type 5, permet d'envisager ce genre d'application (Schaeffer et al., 2018, 2020)

I.4.2. Dissolution des REEs dans les DESs

Le caractère acide de certains DESs, dont le rôle de HBD est tenu par un acide carboxylique, a été exploré pour des applications en métallurgie (lixiviation, extraction liquide-liquide, électrodéposition) (Qin et al., 2020). En effet, la capacité de ce type de DESs à solubiliser des oxydes métalliques a été l'une des premières propriétés étudiées (Abbott et al., 2004, 2006). Depuis, cette capacité a été confirmée et certaines publications récentes se sont intéressées aux interactions entre les REEs et ces DESs (*Tableau I.3*).

Un premier type d'études concerne la dissolution de phases pures de REEs (oxydes, chlorures, carbonates) dans les DESs.
Parmi les nombreux mélanges DESs testés, la solubilité des phases de REEs est très variable, elle dépend du DES utilisé, mais aussi de la nature des REEs. Par exemple, le CeO_2 semble insoluble dans les DESs, sans doute lié à sa valence particulière (Chen et al., 2019; Söldner et al., 2019; Yan et al., 2021). Plusieurs indices montrent également que les oxydes de HREEs (Tb, Dy, Lu) ne sont pas solubles dans les DESs (Söldner & König, 2020; Yan et al., 2021), excepté pour l'Y (Pateli et al., 2020a). Yan et al. (2021) attribuent ce phénomène à la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases). Les HREEs ont un rayon ionique plus petit que les LREEs, faisant de leur cation trivalent des acides de Lewis plus forts. Par conséquent, ils forment des liaisons plus solides avec O^{2-} (base forte), lorsqu'ils sont sous forme d'oxyde, que les LREEs. Pourtant, la solubilité des oxydes de LREEs n'est pas forcément corrélée avec leur rayon ionique (Chen et al., 2019; Söldner & König, 2020). De plus, Amphlett et al. (2022) observent également une insolubilité des HREEs (Dy, Er, Yb) sous forme de chlorure dans le cas des DESs à base d'acide organique.

Si la solubilité des REEs dans les DESs est encore mal comprise, les différences de solubilité dans certains systèmes permettent d'envisager des lixiviations sélectives intra-REEs.
Des preuves de concepts ont d'abord été réalisées sur des mélanges de phases synthétiques de REEs (oxydes et carbonates). Dans la publication de Chen et al. (2019), des paires d'oxydes de REEs (La/Ce, Y/Eu et Sm/Eu) ont subi une lixiviation (60°C, 6h, L/S = 40) dans un DES à base d'éthylène glycol et d'acide maléique (DES de type 5), suivie d'une séparation par centrifugation. Ce protocole a permis la séparation très efficace du couple La/Ce, et un enrichissement respectivement de l'Y et du Sm dans les phases solides permettant d'obtenir des composés pratiquement purs (>99,9%). Le DES a ensuite été régénéré par ajout d'acide oxalique, faisant précipiter les REEs solubilisés. Une expérience similaire a permis efficacement des oxydes La/Dy et La/Eu à l'aide d'un DES à base de chlorhydrate de guanidine et d'acide lactique (type 3) (Yan et al., 2021). Enfin, la

distribution des REEs a été étudiée après une mise en contact d'un mix de cinq REEs dans divers DESs à base de ChCl et d'acide organique afin d'identifier d'éventuelles sélectivités intra-REEs (Entezari-Zarandi & Larachi, 2019; Söldner & König, 2020).

Tableau I.3 : Synthèse bibliographique de la dissolution des REEs dans les DESs (ChCl = chlorure de choline, DMU = diméthylurée, EG = éthylène glycol, MaloA = acide malonique, Guc = chlorhydrate de guanidine, LA = acide lactique, LAA = acide lactique anhydre, Ur = urée, LevA = acide lévulinique).

DES principal (HBA:HBD)	Type de matrice	Spéciation des REEs	REEs étudiés	Source
ChCl/DMU : acide organique	Phase pure	Oxyde	La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy	(Söldner & König, 2020)
EG:MaloA (4:1)	Phase pure	Oxyde	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y	(Chen et al., 2019)
Guc:LA (1:2)	Phase pure	Oxyde	Nd	(Liu et al., 2020)
Guc:LA (1:2)	Phase pure	Oxydes	La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Lu	(Yan et al., 2021)
ChCl/DMU : acide organique/sucre	Phase pure	Chlorure, oxyde	La, Ce, Eu	(Söldner et al., 2019)
ChCl:LAA (1:2)	Phase pure	Chlorure	Nd, Eu, Dy, Er, Yb	(Amphlett et al., 2022)
ChCl:Ur:MaloA (1:1:0,5)	Phase pure	Carbonate	La, Ce, Nd, Sm, Y	(Entezari-Zarandi & Larachi, 2019)
ChCl:LevA (1:2)	Luminophore synthétique	Oxyde, phosphate, aluminate	La, Ce, Eu, Tb,Y	(Pateli et al., 2020a)
ChCl:LA (1:2)	Aimant NdFeB	Oxyde & métal	Pr, Nd, Gd, Dy	(Riaño et al., 2017)
Guc:LA (1:2)	Aimant NdFeB	Oxyde	Nd	(Liu et al., 2020)
ChCl:LevA (1:2)	Lampe fluorescente usagée	Oxyde, phosphate, aluminate	La, Ce, Eu, Tb,Y	(Pateli et al., 2020a)
ChCl:Ur:MaloA (1:1:0,5)	Minerai de bastnaésite	Carbonate	La, Ce, Nd, Sm, Y	(Entezari-Zarandi & Larachi, 2019)
ChCl:Ur (1:2)	Cendres de combustion du charbon	Adsorption sur argiles ?	∑REEs (sauf Sc)	(Rozelle et al., 2016)

La recherche de sélectivité entre des phases synthétiques de REEs et d'autres métaux a abouti sur des cas plus réels de lixiviations sélectives de matériaux riches en REEs.
Le fort écart de solubilité des luminophores YOX (Y_2O_3:Eu^{3+}) et HALO ($(Sr,Ca)_{10}(PO_4)(Cl,F)_2$:$Sb^{3+}$,$Mn^{2+}$) dans le DES ChCl + acide lévulinique a permis

d'envisager leur séparation à partir de déchets de lampes fluorescentes (Pateli et al., 2020a). La comparaison avec d'autres solvants plus classiques a permis de mettre en évidence que si l'acide HCl dissout sélectivement HALO (>80%) par rapport à YOX (<10%), le DES avait un comportement inverse (>50% YOX et 20% HALO). Cette relative sélectivité du DES dans le cas réel est cependant équivalente, voire inférieure à l'utilisation du liquide ionique [Hbet][NTf_2] (100% YOX et 20% HALO) ou même de l'acide lévulinique seul (>90% YOX et 20% HALO) dans des conditions similaires (48 h, 80°C, 500 rpm, L/S = 30). Cet article soulève la question du rôle de l'eau et du HBA (ici ChCl) dans les propriétés de lixiviation d'un DES et du passage difficile entre les phases synthétiques de REEs et les matériaux réels.
Si dans l'étude de Riaño et al. (2017), le DES est utilisé pour atteindre une lixiviation complète de poudres d'aimant permanent (NdFeB), un autre système a montré une dissolution de 95% de Nd pour moins de 1% de Fe, après mise en contact de poudres d'aimants permanents NdFeB (préalablement grillées) avec le DES hydrochlorate de guanidine + acide lactique (6 h, 40°C, L/S = 10), ainsi qu'une régénération complète du DES par acide oxalique sur 3 cycles de lixiviation (Liu et al., 2020).
Enfin, un DES à trois composants, à base de ChCl, d'urée et d'acide malonique a été utilisé pour lixivier les REEs d'un mélange de minéraux, bastnäsite ((REEs)CO_3F) et dolomite ($CaMg(CO_3)$ + traces de Fe, Mn, Co, Pb) reproduisant les conditions d'un minerai primaire de REEs (Entezari-Zarandi & Larachi, 2019). Environ 80% de Sm et d'Y, 60% de Nd, 25% de La et 10% de Ce ont ainsi été lixiviés avec une présence marginale de Ca, Mg ou Fe dans le lixiviat.

Les cas d'utilisation de DESs pour la lixiviation de matériaux à la minéralogie complexe et avec des teneurs en REEs faibles (<1 wt%), permettant de se rapprocher du cas des BRs, est très peu courant dans la littérature. Une publication traite néanmoins de la récupération des REEs dans des cendres de combustion du charbon contenant moins de 300 ppm de REEs avec l'aide du DES ChCl + urée (1 h, 25°C, L/S = 2) (Rozelle et al., 2016). Cette lixiviation est relativement efficace (70-90% de REEs dans le lixiviat) et sélective (5 à 20% de perte de masse du résidu), mais le mécanisme à l'œuvre (attribué à de l'échange ionique) reste flou et peu de détails sont fournis. En effet, le DES utilisé n'a aucun caractère acide (pH 7-8) (Morais et al., 2018; Söldner et al., 2019) et n'a montré aucune capacité de dissolution avec les REEs (autre qu'avec des chlorures) dans les autres publications ou il est utilisé (Amphlett et al., 2022; Entezari-Zarandi & Larachi, 2019; Pateli et al., 2020a; Riaño et al., 2017; Söldner & König, 2020; Söldner et al., 2019).

Globalement, ces études se concentrent essentiellement sur le potentiel applicatif (efficacité, sélectivité), mais rares sont les études qui s'intéressent à la compréhension des mécanismes en lien avec les interactions entre REEs et DES (Amphlett et al., 2022).

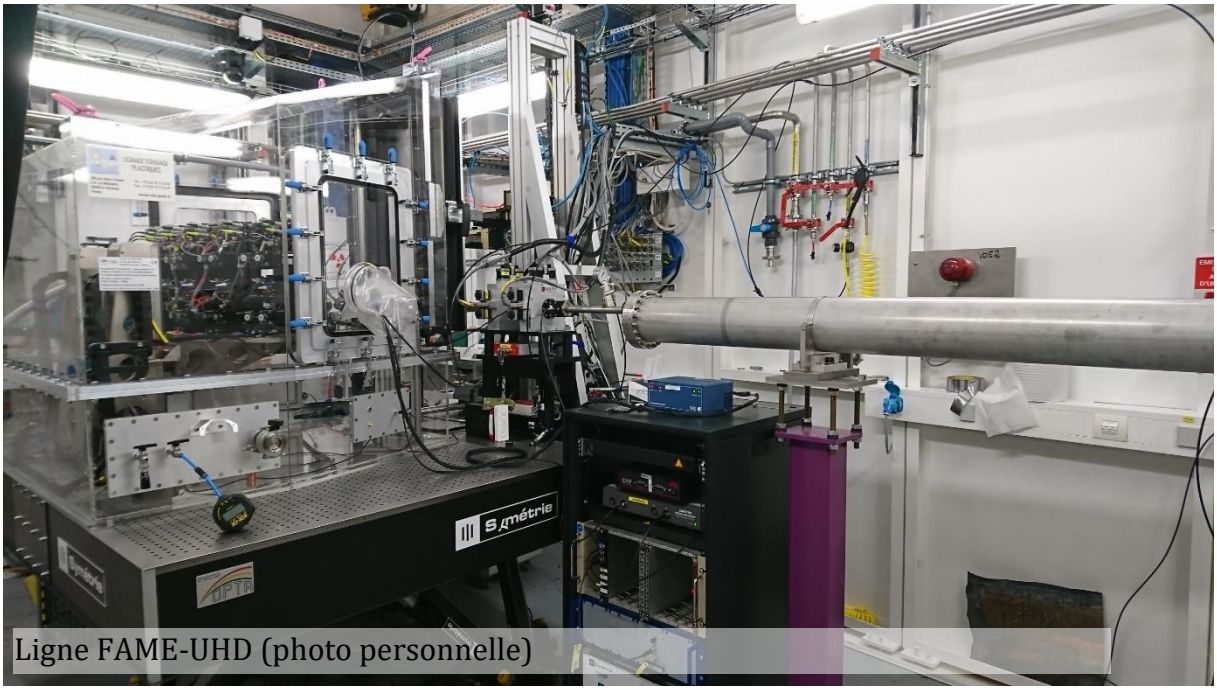
I.5. Problématique générale et présentation des chapitres

À la lumière de cet état de l'art, l'objectif d'évaluer le potentiel des solvants eutectiques profonds (DESs) pour la lixiviation sélective des REEs, dans les résidus de bauxite (BRs) peut se décliner en plusieurs sous-objectifs, qui composent les différents chapitres de cette thèse.

Viser une lixiviation sélective dans des matrices aussi complexes que des BRs implique d'abord une caractérisation fine de ces matériaux, et particulièrement l'acquisition d'informations concernant l'environnement chimique (ou spéciation) des REEs. Cet objectif est traité dans le **chapitre III**.
Le choix du type de DESs à utiliser, la faisabilité de leur utilisation comme solvants de lixiviation de ces matériaux et la sélection des DESs les plus performants parmi plusieurs mélanges sont développés dans le **chapitre IV**.
L'idée est ensuite de s'intéresser à la compréhension de ces systèmes chimiques : le lien entre la spéciation des REEs et le comportement de dissolution, ainsi que les mécanismes réactionnels à l'œuvre dans les DESs. Ces aspects sont présentés dans le **chapitre V**, à travers une étude de la dissolution de composés modèles de REEs et des BRs. Dans cette partie, les DESs sont comparés à des solutions d'acide organique, en faisant le parallèle avec les travaux de Lallemand et al. (2023; 2022), afin d'évaluer l'apport des solvants de type DES par rapport à des solvants plus classiques, dans ce genre d'applications.

Avant cela, le **chapitre II** présente les différents matériaux étudiés, et recense les protocoles et techniques d'analyse utilisés pour répondre à ces questionnements.

II. CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES



Ligne FAME-UHD (photo personnelle)

II.1. Présentation des matériaux étudiés

Tous les matériaux analysés dans cette étude proviennent de différentes campagnes d'échantillonnage effectuées entre 2017 et 2022, auxquelles je n'ai pas participé. Il s'agit de résidus (ou sous-produits) industriels issus de l'industrie minière qui ont été étudiés principalement dans le but d'identifier et de caractériser des sources secondaires d'éléments de terres rares (REEs) bien que l'ensemble des métaux critiques (CRMs) ait été sondé à chaque fois.
Avant chaque série d'expériences, ces matériaux ont été séchés à une température comprise entre 60 et 70°C, puis broyés manuellement (à l'aide d'un mortier en agate) ou à l'aide d'un broyeur planétaire (Mono Mill PULVERISETTE 6 classic, Fritsch) jusqu'à des tailles de grains <125 µm et homogénéisés. De manière générale, ils ont été stockés à pression et température ambiante avant utilisation.

II.1.1. Résidus de bauxite (BRs)

Les résidus de bauxite (BRs) sont identifiés pour leur forte concentration en REEs et ont déjà fait l'objet d'études récentes au CEREGE (Fourrier et al., 2020; Lallemand et al., 2022; Macías-Pérez et al., 2022). Néanmoins, leurs propriétés varient grandement en fonction des études dans la littérature. C'est pourquoi une dizaine d'échantillons de BRs, ont été collectés afin de caractériser leur variabilité physico-chimique en fonction d'un certain nombre de paramètres (voir ci-dessous) et les conséquences sur la récupération des REEs.
Trois critères ont été choisis pour catégoriser ces différents résidus : leur origine, leur temps de stockage avant prélèvement et leur condition de stockage. Ces informations ont été obtenues dans la littérature, auprès d'industriels ou bien d'historiens et autres experts de l'exploitation de la bauxite.
L'origine des BRs est déterminée en fonction de l'origine géologique des minerais de bauxite dont ils sont issus : karstique (préfixe « **K** ») ou latéritique (préfixe « **L** »).
Les temps de stockage de ces résidus peuvent varier de 0 à plus de 100 ans. Cependant, il peut arriver qu'il soit difficile de connaître précisément l'âge des BRs, ce qui explique parfois la large gamme temporelle de l'âge de certains échantillons.
Les conditions de stockage ont été catégorisées en quatre types : (i) un stockage à sec à l'air libre (suffixe « **A** », pour « air ») (ii) un stockage à sec à l'air libre avec présence de végétation suite à l'ajout d'amendements divers (gypse, matière organique, remblais) (suffixe « **V** », pour « vegetation ») (iii) un stockage sous une couche de couverture (sol ou remblais) (suffixe « **L** », pour « layer ») et (iv) un stockage humide où les BRs sont conservés sous forme de boue dans des bassins de rétention ou des barrages (suffixe « **W** », pour « wet »). Néanmoins, cette classification a des limites puisque chaque cas a ses spécificités parfois difficiles à catégoriser, les conditions de stockage ont pu varier au cours du temps et il est parfois difficile de retrouver certaines informations.

La *Figure II.1* présente les emplacements des différents échantillons de BRs et de minerais de bauxite collectés pour cette étude, décrits dans la suite selon leur site de collecte.

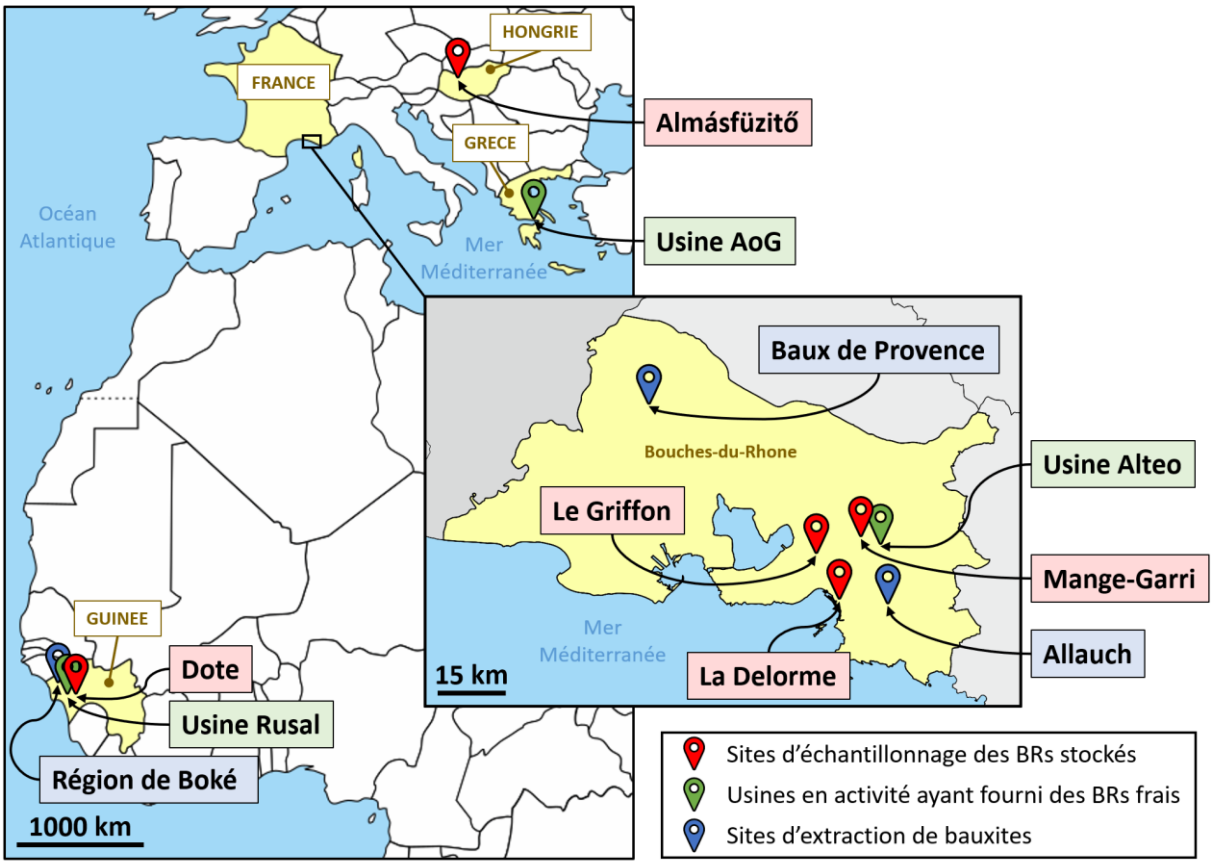


Figure II.1 : Emplacement des sites de collecte des résidus de bauxite (BRs) et des minerais de bauxite.

II.1.1.1. Le site de Mange-Garri, Bouc-Bel-Air, France

Le site de Mange-Garri, situé sur la commune de Bouc-Bel-Air (France), s'étend aujourd'hui sur près de 24 ha et contient environ 2,5 Mm^3 de BRs. Historiquement, il s'agit du plus vieux site de BRs dans le monde car les résidus proviennent de l'usine de Gardanne, qui a été, en 1894, la première usine au monde à utiliser le procédé Bayer pour extraire l'alumine à partir de la bauxite, d'après les livres retraçant l'historique de l'usine (Arnaud & Guillon, 1989; Philippe Mioche, 1995). À partir de 1903, les BRs de l'usine sont stockés sous forme de boue sur le site de Mange-Garri, jusqu'en 1966, date à partir de laquelle les résidus sont essentiellement rejetés dans la mer Méditerranée à l'aide de la « sea-line », une conduite d'une cinquantaine de kilomètres reliant l'usine jusqu'au large de Cassis, dans la fosse de Cassidaigne. Jusqu'en 1966, la bauxite utilisée comme intrant dans l'usine est celle de Provence (France), d'origine karstique et les BRs correspondants sont stockés sur le site de Mange-Garri sur les zones 1 à 6 (*Figure II.2*).

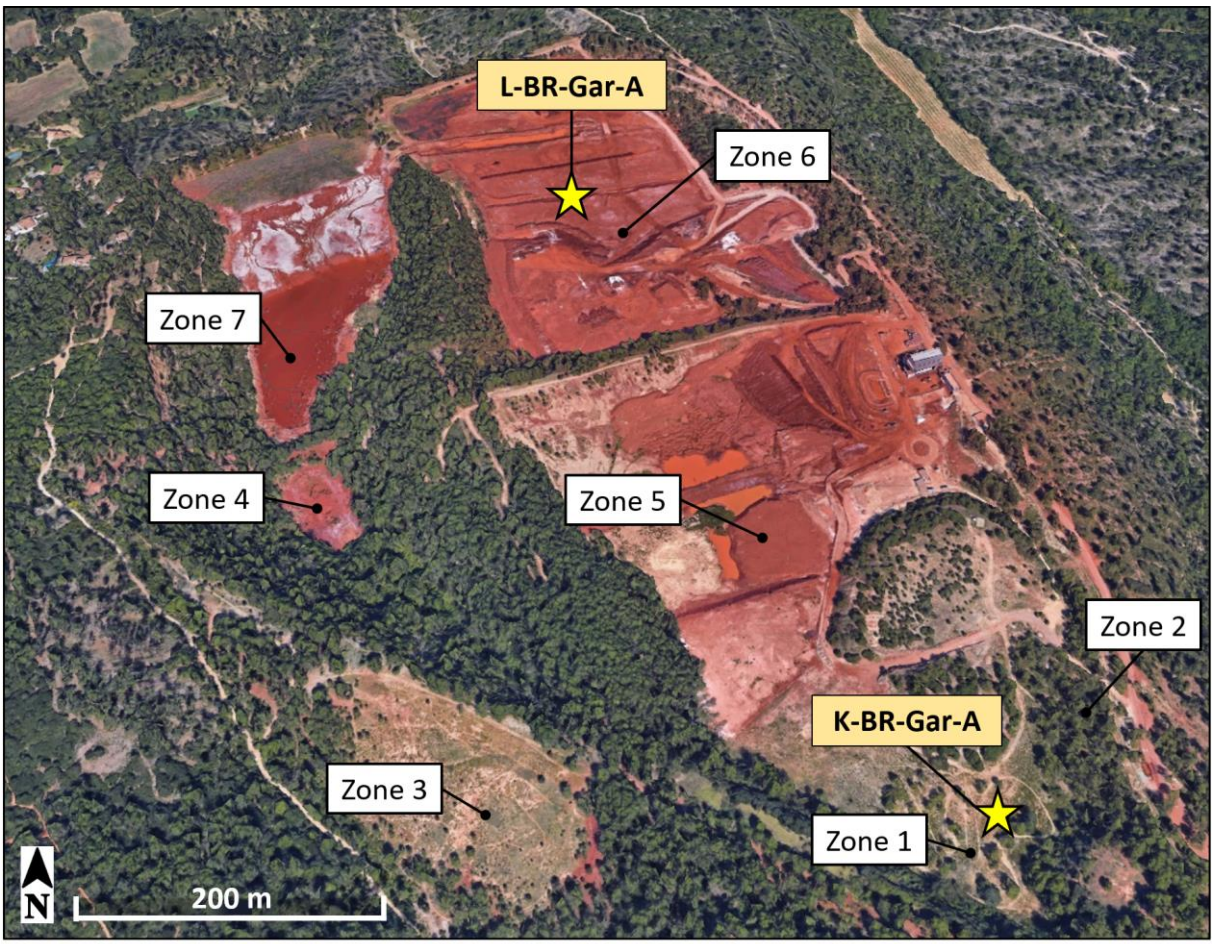


Figure II.2 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) de Mange-Garri (Bouc-Bel-Air, France) provenant de l'usine Alteo de Gardanne (France) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro, 2016).

Entre 1966 et 2016, les zones 1 à 3, 5, et une partie de la zone 6 ont été recouvertes d'une fine couche de terre végétale et végétalisées. Une faible quantité de BRs continue à être stockée sur le site de manière sporadique. Durant cette période, l'origine de la bauxite utilisée dans l'usine a progressivement évolué (entre 1970 et 1990) pour une bauxite de type latéritique provenant de Guinée (et parfois d'Australie), où d'énormes gisements ont été découverts. À partir de 2016, date de l'interdiction des rejets en mer, l'usine se remet donc à stocker massivement des BRs d'origine latéritique sur les zones 5 et 6, en les arrosant de manière occasionnelle afin d'éviter la dispersion de poussière, la zone 7 servant de bassin de rétention pour les eaux de ruissellement depuis la fin du XXe siècle. Ces BRs ne sont plus que la fraction solide des résidus, puisqu'un traitement de déshydratation par des filtres-presses est désormais installé en sortie d'usine. Cette fraction solide est homogène, caractérisée et brevetée sous la marque Bauxaline® dans le but de favoriser sa réutilisation, tandis que la fraction liquide du résidu est toujours rejetée en mer après un traitement visant à neutraliser le pH et réduire la teneur en contaminants. L'usine de Gardanne cesse le traitement de la bauxite et donc la génération

de BRs en 2022 pour se concentrer sur le raffinage de l'alumine brute (désormais importée) en alumine de spécialité.

L'échantillon **K-BR-Gar-A**, d'origine karstique, a été prélevé au niveau de la zone 1. Il a subi un vieillissement d'environ 100 ans et a été collecté à distance de la couche d'amendement en terre végétale déposée, si bien qu'il est considéré comme stocké à l'air libre. L'échantillon **L-BR-Gar-A** est d'origine latéritique (Guinéenne) et a été prélevé dans la zone 6, après avoir subi 1 an de vieillissement à l'air libre.
Ces deux échantillons correspondent respectivement aux échantillons Pr100 et Bo1 dans l'article de Macías-Pérez et al. (2022). Ils ont été collectés lors d'une campagne en 2019. Pour chacun, environ 500 g de matériau ont été collectés sous la surface du dépôt (à une profondeur de 20-30 cm), répartis en trois endroits différents (3 réplicas) puis rassemblés dans des sacs plastiques stériles avant d'être homogénéisés.

II.1.1.2. Le site du Griffon, Vitrolles, France

Le site du Griffon, situé sur la commune de Vitrolles (France), s'étend aujourd'hui sur environ 11 ha et contient environ 2 Mt de BRs. Il a été le principal site de dépôt des BRs de l'usine de Saint-Louis-les-Aygalades (Marseille, France) entre 1953 et 1968. Cette usine a traité la bauxite d'origine karstique provenant du bassin de Brignoles (France), et son arrêt en 1968 coïncide avec l'épuisement du gisement de bauxite provençal. Ce crassier a la particularité d'être en pente (dénivelé d'environ 60 m sur plus de 450 m de long) et a été séparé en trois zones d'étude dans le cadre des travaux de la thèse de Fourrier (2020) (*Figure II.3*). La zone haute et pentue du crassier, en haut de laquelle les BRs étaient déversés à l'époque, est constituée de résidus dépourvus de végétation et dont la surface a été creusée par l'eau. La partie médiane, formant 3 terrasses plus ou moins végétalisées a subi de nombreux remaniements dans son histoire, notamment l'amendement de remblais de chantier dans les années 1980 et 1990 suite à la construction à proximité d'une usine et d'une salle de spectacle. La partie basse du crassier est constituée d'un bassin de rétention, où les BRs sont stockés une partie de l'année sous forme humide. Contrairement au premier site présenté, le site du Griffon n'a pas été bien contrôlé et réglementé durant son histoire et l'historique des activités sur le site est encore mal connu. Par exemple, le site a probablement fait l'objet de décharges de déchets ménagers et d'épandages de boues de stations d'épuration de façon sporadique.

Les échantillons **K-BR-Vit-A**, **K-BR-Vit-V** et **K-BR-Vit-W**, d'origine karstique, ont été prélevés en suivant un transect le long de la pente du crassier, respectivement dans la zone haute, sur une terrasse de la zone médiane et dans le bassin de rétention de la zone basse du crassier du Griffon. Ces échantillons ont subi un vieillissement d'environ 50-60 ans dans des conditions très différentes.

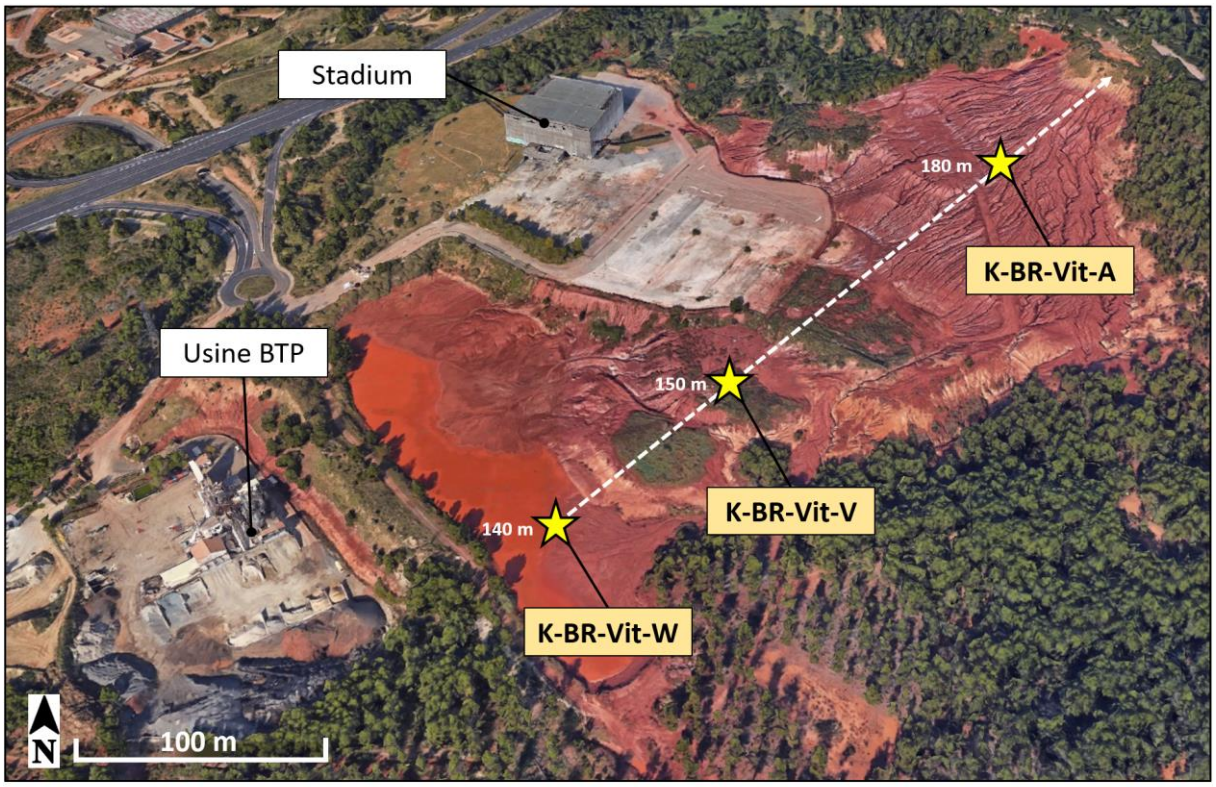


Figure II.3 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) du Griffon (Vitrolles, France) provenant de l'usine de Saint-Louis-les-Aygalades (France) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro, 2016).

Ces trois échantillons correspondent respectivement aux échantillons BRH, BRB et ZM dans l'étude de Fourrier (2020). Ils ont été collectés lors d'une campagne en 2018. Pour chacun, 5 x 6 prélèvements ont été réalisés en surface (0-5 cm de profondeur), puis les résidus ont été tamisés à 2 mm et mélangés, afin d'obtenir des échantillons composites représentatifs de toute la zone étudiée.

II.1.1.3. Le site de la Delorme, Marseille, France

Le site de la Delorme, situé sur la commune de Marseille (France) s'étend sur plus de 3 ha et contient environ 900 000 t de BRs. Il est lui aussi formé des résidus de l'usine de Saint-Louis-les-Aygalades, traitant la bauxite karstique provençale. Il a été formé entre 1906 et 1953, date à laquelle l'extension de la ville de Marseille a contraint les propriétaires de l'usine à changer leur lieu de dépôt des BRs pour les acheminer vers Vitrolles. L'arrêt du dépôt de BRs sur le crassier de la Delorme a été suivi d'un plan de gestion, comme l'ensemble des autres crassiers marseillais (l'Huveaune, Saint-Cyr). Il consiste à stabiliser le crassier et à l'isoler de l'environnement extérieur en le recouvrant d'une couche de fermeture, ici faite de remblais, puis à en végétaliser la surface. Ceci afin d'éviter l'envol de poussière, de limiter l'érosion du crassier et la formation de lixiviats par infiltration des pluies en plus de le faire disparaître visuellement.

Les échantillons **K-BR-Mar-A** et **K-BR-Mar-L**, d'origine karstique, ont été prélevés en juin 2022, après avoir été stockés pendant 70 à 110 ans. Le premier a été échantillonné en bordure du crassier dans une zone non recouverte par la couche de fermeture et est considéré comme stocké à l'air libre alors que le second a été prélevé à la tarière sous la couche de couverture, à une profondeur comprise entre 1 m et 1,5 m (*Figure II.4*).



Figure II.4 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) de la Delorme (Marseille, France) provenant de l'usine de Saint-Louis-les-Aygalades (France) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro, 2016).

II.1.1.4. Le site de Dote, Fria, Guinée

Le site de Dote, situé sur la commune de Fria (région de Boké, Guinée), s'étend sur plus de 150 ha et contient plus de 5 Mm^3 d'un mélange de BRs et d'eau de lavage (Diane, 1997). Il est constitué des résidus de l'usine de Fria située à proximité, traitant la bauxite latéritique de Guinée issue des gisements de Boké (Kindia, Friguia, Dian-Dian). L'usine de Fria est la première usine d'alumine en Afrique, elle est active depuis 1960 malgré une fermeture de 6 ans entre 2012 et 2018. Le site de Dote est formé d'une succession de 3 barrages et lacs artificiels recueillant les BRs de l'usine, sous forme liquide (boue), depuis les années 1980 (*Figure II.5*).

L'échantillon **L-BR-Gui-W**, d'origine latéritique a été prélevé en juin 2020 et est issu de 9 prélèvements liquides (3 prélèvements pour chaque barrage) qui ont été effectués en surface, puis mélangés. Il est difficile de déterminer le temps de stockage exact de cet échantillon en raison du transfert potentiel entre les résidus jeunes et anciens dans le

barrage. Néanmoins, il a été estimé que cet échantillon pouvait être considéré comme relativement jeune (0-15 ans) par rapport à l'âge du barrage.

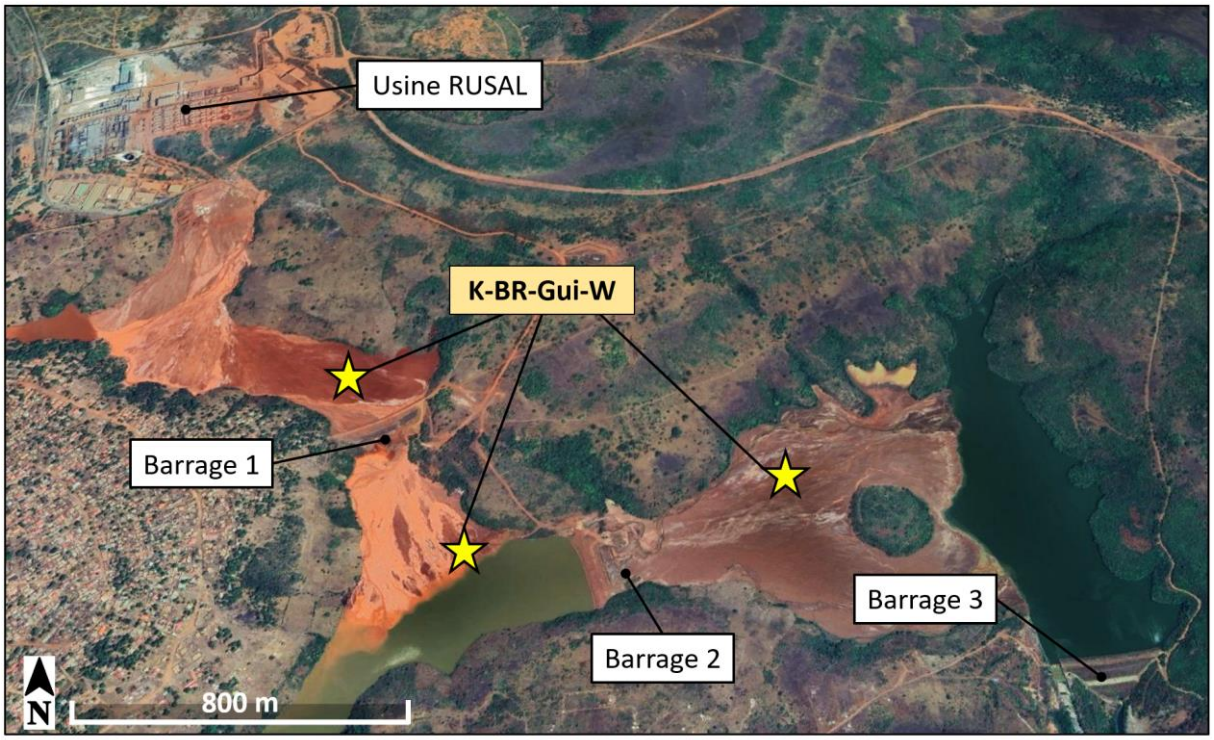


Figure II.5 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) de Dote (Fria, région de Boké, Guinée) provenant de l'usine Rusal de Fria (Guinée) et emplacement des échantillons collectés (Google Earth Pro 2023).

II.1.1.5. Le site d'Almásfüzitő, Hongrie

Le site d'Almásfüzitő (Hongrie) s'étend sur une superficie d'environ 175 ha et contient près de 15 Mt de BRs répartis dans 8 dépôts, au bord du Danube (*Figure II.6*). Ce dépôt provient d'une ancienne usine d'alumine, située sur site, qui a fonctionné de 1950 à 1977. C'était la plus grande usine d'Europe Centrale en son temps. Cette usine a traité majoritairement de la bauxite karstique hongroise, bien que l'historique soit aujourd'hui difficile à reconstituer (Tóth et al., 2019). Le site d'Almásfüzitő a fait l'objet de traitements d'assainissement à partir des années 1990, avec l'ajout d'une couche de sol artificiel recouvrant la surface des BRs.

L'échantillon **K-BR-Hon-L**, d'origine karstique, a été stocké sous forme de lagune puis recouvert par du sol artificiel en 2018. L'âge du résidu est estimé à 30-40 ans (discussion avec Milada Vitova). Cet échantillon correspond au matériau utilisé dans l'article de Čížková et al. (2019) et a été utilisé avec l'autorisation d'Envirotis Holding. Il a été prélevé en février 2019 à 1-1,2 m de profondeur sur le dépôt n°7 et se trouvait encore dans un état fortement humide, contrairement aux BRs de surface.

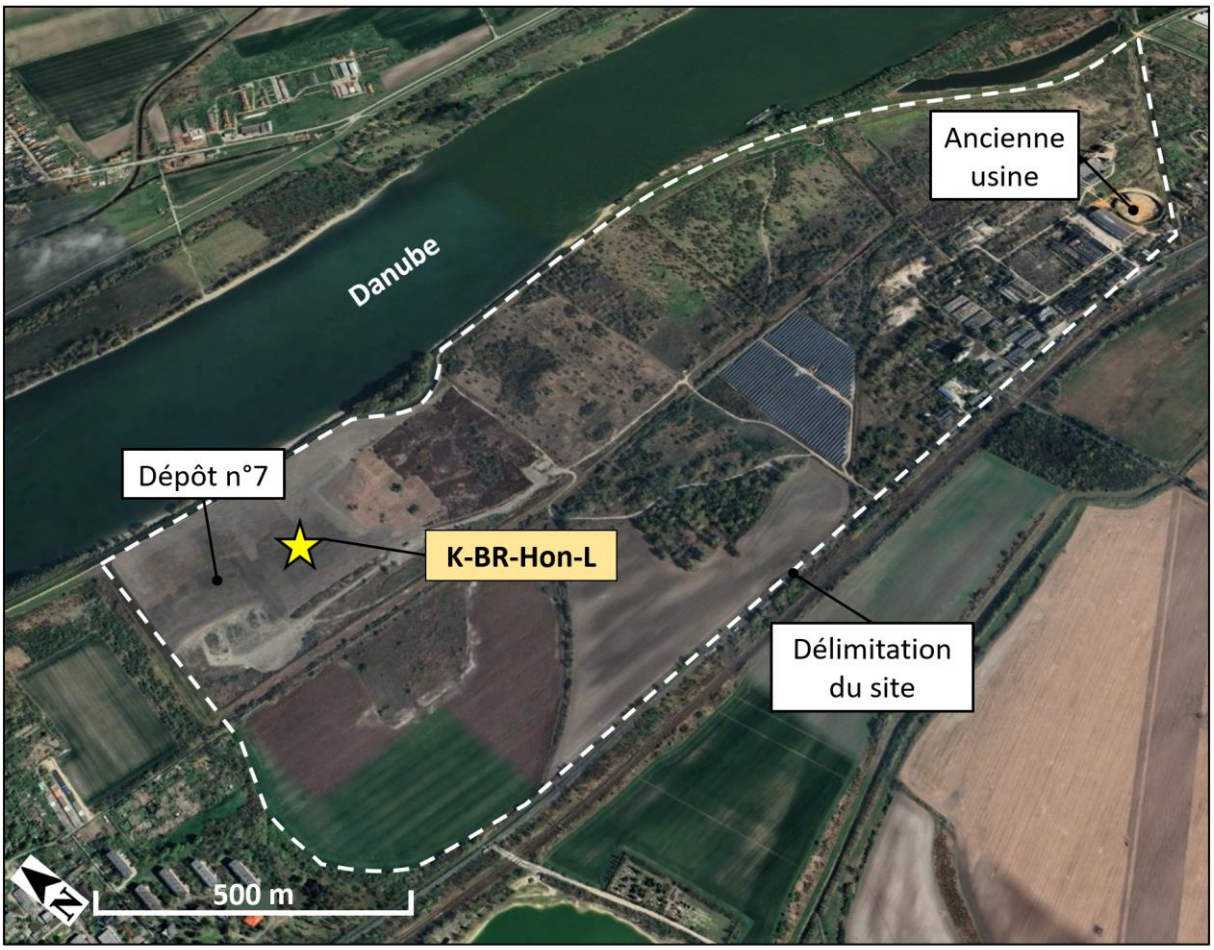


Figure II.6 : Image satellite du site de stockage de résidus de bauxite (BRs) d'Almásfüzitő (Hongrie) provenant de l'ancienne usine située sur le site et emplacement de l'échantillon collecté (Google Earth Pro 2019).

II.1.1.6. Les résidus de bauxite frais

Pour cette étude, certains échantillons de BRs ont également été collectés directement en sortie du procédé d'extraction de l'alumine, lorsque l'usine était encore en activité (suffixe « **E** »). Ils sont considérés comme homogènes, donc n'ont pas fait l'objet de précaution d'échantillonnage particulier, et sont considérés comme ayant un temps de stockage nul.

L'échantillon **L-BR-Gar-E**, d'origine latéritique (Guinéenne), provient de l'usine de Gardanne (France), gérée par le groupe ALTEO à cette époque, et a été collecté en 2019, après l'étape de déshydratation par filtre-presse. Il s'agit du même échantillon étudié dans la publication de Lallemand et al. (2022).
L'échantillon **L-BR-Gui-E**, d'origine latéritique (Guinéenne), provient de l'usine de Fria (Guinée), gérée par le groupe RUSAL, et a été collecté en 2020, en sortie du dernier laveur de l'atelier de décantation.

L'échantillon **K-BR-Gre-E**, a été collecté auprès de l'usine Aluminium of Greece (Béotie, Grèce), gérée par le groupe Mytilineos en 2021 après une étape de déshydratation par filtre-presse. L'origine de la bauxite utilisée dans cette usine est majoritairement karstique, issue des réserves de Grèce (Mt. Parnassus et Mt. Giona) et le reste provient de bauxites latéritiques du Ghana et/ou du Brésil. Il s'agit du même type d'échantillon que celui étudié dans l'article de Vind et al. (2018).

II.1.2. Minerai de bauxite

A titre de comparaison, un échantillon du minerai de bauxite (abrégé « **B** ») a également été collecté. L'échantillon **L-B** est une bauxite latéritique importée de Guinée directement fournie par l'entreprise ALTEO en 2019. Il correspond au matériau qui est traité par le procédé Bayer à l'usine de Gardanne, générant un résidu correspondant à l'échantillon **L-BR-Gar-E**.

Aucun minerai de bauxite d'origine karstique représentatif des échantillons de BRs karstiques étudiés n'a pu être collecté auprès des industriels. En effet, les usines concernées sont aujourd'hui fermées, sauf dans le cas de l'usine en Grèce. Cependant, cette dernière a recours à un mélange de bauxites karstiques et latéritiques, comme intrant au procédé Bayer et ne peut donc pas être utilisé comme modèle de bauxite karstique.

II.1.3. Résidus de l'industrie minière au Maroc

Deux échantillons, **R-Phos-1** et **R-Phos-2**, sont des résidus issus de l'industrie du phosphate (production d'acide phosphorique et engrais), connus pour être riches en REEs (∑REEs > 1000 ppm). Ils ont été fournis par le groupe marocain : Office Chérifien des Phosphates (OCP). Le premier échantillon, **R-Phos-1**, est un phosphogypse qui a été prélevé auprès de l'usine OCP située à Safi (*Figure II.7*). Ce phosphogypse résulte de l'attaque chimique du minerai phosphaté (fluorapatite ou $Ca_5(PO_4)_3F$) par l'acide sulfurique (H_2SO_4) selon l'Équation (II.1) :

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4(H_2O)_2 + HF \qquad \text{(II.1)}$$

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est alors récupéré par filtration du phosphogypse ($CaSO_4(H_2O)_2$) qui précipite lors de la réaction. Environ 5 t de phosphogypse sont générées par tonne d'acide phosphorique produit (Pérez-López et al., 2010). Ce résidu, produit en très grande quantité, est le plus souvent stocké à l'air libre sous forme de terril ou rejeté en mer, et est encore peu valorisé aujourd'hui.
Avant d'être acheminé par train et traité chimiquement à Safi, le minerai de phosphate est extrait sur le site de Youssoufia et subit des étapes de séchage, de calcination et de tri par

lavage-flottation. Cette dernière étape consiste en une séparation des minéraux par leur propriété de surface (hydrophobie, hydrophilie) et leur affinité avec divers réactifs chimiques. Le deuxième échantillon à notre disposition, **R-Phos-2**, est un mélange de boues (particules <40 µm) et de rejets de flottation (carbonate et silicate) déposé dans des bassins (digues). L'échantillon a été prélevé avant l'ajout de floculants. C'est un déchet produit en grande quantité par la laverie OCP de Youssoufia (*Figure II.7*).

Trois autres échantillons, **R-Charb-1**, **R-Charb-2** et **R-Charb-3**, proviennent de l'industrie du charbon dont les résidus sont régulièrement cités comme source secondaire potentielle de REEs, notamment les cendres de combustion du charbon (Seredin & Dai, 2012). La mine de Jerada, au Maroc, a exploité un gisement de charbon anthracite souterrain entre 1927 et 2001, laissant derrière elle, un gigantesque terril (Addou et al., 2015). Le minerai qui était remonté à la surface était trié, afin de séparer le charbon exploitable des stériles miniers, ces derniers étant constitués d'un mélange de sol et de roches pauvres en anthracite. Les échantillons **R-Charb-1** et **R-Charb-2** ont été prélevés directement sur le grand terril de Jerada, respectivement à 12 m et 58 m de profondeur (*Figure II.7*). Une des voies de valorisation de ces sous-produits consiste à utiliser un procédé de flottation pour permettre la récupération d'une fraction riche en carbone à valeur commerciale (Kumar et al., 2019). L'échantillon **R-Charb-3** est issu d'un concentré de flottation des stériles de charbon.

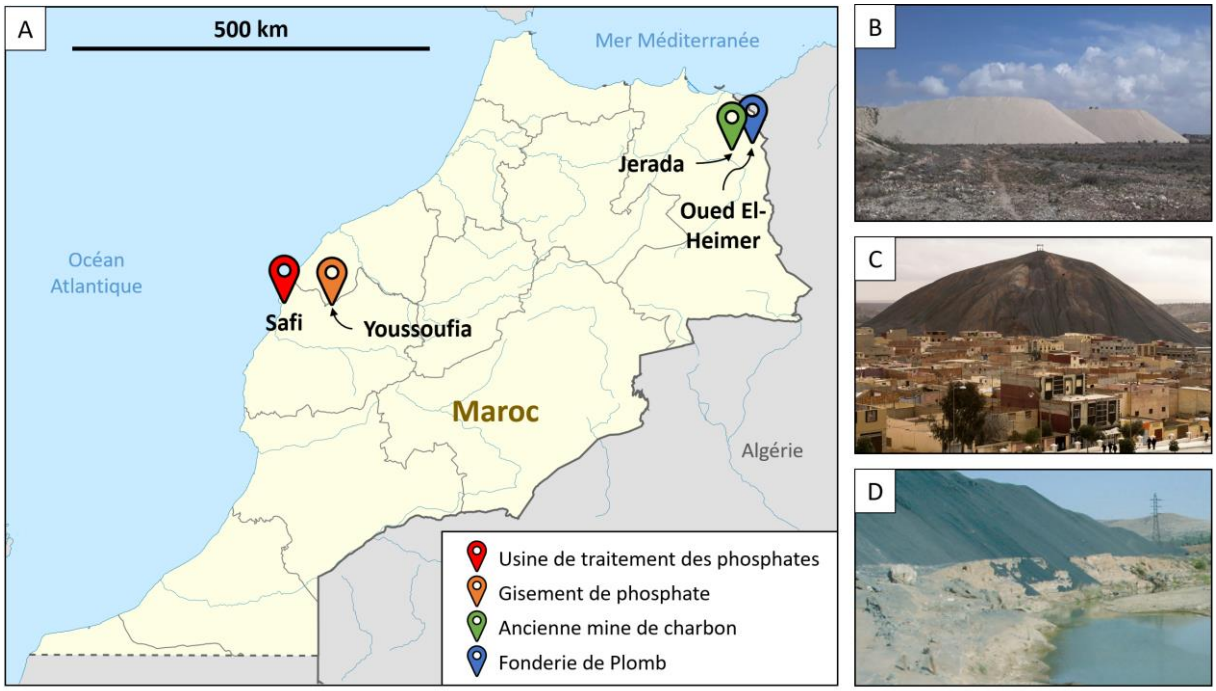


Figure II.7 : (A) Emplacement des sites d'échantillonnage des résidus de l'industrie minière au Maroc. (B) Scories plombifères aux abords de la fonderie d'Oued El Heimer (Smouni et al., 2010). (C) Terril de résidus de charbon de Jerada (photo ©FADEL SENNA/AFP, 2018). (D) Dépôts de phosphogypse aux abords de l'usine de Safi (photo ©SWIWWAID, 2019).

Enfin, un dernier échantillon du Maroc, **R-Plomb-1** provient de l'industrie du plomb (Pb) dans la ville d'Oued El-Heimer, près de Jerada (*Figure II.7*). La fonderie raffine du minerai de Pb et de l'argent depuis 1945. Le minerai subit d'abord une étape de grillage, afin d'oxyder le Pb, puis une étape de fusion et d'affinage. Ces dernières étapes génèrent des résidus appelés scories. L'échantillon **R-Plomb-1** est constitué de la fraction granulométrique <50 µm des scories de la fonderie d'Oued El Heimer. Cet échantillon a été sondé de manière purement exploratoire puisqu'aucune publication à notre connaissance ne fait mention d'une concentration en REEs particulièrement élevée dans ces résidus.

II.2. Caractérisation des matériaux

Les caractérisations suivantes ont été réalisées sur tous les matériaux : pH, conductivité électrique, composition chimique, minéralogie. Suite à ces premiers résultats, les échantillons avec un potentiel en matière de récupération de REEs ont été caractérisés plus finement, notamment à l'aide de techniques de pointe permettant d'aller sonder la spéciation des REEs.

II.2.1. Mesures de pH et de conductivité

Des mesures de pH et de conductivité électrique ont été effectuées sur les matériaux. Ces mesures physico-chimiques nous permettent de déterminer leur nature acide ou alcaline ainsi que leur salinité.
Les matériaux étudiés se présentant sous forme de fines poudres, des suspensions aqueuses ont été réalisées avec un rapport solide : liquide de 1 : 5, conformément à la norme ISO 10390:2021, qui s'applique à tous les types d'échantillons de sol et de biodéchets traités, séchés à l'air. Concrètement, 1 g de matériau est versé dans 5 mL d'eau milliQ®. Pour chaque échantillon, 2 réplicas sont effectués. Après 2 h d'agitation et 24 h de décantation, les mesures de pH et de conductivité sont réalisées à l'aide d'un pH-mètre FiveEasy 20 (Mettler Toledo) après calibration avec 2 points et d'un conductimètre portable HI 99300 (Hanna).

II.2.2. Composition chimique

Des analyses chimiques ont permis de déterminer la composition chimique des matériaux. Ces analyses ont été effectuées par la plateforme Chimie élémentaire (LA-ICP-MS) du CEREGE, par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP). Pour cela, les

matériaux doivent d'abord être mis en solution par minéralisation et dilués à l'aide d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) à 2 vol%.

II.2.2.1. Minéralisation par fusion alcaline

La minéralisation des matériaux par fusion alcaline a été effectuée au CEREGE à l'aide d'un four de fusion Malvern Panalytical Claisse LeNeo. Le principe consiste à mettre le matériau au contact d'un fondant alcalin, baissant le point de fusion de l'échantillon. Le mélange est alors porté à haute température formant une perle de fusion qui est ensuite dissoute dans une solution acide. Ce procédé de digestion est particulièrement adapté aux matériaux hautement réfractaires.
Concrètement, 100 mg d'échantillon et 500 mg de fondant préalablement séché (49,5% de tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$), 49,5% de métaborate de lithium ($LiBO_2$), 1% de bromure de lithium (LiBr)) sont introduits dans un creuset en platine et placés dans le four de fusion (1050°C, 22 min, programme « Solution High Refractory »). En refroidissant, la perle de fusion forme un verre qui est dissous en quelques heures dans un bécher en PTFE contenant 40 mL d'acide nitrique (HNO_3, 3-4 vol%). La solution obtenue est récupérée dans des tubes « métal-free », le bécher est rincé à l'eau milliQ® et l'eau de rinçage est récupérée dans les mêmes tubes pour ne pas perdre de matière. Après une dilution appropriée par HNO_3 à 2 vol%, la solution est prête à être analysée par ICP.
A chaque étape, les masses exactes sont relevées (en double pesée) afin de garantir la meilleure précision sur les concentrations finales. Un blanc ne contenant que le fondant est réalisé de la même manière.
Sauf indiqué, 3 réplicas ont été effectués pour chaque matériau.

II.2.2.2. Analyse chimique

La solution diluée contenant le matériau minéralisé est prélevée par un passeur automatique puis injectée dans un plasma d'argon. Dans ce plasma, la solution est désolvatée, vaporisée, atomisée et ionisée (*Figure II.8*).

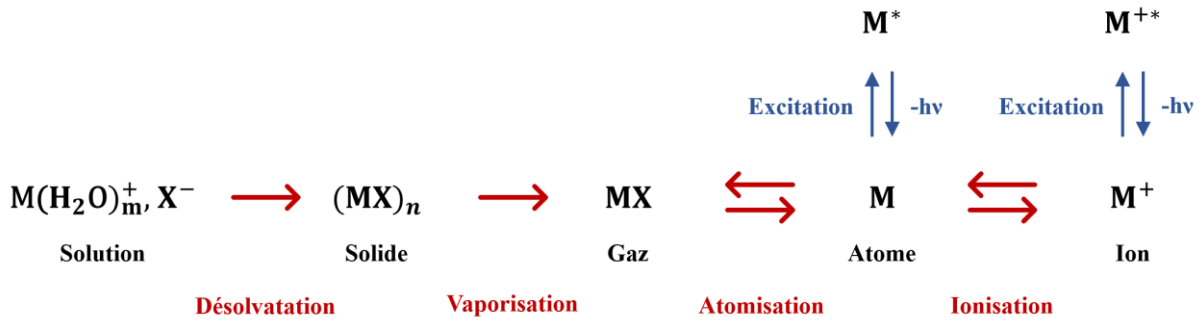


Figure II.8 : Transformation physico-chimique d'une solution contenant un métal (M) dans le plasma d'argon.

Deux types d'analyseurs ont ensuite été utilisés (*Figure II.9*).

La spectrométrie d'émission optique (OES) sépare et quantifie la lumière émise par les photons, lorsque les atomes excités retournent dans leur état fondamental. Cette intensité lumineuse est proportionnelle à la concentration élémentaire en solution. Chaque atome émettant des photons à des longueurs d'onde spécifiques, leur identification est possible. L'intensité lumineuse émise aux raies d'émission sélectionnées (minimisant les interactions possibles), est alors comparée à celles de solutions standards de concentrations connues, ces dernières formant une gamme d'étalonnage. Au CEREGE, l'ICP à spectrométrie d'émission optique (ICP-OES) disponible est l'Agilent 5800 VDV et permet ainsi le dosage d'éléments dont la concentration en solution est comprise entre 20 µg/L et 50 mg/L.

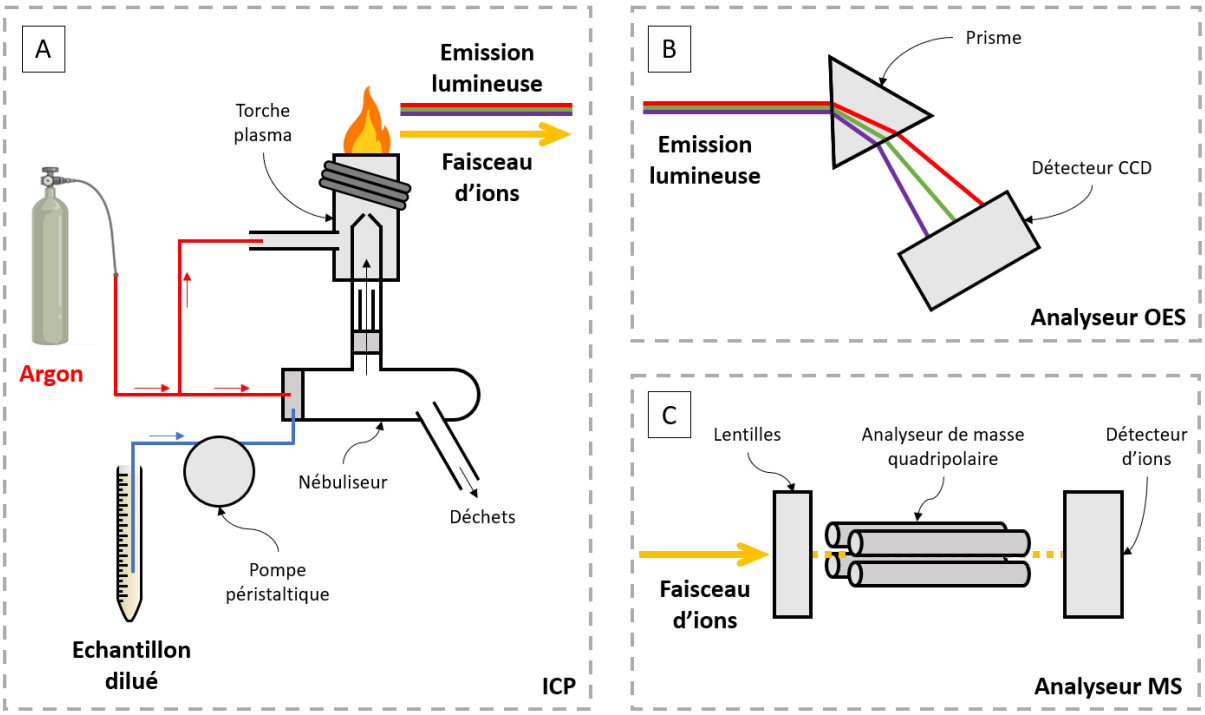


Figure II.9 : (A) Schéma de principe de la spectrométrie à plasma à couplage inductif couplée à un analyseur (B) à spectrométrie d'émission optique (OES) ou (C) à spectrométrie de masse (MS).

La spectrométrie de masse (MS) repose sur la séparation des ions précédemment formés dans la torche à plasma par leur rapport masse sur charge (m/z) à l'aide d'un analyseur de masse quadripolaire. Il s'agit d'une analyse séquentielle. Chaque élément est mesuré indépendamment. Après séparation, les ions sont envoyés vers un détecteur générant un signal électrique proportionnel au nombre d'ions collecté. Pour chaque élément chimique d'intérêt, la mesure du nombre d'ions est proportionnelle à la concentration élémentaire en solution. Comme dans le cas de l'OES, la concentration de l'échantillon est ensuite

déterminée par comparaison avec des solutions de référence certifiées. Une calibration interne au rhodium (Rh103, Z = 45) permet de normaliser les concentrations aux effets de matrice. Au CEREGE, l'ICP à spectrométrie de masse (ICP-MS) disponible est une Perkin Elmer NexIon 300X et permet le dosage des éléments traces (µg/L) et d'ultra-traces (pg/L).

Dans les deux cas, la concentration de chaque solution est mesurée trois fois par l'instrument et est considérée comme valide si l'écart-type relatif normalisé au standard interne sur ces trois valeurs est inférieur à 5%.

Généralement, les éléments majeurs (>500 µg/L) des solutions sont mesurés en ICP-OES et les mineurs (<500 µg/L) en ICP-MS.

II.2.2.3. Présentation des résultats

Les résultats de composition chimique des matériaux, après soustraction du blanc, sont exprimés en fonction de la moyenne des réplicas des minéralisations et les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type de ces réplicas et non de l'écart-type relatif interne à l'ICP.
Les concentrations obtenues par ICP sont le plus souvent rapportées en pourcentage massique (ou en ppm = mg/kg = µg/g) par division de la concentration initiale du matériau mis en solution (Équation (II.2)).

$$\%_{mat}(X) = \frac{(C_{ICP}(X) - C_{ICP}^{Blanc}(X)) * F_{dil}}{C_{min}(matériau)} = \left[\frac{\frac{\mu g}{L}}{\frac{g}{L}}\right] \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :
$\%_{mat}$(X) : le pourcentage massique de l'élément X dans le matériau (en wt% ou µg/g).
C_{ICP}(X) : la concentration de l'élément X dans la solution diluée, obtenue à l'ICP (en µg/L).
C_{ICP}^{Blanc}(X): la concentration de l'élément X dans le blanc dilué, obtenue à l'ICP (en µg/L).
F_{dil} : le facteur de dilution.
C_{min}(matériau) : la concentration de matériau dans la solution de minéralisation avant dilution (en g/L).

II.2.3. Minéralogie

Des mesures par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées pour identifier les différentes phases minéralogiques présentes dans les résidus étudiés. Le principe de la DRX repose sur le phénomène de diffraction qui apparaît lorsque des rayons X sont envoyés sur un cristal (matière constituée d'atomes, ion ou molécules organisés de manière régulière dans les 3 directions de l'espace). En fonction de l'organisation

atomique selon des plans cristallins, dont les distances interréticulaires sont spécifiques à chaque minéral, les rayons X diffusés vont plus ou moins interférer. La loi de Bragg permet de lier longueur d'onde, distance interréticulaire et angle d'incidence (Équation (II.3)) :

$$n.\lambda = 2.d.\sin(\theta) \qquad \text{(II.3)}$$

Avec :
n : l'ordre de diffraction (nombre entier).
λ : la longueur d'onde des rayons X incidents.
d : la distance interréticulaire (entre deux plans cristallographiques).
θ : l'angle de diffraction.

Le détecteur à rayons X récupère alors l'intensité des interférences constructives lors du balayage angulaire du faisceau incident sur l'échantillon (*Figure II.10*). On obtient alors un diffractogramme en 2θ (angle de déviation du faisceau) caractéristique des phases cristallines présentes.

Ces analyses ont été effectuées dans la plateforme d'imagerie 2D et 3D par rayons X (MATRIX) du CEREGE à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Malvern Panalytical, UK) équipé d'une anticathode au cobalt (λ = 1,79 Å). Le matériau finement broyé est déposé et fixé sur un wafer de silicium à faible bruit de fond avec une goutte d'éthanol. Des supports à chargement par l'arrière, ne nécessitant pas d'éthanol, mais davantage de matière ont également été utilisés. Les scans sont effectués à 40 kV et 40 mA, de 5 à 75° (2θ) avec un pas de 0,033° et une rotation de l'échantillon sur lui-même à 15 tr/min afin d'améliorer la statistique, pour un temps de comptage total d'environ 3 heures.
Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel X'pert Highscore plus (Malvern Panalytical). Ce traitement consiste à déterminer la ligne de base, puis à identifier les pics en présence et enfin à rechercher dans les bases de données associées au logiciel (PDF-2 ICDD et COD) les composés potentiellement présents, c'est-à-dire ceux dont les principaux pics théoriques apparaissent dans les diffractogrammes expérimentaux.

De nombreux phénomènes peuvent modifier la position, la largeur et l'intensité relatives des pics comme l'orientation préférentielle due au tassement de la poudre sur le support, la cristallinité des phases, la substitution d'éléments dans une structure cristalline ou encore les interférences entre phases. L'identification exacte des phases cristallines dans une matrice complexe peut donc s'avérer difficile et est également limitée par le seuil de détection de la DRX d'environ 1 wt% (10 000 ppm).
Dans notre étude, la DRX a été utilisée dans une optique d'identification et non de quantification des phases cristallines présentes, par conséquent, nous n'avons pas réalisé d'analyse de semi-quantification (méthode Rietveld). Les résultats présentés dans la suite sont donc purement qualitatifs.

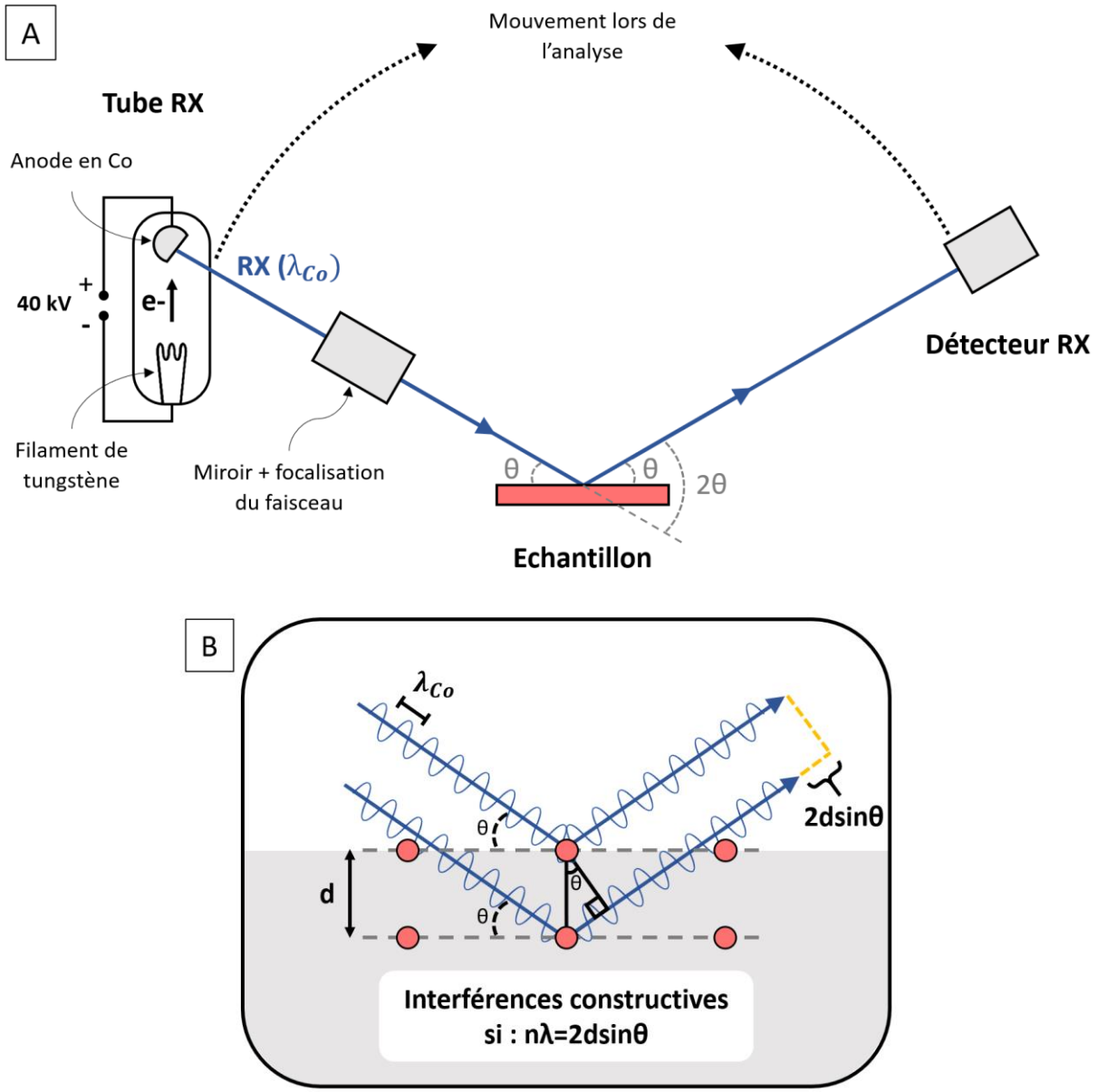


Figure II.10 : Schéma de principe (A) de la diffraction des rayons X et (B) du phénomène de diffraction caractérisé par la loi de Bragg.

II.2.4. Spéciation des REEs

L'étude de la spéciation chimique d'un élément consiste à déterminer la ou les formes chimiques que peut prendre cet élément dans un environnement donné. En d'autres termes, cela comprend le degré d'oxydation de l'élément, la nature, le nombre et l'organisation (distance, structure) de ses voisins (atomes ou ligands). De nombreuses techniques permettent d'obtenir des informations sur la spéciation d'un élément en se basant sur l'interaction rayonnement-matière. Nous avons vu que la DRX permet de récupérer une information sur l'organisation de la matière dans les phases cristallines

d'un solide, à l'aide du phénomène de diffraction. Néanmoins, pour sonder la spéciation des REEs, présente à l'état de traces dans les matériaux étudiés, l'utilisation de la DRX n'est pas adaptée. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de spectrométrie (ou spectroscopie), basées sur l'absorption d'une partie d'un rayonnement incident (électromagnétique ou particulaire) par un atome, atteignant alors un état excité, et sur les différentes formes de relaxation (ou de désexcitation) qui suivent. En spectrométrie, les spectres d'absorption ou d'émission sont spécifiques d'un atome et des interactions avec ses voisins, car ils sont liés aux niveaux d'énergie de ses couches électroniques, décrits par la mécanique quantique.

En fonction de l'énergie du rayonnement incident, celui-ci va interagir différemment avec la matière.

L'énergie d'une onde électromagnétique est liée à la longueur d'onde par la relation de Planck-Einstein (Équation (II.4)) :

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \qquad \text{(II.4)}$$

Avec :
E : l'énergie d'une onde électromagnétique.
h : la constante de Planck.
c : la vitesse de la lumière dans le vide.
λ : la longueur d'onde.

Afin d'obtenir des informations sur la spéciation, il faut sonder les transitions électroniques, c'est-à-dire utiliser des rayonnements incidents ayant une énergie allant du domaine visible (eV) jusqu'aux rayons X (keV) (*Figure II.11*).

Une particularité de la caractérisation des REEs par spectrométrie provient des seuils d'absorption parfois difficilement accessibles, car très énergétiques (seuils K). C'est encore plus difficile lorsque les REEs sont très faiblement concentrés et en présence de nombreux autres éléments majeurs ou mineurs qui vont venir interférer, comme c'est le cas dans nos matrices de résidus. Par conséquent, il est nécessaire d'identifier des méthodes de pointe qui vont être le plus possible compatibles avec ces contraintes.
Dans la suite, deux principales méthodes ont été utilisées pour acquérir des informations sur la spéciation des REEs dans les matériaux : la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse chimique par fluorescence X et la spectroscopie d'absorption des rayons X par rayonnement synchrotron. Toutes deux utilisent des rayonnements incidents à l'échelle du keV, de nature particulaire dans le premier cas et électromagnétique dans le deuxième.

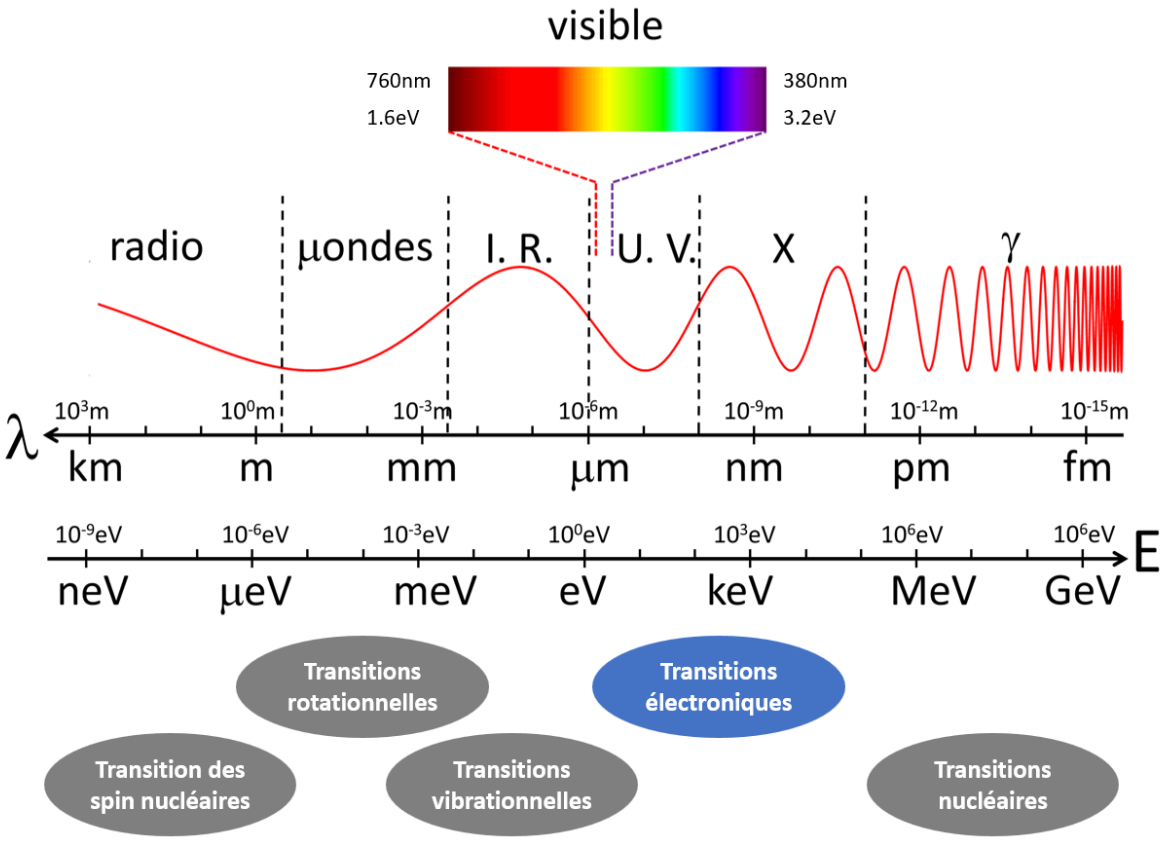


Figure II.11 : Spectre de la lumière, grandeurs associées et niveaux électroniques sondés (adapté de www.lumipy.fr).

II.2.4.1. Microscope électronique à balayage

Pour tenter d'identifier les phases minéralogiques des REEs et la morphologie de surface des matériaux étudiés, des observations au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) ont été réalisées. Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à bombarder la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons, à une tension d'accélération définie, qui pénètre sur quelques µm de profondeur (en fonction de l'énergie incidente) formant une poire d'interaction avec la matière et générant la réémission de particules (électrons rétrodiffusés et électrons secondaires principalement) et de photons (rayons X essentiellement) (*Figure II.12*).

Les électrons rétrodiffusés résultent de l'impact du faisceau incident avec un atome de manière quasi-élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie. Ils sont émis dans une direction proche de leur direction d'origine, ont une énergie élevée (plusieurs keV) et sont émis en grande quantité depuis des couches relativement profondes de l'échantillon. Par conséquent, capter leur signal ne permet pas d'obtenir une très bonne résolution (de l'ordre de quelques dizaines à centaines de nm). Par contre, ils sont sensibles au numéro

atomique (Z) des atomes constituant la matière. Les atomes lourds peuvent être distingués des atomes légers, car ils possèdent un meilleur rendement de rétrodiffusion, et les zones où les atomes lourds sont concentrés apparaîtront donc plus brillantes sur les images. Cela peut permettre de repérer les phases microscopiques potentiellement riches en REEs, puisque ces dernières ont des numéros atomiques élevés par rapport à la matrice hormis le Sc (Z=21).

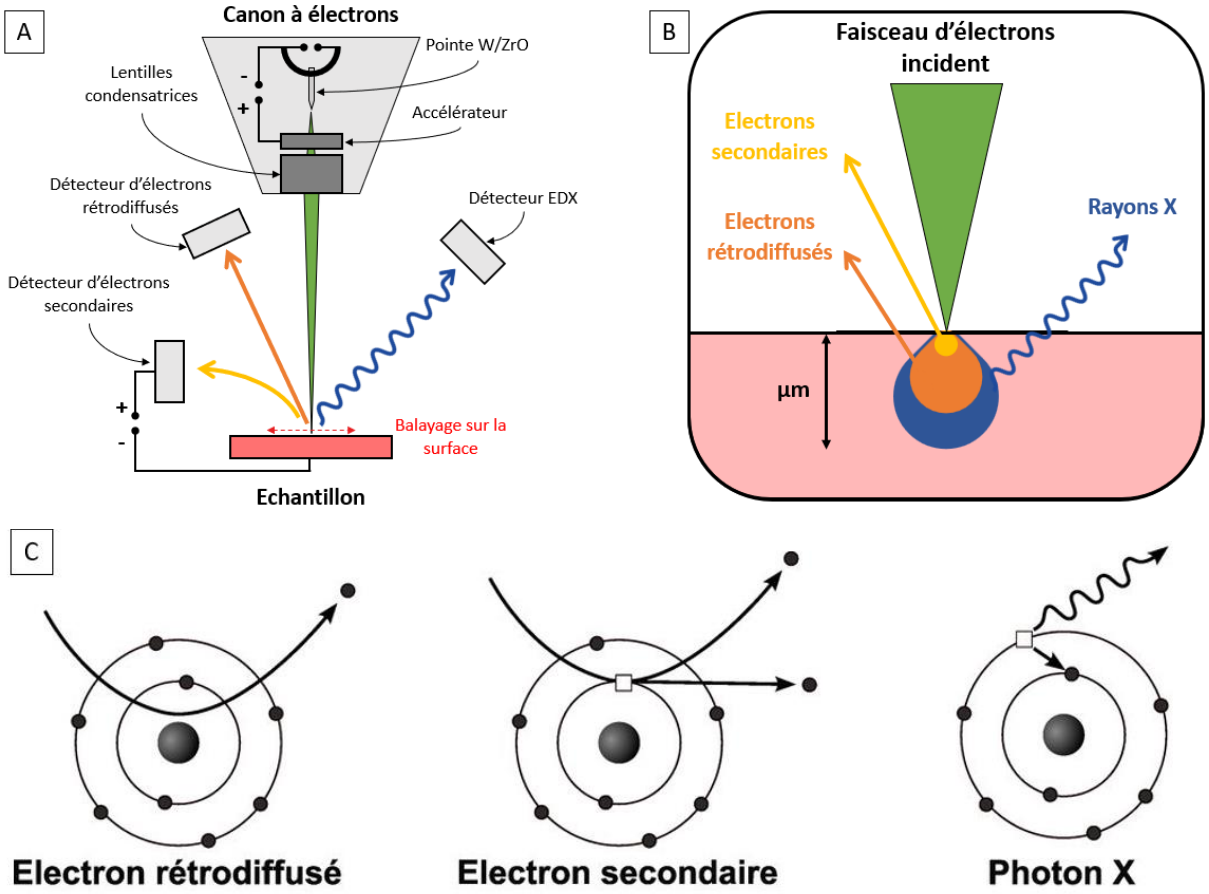


Figure II.12 : (A) Schéma de principe du microscope électronique à balayage. (B) Illustration de la taille de la poire d'interaction avec matière selon la nature du phénomène d'émission. (C) Description schématique de l'interaction électron/matière selon la nature du phénomène d'émission (adapté de Wikipédia).

L'émission d'électrons secondaires se produit lorsqu'un électron primaire cède une partie de son énergie cinétique à un électron situé sur les niveaux externes d'un atome, provoquant alors une ionisation par l'arrachement de cet électron secondaire. Ces électrons secondaires étant peu énergétiques (<50 eV), ils ne traversent pas beaucoup la matière. Ceux que l'on peut recueillir par déviation à l'aide d'un champ électrique proviennent donc des couches proches de la surface de l'échantillon (10 nm) permettant l'obtention d'images avec une très grande résolution. De plus, la quantité d'électrons secondaires émis ne dépend que de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la

surface : plus l'incidence est rasante, plus la zone est brillante, ce qui permet d'avoir un effet de contraste topographique.

Lorsqu'un électron primaire a suffisamment d'énergie pour arracher un électron dans les couches internes d'un atome, ce dernier va subir une relaxation. Un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune interne pour que l'atome revienne à un état minimal d'énergie. Cette désexcitation provoque l'émission d'un photon de rayon X, dont la longueur d'onde est spécifique de l'élément, qui est capté par un détecteur à dispersion d'énergie. Ce phénomène ayant lieu dans l'ensemble de la poire d'interaction (en première approximation), il n'est cependant pas possible d'obtenir une information avec une très bonne résolution de cette manière.

Ces trois modes de fonctionnement permettent en chaque point de combiner des informations sur la morphologie des phases microscopiques et sur la composition chimique. Lorsque l'on effectue un balayage sur de larges zones, il est donc possible d'obtenir des cartographies de répartition élémentaires. Ces cartographies permettent de repérer les colocalisations entre les REEs et les autres éléments présents afin de faire des hypothèses sur les phases renfermant les REEs.

Les observations au MEB-EDX ont été réalisées à l'ICSM en collaboration avec Renaud Podor (L2ME) à l'aide d'un MEB Quattro S Environmental (ThermoFisher) équipé d'un canon à électrons de type Schottky (tension d'accélération : 200 V – 30 keV), couplé à un spectromètre EDX XFlash6 / 100 et du logiciel Quantax 400 (Bruker). Dans un premier temps, les échantillons à analyser sont préparés sous forme de plots en résine par la plateforme Magnétisme, Matériaux et Géophysique de Terrain (MMGT) au CEREGE. Quelques grammes de poudre sont déposés sur une surface plane (scotch double face) au fond d'un moule puis la résine (Araldite 2020) est déposée en deux fois. D'abord, quelques gouttes sont versées pour fixer la poudre. Après la première induration, le reste de la résine est introduite évitant ainsi l'introduction de bulles ou d'agglomérats de poudre. Après la deuxième induration, le plot est démoulé puis prépoli, à l'aide de papier en carbure de silicium de granulométrie de plus en plus fine (grade 1200, 2400, 4000) jusqu'à affleurement du matériau. L'étape de polissage de la surface est finalisée à l'aide de suspensions diamantées (6 µm, 3 µm et 1 µm). Elle est arrêtée lorsque la surface de l'échantillon correspond à un poli miroir (*Figure II.13* A).

Les polissages sont effectués avec lubrification à l'huile afin d'éviter la dissolution de phases solubles dans l'eau. Entre chaque étape de polissage, l'échantillon est lavé à l'éthanol dans un bain à ultrason. La qualité du polissage est contrôlée au microscope. La surface du plot est ensuite recouverte d'une couche de quelques nanomètres de carbone (par sublimation d'une tresse de carbone) pour la rendre conductrice et du scotch en cuivre est utilisé pour assurer la bonne conduction durant les observations (*Figure II.13* B).

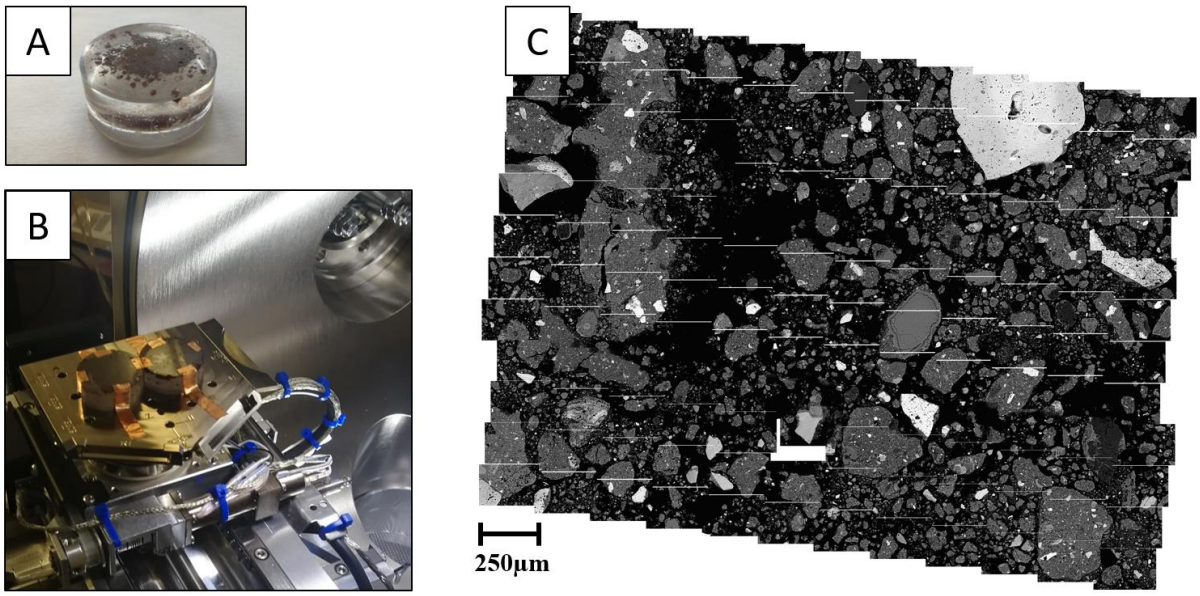


Figure II.13 : (A) Photographie d'un échantillon de BR inclus dans une résine et poli en surface. (B) Photographie de l'installation des plots dans le MEB. (C) Concaténation d'images MEB (12x12) d'un résidu de bauxite (grossissement x500) constituant une des cartographies de repérage des particules.

Plusieurs séries d'analyses ont été effectuées. Ces mesures sont semi-quantitatives, car effectuées sans standard. Des cartographies de répartition élémentaires de repérage (12×12 et 15×15, grossissement ×500) ont d'abord été enregistrées (30 kV, 200 kcps, 20 min pour chacune) afin de localiser les particules ou grains contenant les éléments Y, La, Ce, Nd sur une grande surface (6-8 mm^2) (*Figure II.13* C). Une fois les particules identifiées, des analyses ponctuelles (15 kV, 100 kcps, 1 min), ainsi que des cartographies plus précises des zones sélectionnées (12 kV, 50 kcps, 20 min) ont été réalisées. Finalement, des cartographies élémentaires quantifiées, obtenues après déconvolution des spectres d'émission, ont été enregistrées pour s'affranchir des interférences entre éléments. Ces cartes ont été produites en intégrant 8×8 pixels afin d'augmenter les statistiques de comptage et de réduire le temps de calcul.
Dans les conditions retenues, la résolution en énergie est de l'ordre de 125 eV et les seuils de détection varient de 0,1 à 0,8 wt% selon l'élément considéré, pour un volume analysé de l'ordre de 100 nm^3 – 1 μm^3 lors des analyses ponctuelles.

D'autres analyses ponctuelles au MEB-EDX ainsi qu'à la microsonde électronique (ou microsonde de Castaing, EPMA) ont été réalisées respectivement au laboratoire CINaM (Université Aix-Marseille) et au laboratoire Géosciences Montpellier (Université de Montpellier). Dans le dernier cas, le fonctionnement est comparable au MEB-EDX excepté pour le détecteur à rayons X qui est à sélection de longueurs d'onde (WDS). Cela permet une sélection des longueurs d'onde spécifiques d'un élément visé par un cristal analyseur (résolution en énergie de l'ordre de 1 eV) et permet une quantification précise de cet

élément (de l'ordre de 0,01 à 0,1 wt%) par la comparaison des intensités avec des standards connus, pour un même volume analysé qu'avec le MEB-EDX.

II.2.4.2. Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une sonde chimique locale qui renseigne sur la nature des atomes autour d'un atome absorbeur et permet donc d'identifier la spéciation chimique des REEs dans les différents matériaux.

(a)Principes théoriques

Cette technique repose sur le phénomène d'absorption, correspondant à l'atténuation de l'intensité d'une onde électromagnétique lorsqu'elle traverse la matière (*Figure II.14*), et est caractérisée par la loi de Beer-Lambert (Équation (II.5)) :

$$I_t = I_0 . e^{-\mu x} \qquad \text{(II.5)}$$

Avec :
I_t : l'intensité de l'onde transmise.
I_0 : l'intensité de l'onde incidente.
μ : le coefficient d'absorption linéaire (en cm^{-1}) dépendant de la concentration de l'espèce absorbante.
x : l'épaisseur de matière traversée (en cm).

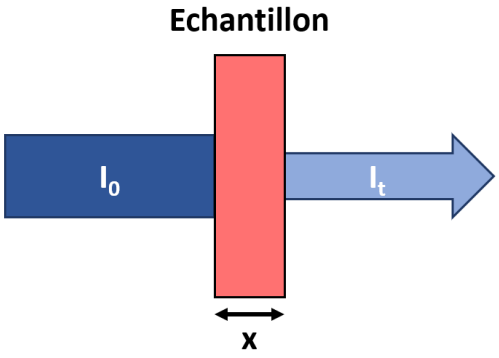


Figure II.14 : Schéma de principe du phénomène d'absorption.

En XAS, cette atténuation résulte de l'absorption des photons X incidents lorsque ceux-ci cèdent toute leur énergie à des atomes absorbeurs, excitant les électrons de cœur. Cette interaction intervient seulement à des énergies bien précises correspondant aux transitions électroniques possibles d'après la mécanique quantique. Chaque atome possède plusieurs seuils d'absorption, dont les énergies correspondantes lui sont spécifiques et sont connues (Elam et al., 2002). Les seuils K et L_3 sont les plus couramment utilisés. Ils correspondent respectivement à une transition des niveaux de cœur 1s et 2p

(3/2) vers les états d'énergie inoccupés, qu'ils soient liés à l'atome (états vacants) ou non liés (continuum). Ainsi, les mesures XAS permettent de sonder la structure électronique de ces états inoccupés, donnant des informations sur l'environnement proche de l'atome absorbeur.
La mesure en XAS consiste à suivre la valeur du coefficient d'absorption μ(E), c'est-à-dire la probabilité de transition d'un électron de l'état fondamental (niveau de cœur) vers un état excité par absorption d'un photon X, en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Le signal obtenu est cependant plus complexe que la simple marche, représentée sur la *Figure II.15*.

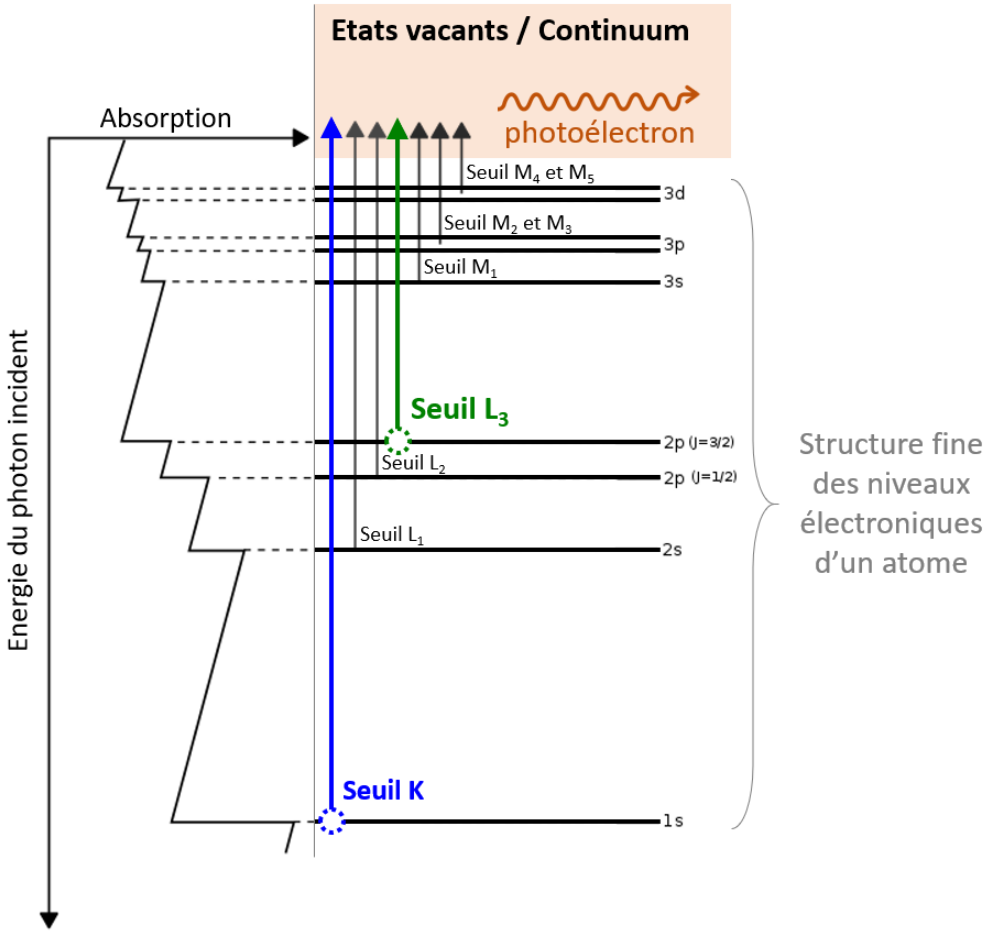


Figure II.15 : Processus d'absorption schématique en fonction de l'énergie du photon incident pour un élément donné et transitions électroniques contribuant aux différents seuils d'absorption (adapté de Wikipédia).

En théorie, c'est la règle d'or de Fermi qui régit μ(E) selon l'Équation (II.6) (dans l'approximation dipolaire électrique) :

$$\mu(E) \propto \left|\langle \Psi_{exc}|\varepsilon.r|\Psi_{fond}\rangle\right|^2 . N_{exc}(E).\delta\left(E_{fond}+h\nu-E_{exc}\right) \qquad \text{(II.6)}$$

Avec :

Ψ_{fond} et Ψ_{exc} : les fonctions d'onde de l'état fondamental et de l'état excité.
E_{fond} et E_{exc} : les énergies de l'état fondamental et de l'état excité.
ε.r : l'opérateur de transition dipolaire $|o_{dip}|$ (ε, vecteur polarisation ; r, variable d'espace).
$N_{exc}(E)$: les densités d'états vacants en fonction de l'énergie.
δ : la distribution de Dirac indiquant que le processus d'absorption n'intervient que lorsque l'énergie du photon est égale à l'énergie de la transition.
hν : l'énergie du photon (h, constante de Planck ; ν, la fréquence du rayonnement).

En pratique, le signal obtenu (pour un seuil d'absorption donné) comprend différentes structures en fonction de l'énergie du photon incident, correspondant à différents processus physiques (*Figure II.16*). On le sépare généralement en deux régions d'études.

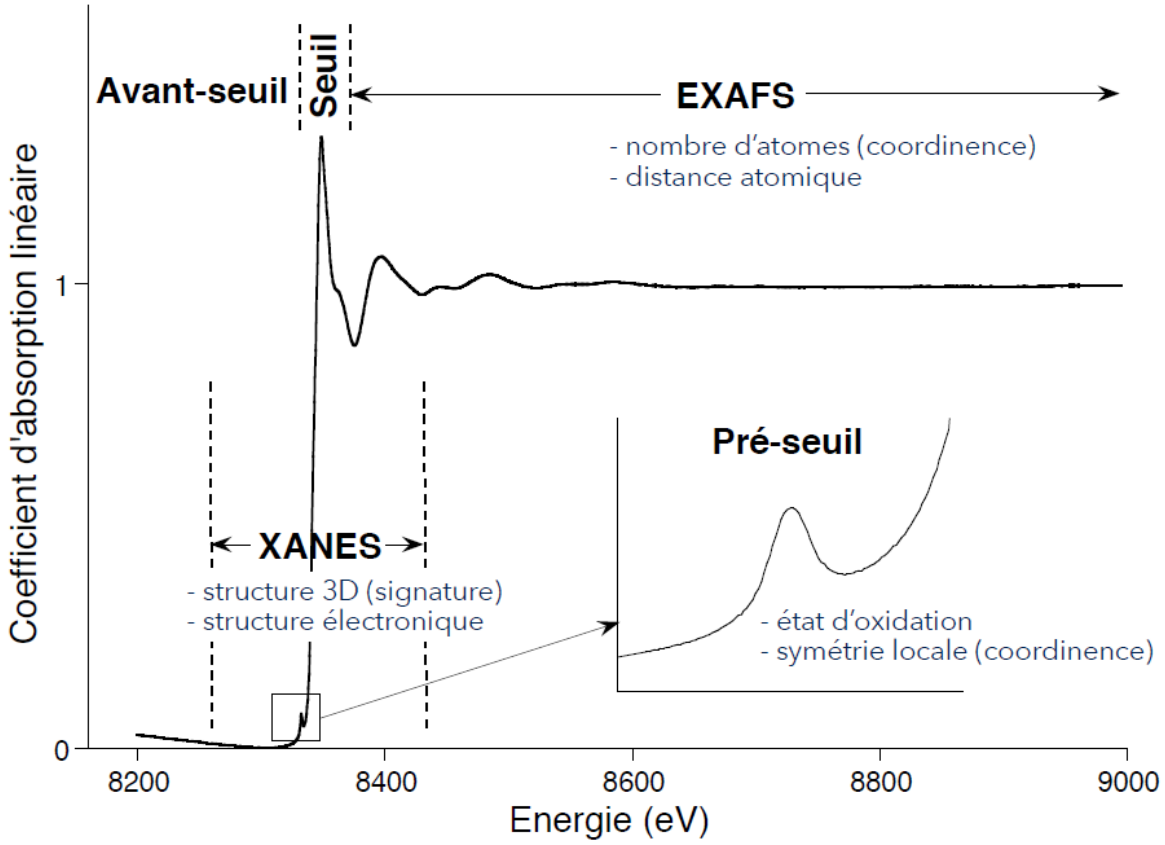


Figure II.16 : Exemple de spectre d'absorption (Ni au seuil K) et description des différentes régions d'étude (Source (Muñoz, 2021)).

La région XANES (pour « X-ray absorption near edge structure ») se situe entre -50 eV et +50 eV par rapport au seuil (ou niveau de Fermi, E_0).

- Lorsque $E << E_0$ l'énergie du photon n'est pas suffisamment élevée pour exciter un électron de cœur, le coefficient d'absorption est nul (après normalisation). Lorsque l'énergie E se rapproche du seuil E_0, il est possible que certaines transitions

électroniques aient lieu vers les premiers niveaux inoccupés (ou partiellement remplis) faisant apparaître un pré-seuil. Il est alors possible d'en déduire l'état d'oxydation de l'atome absorbeur ou encore des informations sur la structure locale (nombre de coordination).

- Lorsque $E \approx E_0$, une brusque augmentation du coefficient d'absorption a lieu, les photons incidents sont fortement absorbés et des électrons de cœur sont excités vers les couches vacantes, encore liées à l'atome, correspondant au seuil étudié. La position du seuil (ou raie blanche) peut informer sur le degré d'oxydation et la hauteur du seuil sur la densité d'état dans le niveau inoccupé d'arrivée. La hauteur de la raie blanche est également proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

- Lorsque l'énergie E dépasse légèrement E_0 (<50 eV), les photons absorbés permettent des transitions vers les états du continuum, émettant des électrons (appelés photoélectrons) avec une faible énergie cinétique. Ces photoélectrons peu énergétiques (car juste après seuil) ne vont pas beaucoup interagir avec les autres atomes. Ils vont essentiellement subir des phénomènes de diffusions multiples élastiques (changement de direction sans perte d'énergie) et se propager sur de longues distances (libre parcours moyen) avant de revenir vers l'atome absorbeur, générant des signatures particulières dans le spectre (*Figure II.17*). Ces variations sont spécifiques de la structure 3D (coordination, cristallinité) autour de l'atome absorbeur.

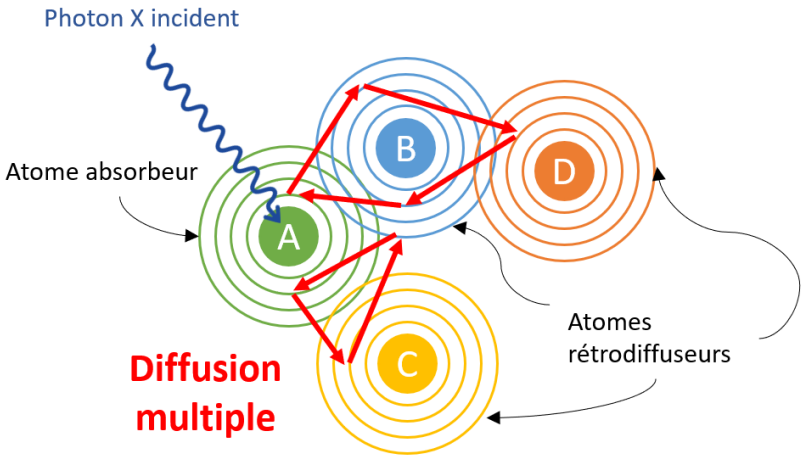


Figure II.17 : Schéma de principe de la diffusion multiple du photoélectron, à l'œuvre dans la région XANES d'un spectre d'absorption.

En fonction du seuil étudié, les transitions électroniques à l'œuvre ne sont pas exactement les mêmes (*Tableau II.1*). Seules certaines transitions électroniques sont « autorisées » par la mécanique quantique (règle de sélection dipolaire : $\Delta L = \pm 1$). Les niveaux d'énergie

inoccupés sondés et par conséquent les informations déductibles, sont légèrement différents entre les seuils K (plus sensible à la structure locale, car sondant les états p) et L_3 (plus sensible à la structure électronique, car sondant les états s et d).

Tableau II.1 : Niveaux électroniques sondés en fonction du seuil d'absorption d'après les règles de sélection de Russel-Saunders définies par la mécanique quantique.

Seuil	**Niveau électronique de départ (*nombres quantiques associés*)**	**États sondés au seuil (Δl = ±1)**	**États sondés au pré-seuil (Δl = 0, ±2)**
K	1 s (*n=1/l=0*)	p	d
L_3	2p (*n=2/l=1*)	s - d	p - f

La région EXAFS (pour « Extended X-ray Absorption Fine Structure ») s'étend de +50 eV jusqu'à +1000 eV (voire plus) par rapport au seuil (E_0). Lorsque l'énergie des photons absorbés est largement plus grande que E_0, le photoélectron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique importante et va interagir facilement avec les autres atomes. Par conséquent, ce photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple (avec ses premiers voisins) avant de revenir vers l'atome absorbeur (*Figure II.18*). Ces diffusions simples vont engendrer des interférences constructives et destructives en fonction de la position des atomes voisins par rapport à l'atome absorbeur, générant des oscillations sur le spectre. L'étude de ces faibles oscillations permet ainsi de caractériser la nature et le nombre d'atomes voisins occupant les premières sphères de coordination, leur distance à l'atome absorbeur ainsi que le désordre au sein du matériau. L'EXAFS constitue donc une sonde locale (maximum 4-5 Å) précise de la matière.

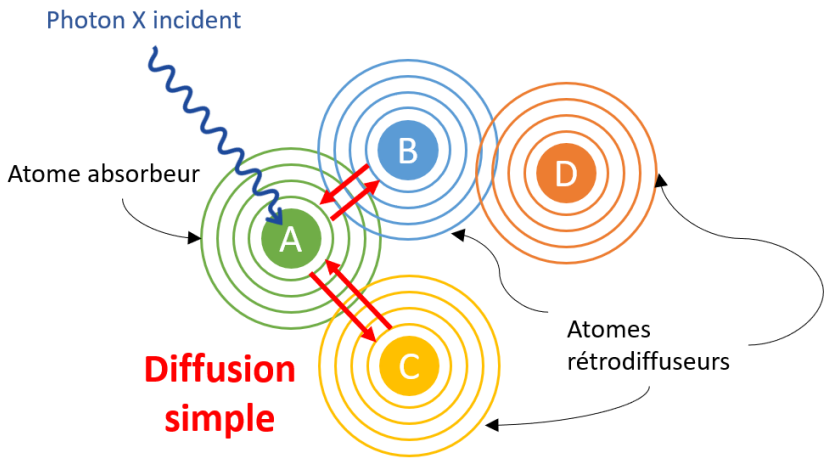


Figure II.18 : Schéma de principe de la diffusion simple du photoélectron, à l'œuvre dans la région EXAFS d'un spectre absorption.

(b) Modes de détection

Plusieurs modes de détection existent afin de récupérer le signal du coefficient d'absorption. En effet, différentes intensités de rayonnement peuvent être collectées durant une mesure XAS (*Figure II.19*).

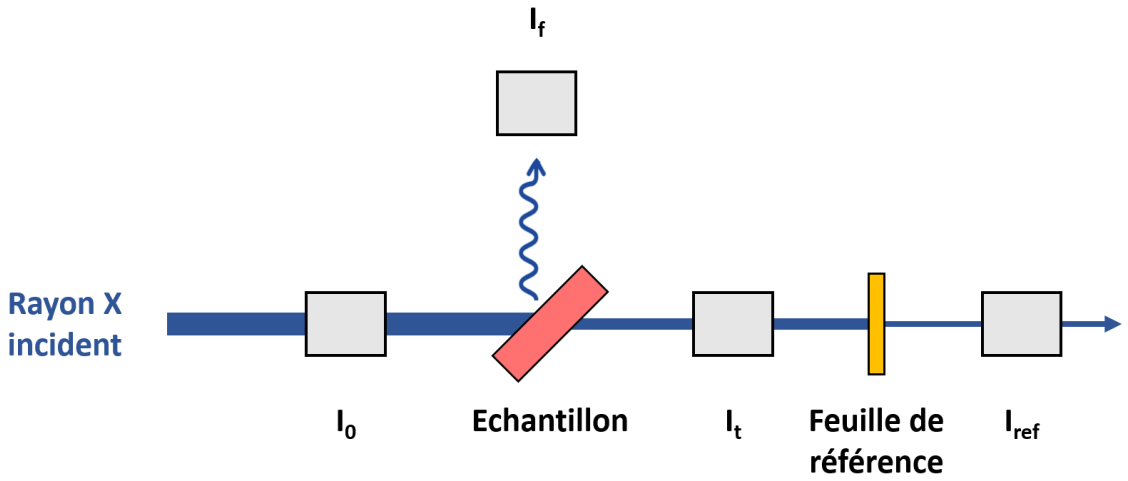


Figure II.19 : Schéma optique simplifié d'une mesure de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) et position des intensités mesurées.

Le mode standard en transmission mesure en continu l'intensité du faisceau transmis (I_t) et celle du faisceau incident (I_0) en fonction de l'énergie (E). Le coefficient d'absorption μ(E) s'écrit d'après l'Équation (II.7) comme :

$$\mu(E).x = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I_t(E)}\right) \qquad \text{(II.7)}$$

Avec :
x : l'épaisseur de matière traversée (en cm).

Ce mode est utilisé par défaut. Néanmoins, le spectre μ(E) peut être de mauvaise qualité (présence de bruit) si :

- Le signal transmis après l'échantillon est trop faible. Cela peut arriver si l'atome absorbeur est trop concentré dans l'échantillon. Dans ce cas, il est possible de faire varier l'épaisseur de l'échantillon ou sa concentration en atome absorbeur, en le diluant dans une matrice de mélange transparente aux rayons X (polyvinylpyrrolidone (PVP) ou nitrure de bore (BN)). En général, un rapport I_t/I_0 de 10% après le seuil d'absorption est idéal. Cela se produit également si la matrice contient un ou des éléments très absorbants (dû à une concentration élevée et à un seuil d'absorption inférieur, mais proche du seuil étudié). Le signal avant seuil ($E < E_0$) est alors grandement absorbé.

- Le saut du coefficient d'absorption Δμ(E) (entre E < E_0 et E > E_0) est trop faible. Cela peut arriver si la concentration de l'atome absorbeur est trop faible.

Dans ces cas, il est préférable de passer en mode de détection de fluorescence.

Le mode standard en fluorescence repose sur le fait qu'il est possible de récupérer le signal XAS par le phénomène de fluorescence (*Figure II.20*). Lors de l'absorption des rayons X, le photoélectron éjecté vers les niveaux inoccupés cause une lacune électronique (ou trou profond) dans un niveau de cœur. L'atome excité subit alors une relaxation en partie radiative, un électron de couche supérieure vient immédiatement combler cette lacune en émettant un photon de rayon X avec une énergie inférieure au rayon incident : la fluorescence X. C'est ce phénomène qui est mesuré lors d'observation par microscopie électronique pour réaliser des cartographies chimiques (Section II.2.4.1).

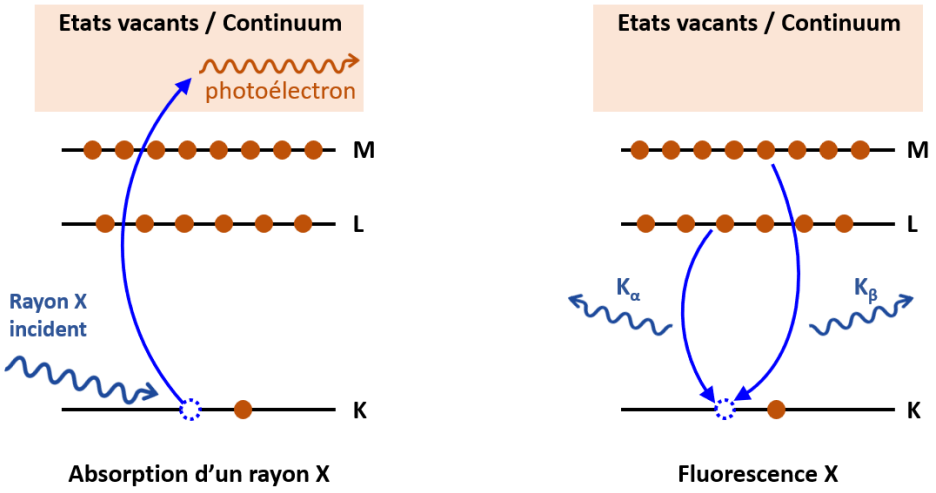


Figure II.20 : Schéma de principe du phénomène de fluorescence.

Comme les énergies d'absorption, les énergies d'émission de fluorescence pour un élément sont quantifiées en fonction des transitions électroniques concernées et sont parfaitement connues (Elam et al., 2002). Un détecteur de fluorescence X est placé près de l'échantillon et mesure l'intensité de fluorescence (I_f) de la raie sélectionnée. Le coefficient d'absorption s'écrit alors (Équation (II.8)) :

$$\mu(E) \propto \frac{I_f(E)}{I_0(E)} \qquad \text{(II.8)}$$

Ce mode de détection est généralement utilisé lorsque la concentration de l'atome absorbeur est très faible (<<1 wt% = 10 000 ppm), ou lorsque l'effet absorbant de la matrice est très fort, puisque cette mesure ne nécessite pas que le faisceau incident I_0 traverse complètement la matrice (I_t n'est pas utilisé pour cette analyse en fluorescence

X). Néanmoins, au-delà de la sensibilité des détecteurs, plusieurs phénomènes physiques peuvent affecter la qualité du spectre de μ(E) :

- Il peut exister un effet d'auto-absorption (« overabsorption » ou « self-absorption » en anglais) qui survient lorsque l'échantillon est trop concentré en atome absorbeur (≥1 wt%) ou trop épais (Goulon et al., 1982). Dans ces cas, l'Équation (II.8) n'est plus entièrement valide. En effet, la profondeur de pénétration du faisceau incident dans l'échantillon varie en fonction de la valeur de μ(E) : elle diminue lorsque μ(E) augmente et inversement. Cela a pour effet d'atténuer le pic de la raie blanche ainsi que les premières oscillations EXAFS (sans agir sur la phase). Il existe des algorithmes de correction de cet effet (Tröger et al., 1992), mais il est en général difficile de garantir son succès sans comparer le signal avec celui obtenu en mode transmission.

- La fluorescence émise par le matériau sondé peut en partie être réabsorbée par les éléments présents dans l'échantillon ou dans l'air séparant l'échantillon du détecteur, atténuant alors le signal que l'on souhaite détecter. En effet, la fluorescence X émise est soumise aux mêmes phénomènes d'absorption que le rayon incident, bien qu'ayant une énergie inférieure. Les éléments ayant des seuils d'absorption inférieurs à l'énergie de la fluorescence émise en absorberont donc une partie, d'autant plus fortement lorsque ces seuils sont proches de l'énergie de fluorescence.

- En plus de la fluorescence de l'élément sondé, le détecteur reçoit également celle des éléments présents dans l'échantillon ou son environnement qui ont absorbé une partie du rayonnement (incident ou de fluorescence), ainsi que les rayons X de fond, provenant de la diffusion du faisceau incident par l'échantillon ou par les instruments de l'expérimentation. Par conséquent, le détecteur peut vite saturer et il peut exister des interférences avec l'élément sondé, lorsque les raies d'émission de cet élément et des éléments perturbateurs sont proches (chevauchement des spectres d'émission) et que la résolution en énergie du détecteur (généralement 150-300 eV) n'est pas assez précise pour les séparer. Afin de minimiser les effets de diffusion et de maximiser la fluorescence, l'échantillon est placé selon un angle de 45° par rapport au faisceau incident et le détecteur est placé à 90° (*Figure II.19*). Afin de contourner les limitations d'interférence avec les autres éléments, il est possible d'utiliser un mode de détection en fluorescence à haute résolution.

Le mode en fluorescence à haute résolution (HERFD) repose sur l'utilisation de cristaux analyseurs monocristallins permettant de sélectionner avec une très haute résolution (≈ 1 eV) la raie de fluorescence étudiée (le maximum du pic) avant de l'envoyer vers le détecteur (*Figure II.21*). Cette sélection se base sur la loi de Bragg (Équation (II.3))

et sur une géométrie instrumentale bien précise (géométrie de Johann). C'est le même principe que celui utilisé par la microsonde EPMA (Section II.2.4.1).

En plus de contourner les limitations liées à la détection par fluorescence, cette technique améliore aussi la qualité du signal XANES obtenu (traits caractéristiques mieux visibles). En effet, la résolution des cristaux analyseurs est souvent plus fine que la largeur énergétique du niveau de cœur (reliée à la durée de vie du trou profond créé au cours du processus d'absorption par le principe d'incertitude d'Heisenberg) limitant intrinsèquement l'analyse XAS (Proux et al., 2017).

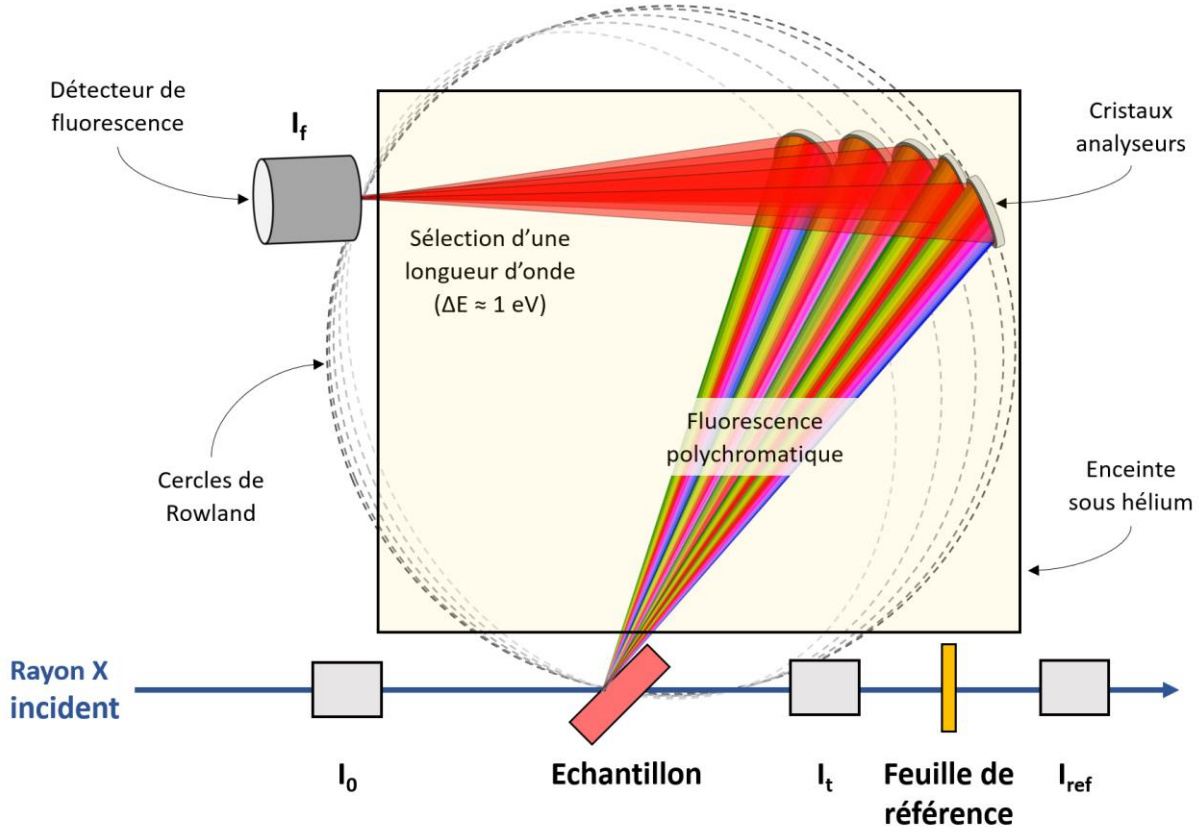


Figure II.21 : Schéma de principe du mode de détection en fluorescence à haute résolution par sélection de la longueur d'onde de fluorescence (HERFD).

Un inconvénient de ce mode de détection réside dans la faible intensité de fluorescence qui arrive jusqu'au détecteur impliquant la nécessité d'augmenter le temps de comptage lorsque la concentration en élément absorbeur est limitée pour obtenir un bon rapport signal/bruit. En effet, au vu de la symétrie du système, le signal parcourt nécessairement plusieurs mètres pendant lesquels il est en partie réabsorbé. Afin de limiter cet effet, le trajet optique du signal de fluorescence doit s'effectuer au maximum sous He. De plus, l'angle solide de fluorescence capté est nécessairement plus faible que lorsque le détecteur se trouve à proximité. Afin de pallier ce dernier point, il est nécessaire de multiplier le nombre de cristaux analyseurs.

Dans chacun de ces modes, une feuille de référence (soit de l'élément étudié, soit d'un élément avec un seuil proche) est placée derrière l'échantillon (*Figure II.19*). Le signal XANES de cette référence est acquis en parallèle ou entre chaque mesure et permet de vérifier qu'il n'y a pas eu de dérive d'énergie pendant les mesures.

(c) Préparation des échantillons et des composés de référence

Les échantillons solides sont homogénéisés par broyage au mortier puis préparés sous forme de pastille (généralement de 5 mm de diamètre soit 20-50 mg). Compte tenu des concentrations assez faibles en REEs dans les résidus étudiés, ils ont été passés en mode fluorescence. Les échantillons liquides sont soit déposés sous forme de goutte (avec ou sans ajout de glycérol) puis congelés à l'azote liquide dans les mêmes porte-échantillons que pour les pastilles, soit injectés dans une cellule pour liquide à épaisseur variable (*Figure II.22*).

Dans le cas du mode en transmission, l'épaisseur du liquide est alors calculée afin d'obtenir un saut de seuil théorique de $\Delta\mu = 1$ (et respecter le critère $\mu x < 4$ pour un rapport signal/bruit optimal après seuil) à l'aide des logiciels Hephaestus (v0.9.26) et Absorbix (v3.02) (Michalowicz et al., 2009).

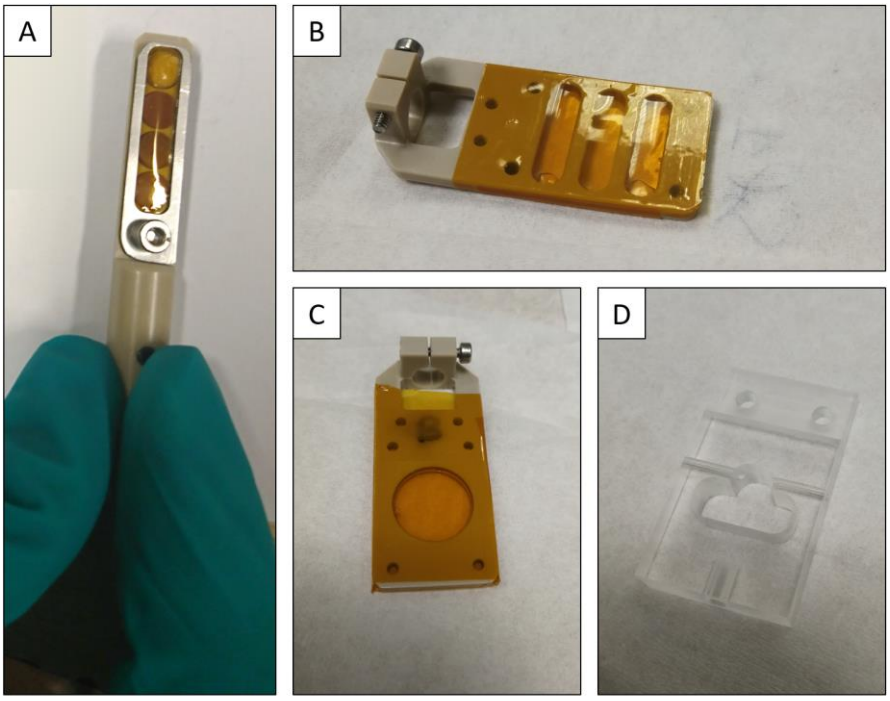


Figure II.22 : Photographies (A) d'un porte-échantillon pour pastilles (5 mm de diamètre), contenant une goutte de liquide congelée et trois échantillons solides, et (B), (C), (D) de cellules pour liquide, d'épaisseur et de géométrie variables.

En plus de la préparation des échantillons (solides ou liquides) de spéciation inconnue, l'analyse XAS nécessite également la préparation de composés de références (solides ou liquides) dont la spéciation et la concentration sont connues. Leur analyse servira de base de comparaison pour déterminer la spéciation des échantillons. Pour chaque expérience, une série de composés de référence est choisie en fonction des hypothèses de départ sur la spéciation. Il peut s'agir de produits commerciaux sous forme solide (oxyde, carbonate, phosphate…), de produits de synthèse solides (phosphate plus ou moins amorphe, dopage ou adsorption sur des minéraux…) ou liquides (ions en solution à différentes concentrations, complexes organométalliques…). Ces composés de référence constituent souvent la majorité des analyses XAS réalisées bien qu'il soit parfois possible de s'appuyer sur des données acquises par d'autres utilisateurs à l'aide de base de données comme SSHADE (Schmitt et al., 2018). La liste des composés de référence pour chaque expérience et les synthèses associées sont décrites dans l'Annexe A.

La préparation des composés de référence s'effectue de la même manière que pour les échantillons. Cependant, la plupart des composés de référence solides (hors dopage et adsorption) nécessitent une dilution avec une matrice de mélange (PVP ou BN). Dans le cas du mode en transmission, le taux de dilution a été calculé selon les mêmes critères que précédemment ($\Delta\mu = 1$ et $\mu x < 4$) avec les mêmes logiciels. Pour les composés de référence liquides, c'est la concentration en élément absorbeur et/ou l'épaisseur qui a été adaptée pour respecter ces critères. Pour le mode en fluorescence, la dilution (solide ou liquide) est calculée pour obtenir une concentration comprise entre 1000 et 6000 ppm.

(d) Acquisition des données

Les mesures en XAS se basent sur l'analyse des structures fines des spectres obtenus, par conséquent la résolution en énergie ($\Delta E/E$) de la source doit être la plus fine possible. Les photons X incidents doivent être assez énergétiques pour exciter les raies d'absorption des REEs, mais surtout le flux (ou l'intensité) de photons doit être extrêmement élevé, pour que des quantités relativement faibles ($\approx$ 100 ppm) de REEs puissent être excitées tout en gardant un rapport signal/bruit satisfaisant.
Ces conditions ne peuvent être remplies qu'en utilisant une source synchrotron.

Dans un synchrotron, les rayons X sont générés grâce à des électrons. Les électrons émis par un canon à électrons sont progressivement accélérés jusqu'à la vitesse de la lumière dans un accélérateur linéaire (linac), puis ils vont gagner en énergie dans un anneau de booster jusqu'à atteindre quelques GeV et enfin ils sont injectés dans un anneau de stockage, de plusieurs centaines de mètres de circonférence. Dans cet anneau, ces électrons de très hautes énergies sont déviés par des aimants. Cette déviation leur fait perdre de l'énergie sous forme de rayons X (rayonnement synchrotron), qui sont émis tangentiellement à la trajectoire de l'anneau puis acheminés jusqu'à une cabine optique où ils seront mis en forme pour les besoins de l'expérience à l'aide d'instruments optiques (monochromateurs, miroirs, fentes, filtres) et finalement envoyés dans la cabine

expérimentale, contenant l'ensemble des instruments pour réaliser la mesure XAS (*Figure II.23*).

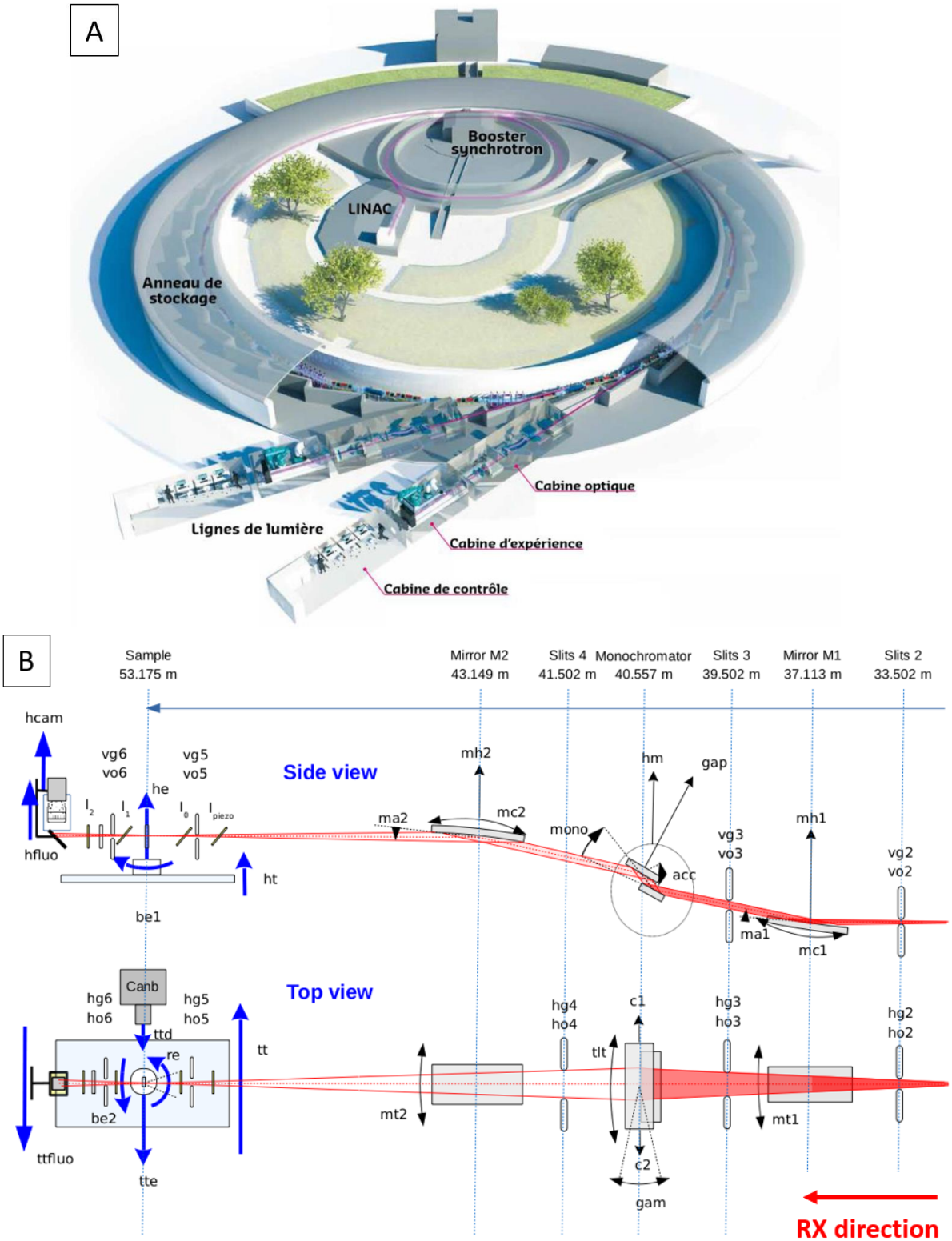


Figure II.23 : (A) Schéma représentatif des différentes parties d'un synchrotron. (B) Schéma du trajet optique du faisceau synchrotron dans la cabine optique et expérimentale et liste des différents éléments optiques, vue de profil et de haut (source www.esrf.fr).

Le *Tableau II.2* synthétise les différentes expériences de XAS réalisées au synchrotron pour cette étude ainsi que les principales conditions expérimentales associées.

Tableau II.2 : Liste des caractéristiques expérimentales correspondant aux différentes expériences réalisées au synchrotron pour cette étude.

Lignes utilisées	**BM 16 (ESRF)**		**BM 23 (ESRF)**		**BM 30 (ESRF)**
Éléments et seuils sondés	La (L_3)	Nd (L_3)	La (K)	La (L1)	Y (K)
Énergie du seuil (eV)	5483	6208	38925	6266	17038
Information obtenue	XANES	XANES	XANES, EXAFS ($k = 16$ Å^{-1})	XANES	XANES, EXAFS ($k = 12$ Å^{-1})
Mode de détection utilisé pour les échantillons	HERFD	HERFD	Transmission, Fluorescence		Transmission, Fluorescence
Nombre et type de cristaux analyseurs	12 (Si400)	5 (Si331)	/		/
Taille du faisceau (µm²)	200 x 70	200 x 70	1000 x (1000-4500)		200 x 150
Type d'échantillons étudiés	Résidus		Résidus / Lixiviats de dissolution des REXs		Résidus / Lixiviats et culots de dissolution des REXs

Les expériences de XAS ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (France) sur les lignes de lumière BM16 (CRG-FAME-UHD), BM30 (CRG-FAME) et BM23.

La ligne BM23 a la spécificité d'avoir une gamme d'énergie allant jusqu'à 75 keV, contrairement à BM16 (max 20 keV) et BM30 (max 40 keV), permettant ainsi d'exciter facilement les raies K des REEs. La ligne BM16 est dédiée à la détection en mode fluorescence de haute résolution (HERFD). Les mesures ont été réalisées à basse température (10-20 K) à l'aide d'un cryostat à l'He, pour éviter toute altération des échantillons par le faisceau incident. Les temps de comptage (1-4 s) et les pas d'énergie varient lors des analyses (typiquement : $\Delta E = 5$ eV avant le seuil, $\Delta E < 1$ eV autour du seuil, $\Delta k = 0{,}05$ Å^{-1} après seuil). Chaque scan dure une trentaine de minutes et chaque échantillon à analyser est mesuré plusieurs fois (de 3 à 17 scans en fonction de la qualité visuelle du signal) en déplaçant à chaque fois le faisceau sur l'échantillon afin de diminuer le risque d'évolution de la spéciation sous faisceau. Ceci permet également d'augmenter le rapport signal/bruit et de gagner en représentativité au niveau de l'échantillon.

Les composés de référence, de spéciation connue, sont également analysés de la même manière lors de chaque expérience (de 1 à 8 scans en fonction de la qualité du signal). Ils serviront de base de comparaison pour déterminer la spéciation des échantillons par ajustement de combinaison linéaire (LCF).

(e) Analyse des données XAS

- Prétraitement :

Chaque spectre acquis nécessite plusieurs étapes de traitement avant d'être exploitable. Les spectres bruts sont d'abord corrigés en énergie en fonction des décalages du E_0 (définie comme le maximum de la dérivée au niveau du seuil) observés sur les spectres XAS de la feuille métallique de référence enregistrée simultanément. Cette étape de calibration permet de corriger des dérives potentielles de la ligne optique du synchrotron, qui peuvent arriver lorsque les analyses s'étendent sur plusieurs jours. Après avoir moyenné les spectres correspondant à un même échantillon, les spectres sont normalisés. La normalisation consiste à soustraire les valeurs de μ(E) avant seuil et à fixer la hauteur du saut d'absorption (Δμ(E)) à 1 afin de pouvoir comparer les structures des spectres entre elles sans tenir compte des différences liées à la matrice et à la concentration en atome absorbeur (*Figure II.24*).

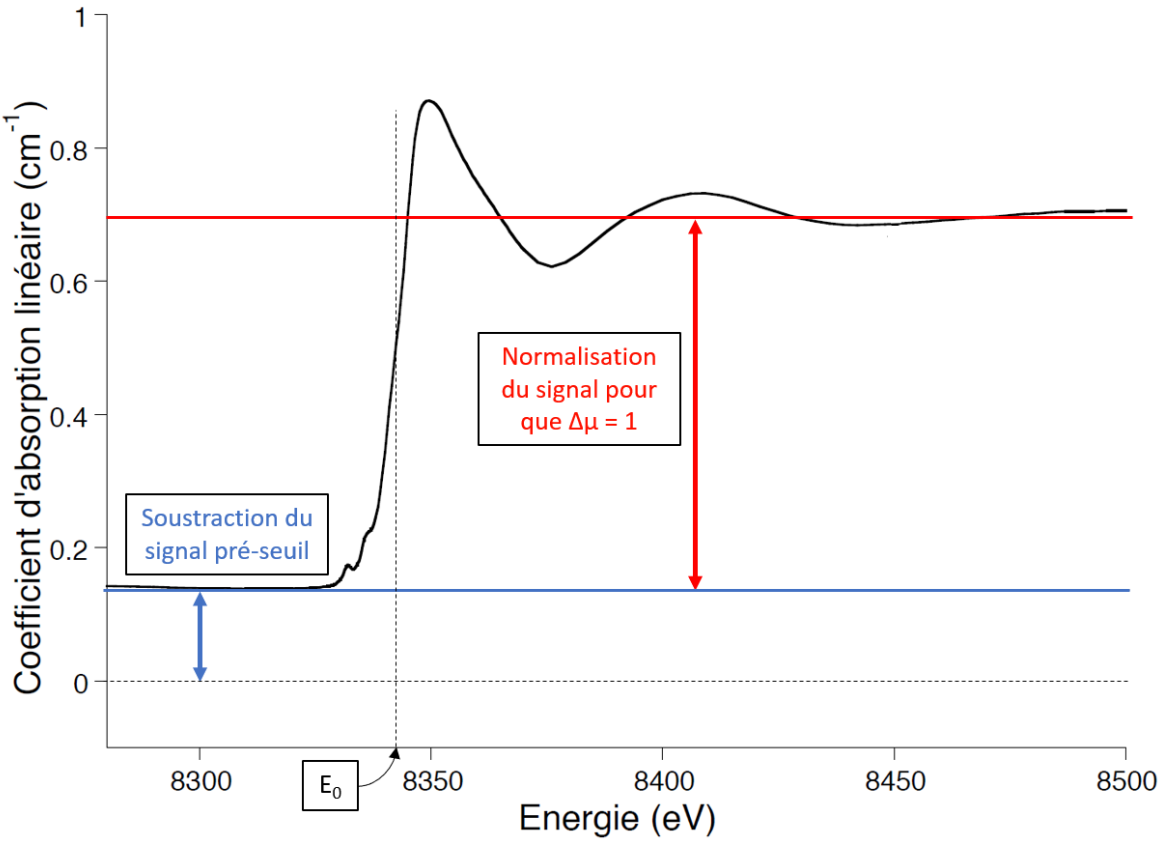


Figure II.24 : Illustration de l'étape de normalisation (ex : spectre Ni au seuil K), étape clef du pré-traitement des spectres XAS (adapté de Muñoz (2021)).

- Ajustement par combinaisons linéaires (LCF)

La région XANES d'un échantillon (sur l'intervalle [E_0 -50 eV ; E_0 +200 eV]) est alors comparée à celle des composés modèles en réalisant des ajustements par combinaison linéaire. Ces LCF purement mathématiques nous permettent de faire des hypothèses sur la spéciation la plus probable des échantillons pour l'élément étudié. Les meilleurs ajustements sont définis à l'aide d'outils statistiques. Les paramètres « R factor », « χ^2 » et « reduced χ^2 ou χ^2_{red} » (définit respectivement par les Équations (II.9) et (II.10) et (II.11)) sont des indicateurs statistiques utilisés pour estimer la non-concordance entre un spectre expérimental et ceux issus des combinaisons linéaires. Plus ces paramètres sont faibles, meilleure est la qualité de l'ajustement pour un échantillon et un ensemble de composés de référence donnés.

$$R\ factor = \frac{\sum_{p=1}^{N}[data(p) - fit(p)]^2}{\sum_{p=1}^{t}[data(p)]^2} \quad \text{(II.9)}$$

$$\chi^2 = \frac{N_{ind}}{N}\sum_{p=1}^{N_{ind}}\frac{[data(p) - fit(p)]^2}{\varepsilon(p)^2} \quad \text{(II.10)}$$

$$\chi^2_{red} = \frac{1}{d}\cdot\chi^2 = \frac{1}{N_{ind} - V}\cdot\chi^2 \quad \text{(II.11)}$$

Avec :
N : le nombre total de points p dans le spectre.
data(p) : la valeur du spectre expérimental au point.
fit(p) : la valeur de l'ajustement par LCF en un point.
N_{ind} : le nombre de points p indépendants dans le spectre.
ε(p) : l'incertitude mesurée au point de donnée p.
d : le degré de liberté du système.
V : le nombre de variables à ajuster, c'est-à-dire le nombre de spectres de référence utilisés dans le LCF.

En raison de la complexité à déterminer le nombre exact de points indépendants, ainsi que la valeur de l'incertitude, ces formules peuvent être simplifiées avec : N_{ind} = N et ε(p)=1.

Bien qu'aucun de ces paramètres ne représente un critère de qualité absolu, χ^2_{red} tient compte des degrés de liberté dans l'ajustement. Il peut alors être utilisé pour comparer la qualité relative de deux ajustements (pour un même échantillon) qui utilisent le même intervalle, mais différents types et/ou nombre de spectres de référence dans les combinaisons linéaires. Selon Kelly et al. (2008), deux ajustements sont considérés comme significativement différents lorsque le rapport de leurs paramètres χ^2_{red} est supérieur à deux écarts-types (Équation (II.12)).

$$\frac{\chi^2_{red}(i)}{\chi^2_{red}(j)} \geq 2\sqrt{\frac{2}{d}} + 1 = \sqrt{\frac{2}{N-V}} + 1 \qquad \text{(II.12)}$$

Avec :
$\chi^2_{red}(i)$ et $\chi^2_{red}(j)$: les valeurs de χ^2_{red} pour deux ajustements i et j significativement différents pour un même spectre expérimental.

Dans notre étude, ce critère a été utilisé pour rajouter une dimension statistique aux résultats des LCF obtenus sur des spectres expérimentaux ayant des niveaux de bruit très différents. En effet, dans le cas d'un spectre bruité, un grand nombre de combinaisons de composés modèles peuvent s'ajuster correctement aux données expérimentales. Il ne semble donc pas raisonnable de se fier uniquement au meilleur ajustement.

- La première étape consiste à établir la valeur du critère de significativité à l'aide de l'Équation (II.12) en fonction du nombre de points utilisés dans l'intervalle d'ajustement et du nombre de variables d'ajustement.

- Ensuite, il s'agit d'identifier tous les ajustements significativement identiques au meilleur ajustement (inférieur au critère de significativité), qui ont ensuite été définis comme de « bons ajustements ».

- Enfin, le nombre d'apparitions des composés de référence dans les bons ajustements est comptabilisé. Arbitrairement, seuls les composés de référence avec une contribution supérieure à 25% dans l'ajustement sont pris en compte pour connaître les composés majoritairement présents. Le pourcentage d'occurrence de chaque composé de référence dans l'ensemble des bons ajustements est alors obtenu.

Le traitement de la partie EXAFS peut se faire de manière similaire, à l'exception qu'il nécessite, en plus, l'extraction de la fonction oscillante de faible amplitude χ(E) (ou χ(k) si on raisonne en fonction du vecteur d'onde k) en paramétrant une fonction polynomiale (ou spline) passant par toutes les oscillations (*Figure II.25*, Équations (II.13), (II.14)).

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \qquad \text{(II.13)}$$

Avec :
μ(E) : le coefficient d'absorption.
μ_0(E) : la fonction spline.

Le passage d'énergie en vecteur d'onde k se fait par la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2.m_e}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}(E - E_0)} \approx \sqrt{\frac{E - E_0}{3{,}81}} \qquad \text{(II.14)}$$

Avec :
k : le vecteur d'onde en $Å^{-1}$.
m_e : la masse de l'électron.
h : la constante de Planck.
E : l'énergie en eV.
E_0 : l'énergie du seuil.

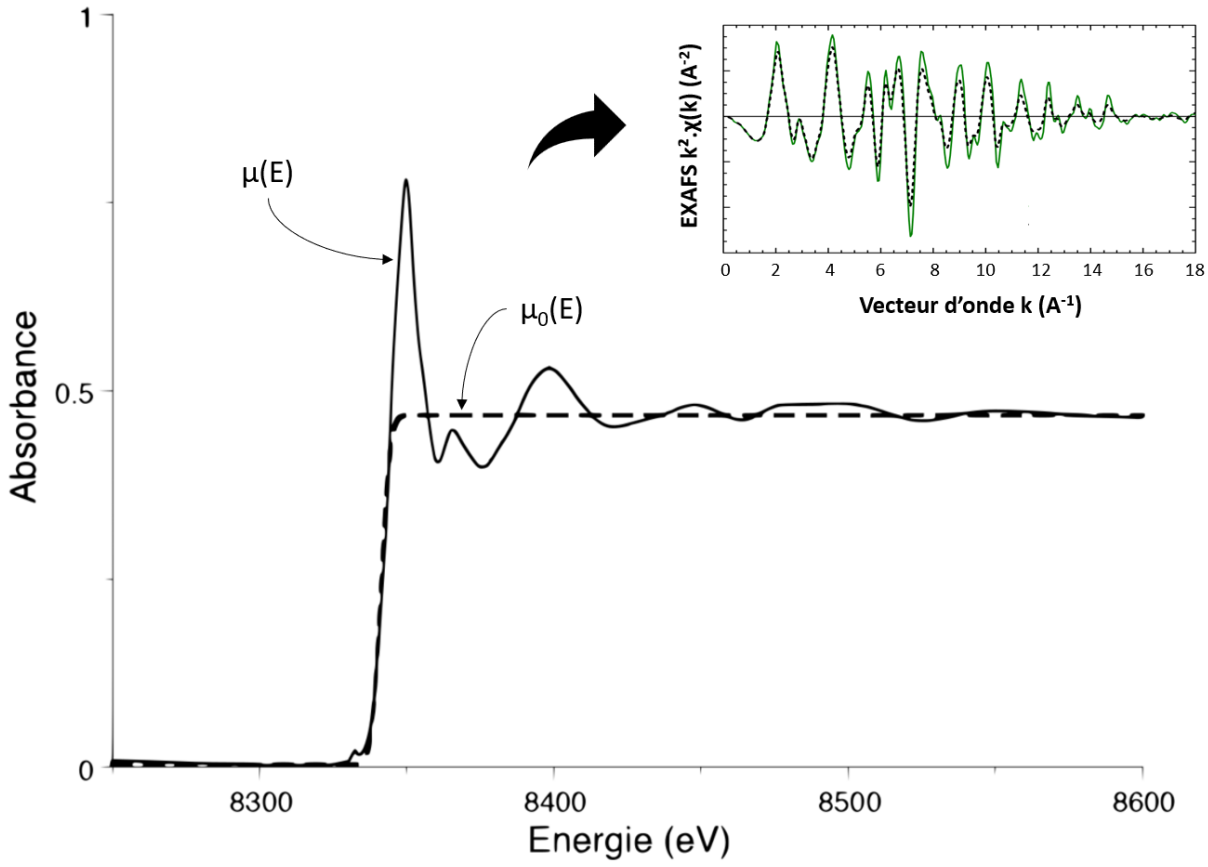


Figure II.25 : Illustration de l'extraction de la fonction oscillante, représentée ici en $k^2\chi(k)$, lors du traitement EXAFS (ex : spectre Ni au seuil K) (adapté de Muñoz (2021)).

χ(k) est souvent multipliée par k^2 pour mieux visualiser les oscillations en fin de spectre. Il est alors possible de comparer cette fonction oscillante χ(k) avec celles des composés modèles de manière similaire au XANES. La région EXAFS étant très sensible à la moindre variation proche de l'atome absorbeur, les résultats complèteront bien l'étude du XANES.

- Formalisme et affinement EXAFS

Il est également possible de récupérer des informations concernant la spéciation de l'élément étudié directement à partir de l'affinement des paramètres de la fonction (χ(k)) avec des modèles théoriques. En effet, d'après le développement de l'Équation (II.6), l'Équation EXAFS, peut s'écrire (dans l'approximation de la diffusion simple et de l'onde plane) (Équation (II.15)) :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2}{kR_j^2} \left| f_j(k,\pi) \right| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \sin\left(2kR_j + \delta_j(k)\right) \qquad \text{(II.15)}$$

Avec :
L'indice j représente les couches d'atomes rétrodiffuseurs identiques.
f_j est une fonction d'amplitude de rétrodiffusion et δ_j est une fonction du déphasage de rétrodiffusion. Ces deux termes peuvent être calculés pour une certaine valeur de k.
$\lambda_j(k)$ le libre parcours moyen du photoélectron et S_0^2 un terme lié aux effets multiélectroniques. Ces deux termes sont maintenus constants pour une série d'échantillons.

Il reste alors les paramètres suivants que l'on cherche à affiner :

- N_j : le nombre d'atomes voisins de type j (coordinence ou nombre de coordination).
- R_j : la distance entre l'atome absorbeur et la couche d'atomes j.
- σ_j : le facteur de Debye-Waller, qui caractérise le désordre structural (distribution des distances) et/ou thermique.

Concrètement, après avoir extrait la fonction oscillante expérimentale χ(k), la stratégie est de créer un modèle EXAFS théorique et de le comparer aux données expérimentales. Ce modèle est construit à l'aide du code « FEFF » qui permet de simuler un signal EXAFS à partir de chemins de diffusions (sélectionnés pour être probables). L'ajustement de ce modèle aux données expérimentales permet d'estimer les paramètres N, R et σ.

L'ensemble de ces traitements a été effectué sur les logiciels Athena (v0.9.26) (Ravel & Newville, 2005), XAS Viewer (Larch, v0.9.65) (Newville, 2013) et Fastosh (1.0.4) (Gautier, 2018).

- Simulation XANES

La région XANES peut elle aussi se prêter à des simulations, mais comme elle repose sur des phénomènes de diffusions multiples à longue distance, il est très difficile de se rapprocher du signal expérimental, notamment avec les REEs. La section III.3.3.2(c) traite spécifiquement de cette question à l'aide du logiciel FDMNES (Buna et al., 2021; Joly, 2001).

II.3. Description des procédés chimiques

Afin de récupérer les éléments de terres rares (REEs) dans les résidus étudiés, des expériences de lixiviation et de précipitation ont été réalisées. Ces expériences ont été menées dans l'objectif de déterminer le potentiel de l'utilisation des solvants eutectiques profonds (DESs) comme alternative aux solvants de lixiviation plus classiques. Cet objectif vise d'une part à évaluer la faisabilité de l'utilisation des DESs pour la récupération des REEs, présents en faibles teneurs, dans des matrices complexes. Il s'agit aussi d'évaluer l'efficacité des systèmes DESs en les comparant à d'autres systèmes, d'un point de vue du pourcentage de récupération et de la sélectivité. Enfin, des expériences de dissolution de phases synthétiques de REEs ont été menées afin de comprendre les mécanismes en jeu lors de l'interaction entre les DESs et les REEs. Les protocoles de formulation et de caractérisation des DESs sont également décrits dans cette partie.

Les DESs n'ayant pas été utilisés dans de précédentes études ni au CEREGE ni à l'ICSM, ces expériences de chimie ont fait l'objet d'un développement méthodologique continu tout au long de l'étude. Seuls les principaux protocoles sont décrits dans la suite de ce chapitre. Les principaux points concernant l'évolution des protocoles sont mentionnés plus en détail dans l'Annexe B.

II.3.1. Formulation des solvants eutectiques profonds (DESs)

Les DESs sont des solvants nécessitant une étape de formulation, car ils ne sont pas directement commercialisés. Cette préparation peut s'effectuer de différentes manières. Dans tous les cas, cela consiste au mélange d'une espèce donneuse de liaison hydrogène (HBD) et d'une espèce accepteuse de liaisons hydrogène (HBA) dans des proportions bien précises avec un apport d'énergie.

II.3.1.1. Etape de screening : formulation au bain-marie

Parmi les nombreuses possibilités de formulation des DESs, notre choix s'est porté essentiellement sur les mélanges à base d'acides carboxyliques (ou acides organiques), comme HDB, et de chlorure de choline ($(CH_3)_3NCH_2CH_2OH^+Cl^-$ ou $C_5H_{14}ClNO$, abrégé « ChCl » dans la suite), comme HBA (*Figure II.26*). En effet, la capacité de ces mélanges à dissoudre les oxydes métalliques selon Abbott et al. (2005, 2006) en font de bons candidats de départ pour notre étude.

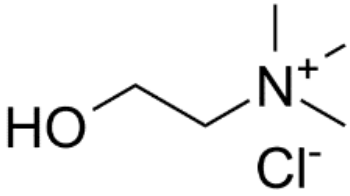


Figure II.26 : Formule topologique du chlorure de choline (99 wt%), utilisé comme accepteur de liaison hydrogène (HBA) dans les solvants eutectiques profonds (DESs) de cette étude.

Pour les expériences de screening, 10 acides organiques différents ont été choisis pour être mélangés avec le ChCl (*Tableau II.3*). Ces mélanges ont été sélectionnés, car ils ont été décrits de façon détaillée par Crespo et al. (2018) à l'exception de l'acide maléique (étudié à visée exploratoire). La majorité de ces mélanges ont également déjà été utilisés à des fins de dissolution de composés inorganiques (Entezari-Zarandi & Larachi, 2019; Pateli et al., 2020a; Riaño et al., 2017; Rodriguez Rodriguez et al., 2020; Söldner et al., 2019; Zürner & Frisch, 2019). Le DES à base de ChCl et d'urée (CH_4N_2O) comme accepteur de protons a également été testé car il s'agit du DES le plus couramment utilisé dans la littérature (Entezari-Zarandi & Larachi, 2019; Landa-Castro et al., 2020; Pateli et al., 2020a; Rodriguez Rodriguez et al., 2020; Rozelle et al., 2016; Söldner et al., 2019; Zürner & Frisch, 2019). Tous les mélanges ont été effectués sans et avec ajout d'eau pour diminuer la viscosité, jusqu'à une valeur de 10 wt%, en prenant en compte l'eau déjà présente dans les composés.

Ces DESs ont été formulés au bain-marie. Concrètement, le ChCl, très hygroscopique, est préalablement séché à l'étuve à 90°C pendant au moins 2 h, puis placé au dessiccateur, sous vide, avant pesée, afin d'enlever un maximum de traces d'H_2O. Les acides organiques sont placés sous dessiccateur quelques heures avant le mélange. Les quantités de HBA et de HBD sont pesées et introduites dans un flacon fermé de 25 mL, selon les compositions molaires eutectiques indiquées dans la littérature (*Tableau II.4*) et pour un total de 10 g, puis agité à la main. Les flacons sont ensuite placés dans un bain thermostaté (WNB 14 Memmert) avec agitation en translation horizontale (120 cycles/min), à des températures variables entre 50 et 90°C selon les mélanges (*Tableau II.4*), jusqu'à ce que les solutions deviennent liquides et transparentes. Dans le cas des DESs avec 10 wt% H_2O, l'eau est ajoutée une fois les DESs formés.

Les solvants obtenus sont ensuite stockés à température ambiante (pas plus d'un mois) avant utilisation pour les expériences de lixiviation ou analyse.

Tableau II.3 : Description des molécules utilisées comme donneuses de liaison hydrogène (HBD) pour la formulation des DESs pour l'étape de screening.

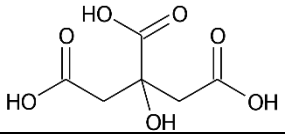
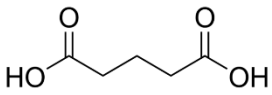
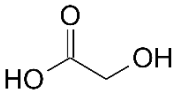
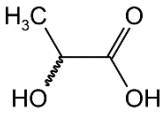
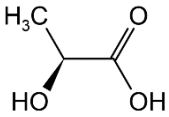
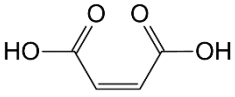
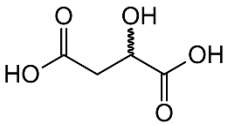
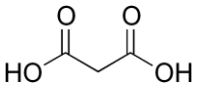
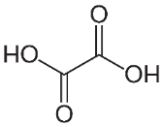
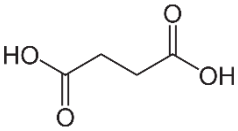
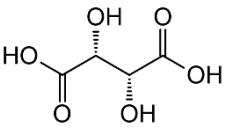
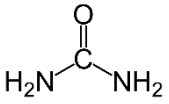
Nom du composé (pureté)	Quantité théorique d'H_2O présente (wt%)	Abréviation	Formule	Structure moléculaire
Acide citrique (100 wt%)	0	CA	$C_6H_8O_7$	
Acide glutarique (99 wt%)	0	GluA	$C_5H_8O_4$	
Acide glycolique (99 wt%)	0	GlyA	$C_2H_4O_3$	
Acide lactique DL (90 wt%)	10	LA	$C_3H_6O_3$	
Acide lactique L(+) anhydre (98 wt%)	0	LAA	$C_3H_6O_3$	
Acide maléique (99 wt%)	0	MaleA	$C_4H_4O_4$	
Acide malique DL (98 wt%)	0	MaliA	$C_4H_6O_5$	
Acide malonique (99 wt%)	0	MaloA	$C_3H_4O_4$	
Acide oxalique dihydraté (99 wt%)	29	OA	$C_2H_2O_4.2H_2O$	
Acide succinique (99,5 wt%)	0	SA	$C_4H_6O_4$	
Acide tartrique (L+) (99,5 wt%)	0	TA	$C_4H_6O_6$	
Urée (99,5 wt%)	0	Ur	CH_4N_2O	

Tableau II.4 : Conditions de formulation des DESs pour l'étape de screening.

HBD	x_{HBD} sans H_2O *(théorique)*	Température de fusion (K) *(théorique)*	Température de formulation (°C) *(expérimental)*	Référence
CA	0,31	336	>90	(Crespo et al., 2018)
GluA	0,5	305	80	(Crespo et al., 2018)
GlyA	0,52	278	75	(Crespo et al., 2018)
LA	0,6	265	70	(Crespo et al., 2018)
LAA	0,6	265	70	(Crespo et al., 2018)
MaleA	0,38*	/	90	*déterminé expérimentalement
MaliA	0,4	330	>90	(Crespo et al., 2018)
MaloA	0,49	274	75	(Crespo et al., 2018)
OA	0,5	309	70	(Crespo et al., 2018)
SA	0,46	322	90	(Crespo et al., 2018)
TA	0,33	306	>90	(Crespo et al., 2018)
Ur	0,67	298	75	(Meng et al., 2016)

II.3.1.2. Formulation sous micro-ondes

Pour l'ensemble des autres étapes de l'étude, les DESs ont été formulés à l'aide d'un réacteur à micro-ondes (Discover 2.0, CEM) afin de favoriser l'agitation, l'uniformisation du chauffage et de diminuer le temps de formulation, tout en minimisant l'énergie consommée. Parmi ces DESs, un mélange à base d'acide lactique, comme HBD, et de chlorhydrate de guanidine (CH_5N_3.HCl, abrégé « Guc » dans la suite), comme HBA a aussi été formulé (*Figure II.27*).

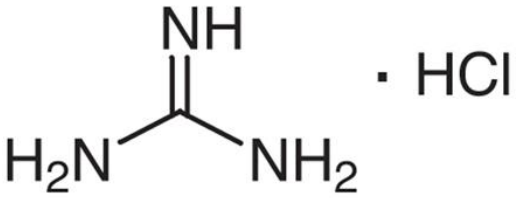


Figure II.27 : Formule topologique du chlorhydrate de guanidine (Guc) (≥99 wt%), utilisé comme accepteur de liaison hydrogène (HBA).

Concrètement, le HBA est préalablement séché à l'étuve à 90°C pendant au moins 2 h, puis placé sous dessiccateur. Les acides organiques sont placés sous dessiccateur quelques heures avant le mélange. Les quantités de HBA, HBD et d'H_2O sont pesées et introduites dans un contenant en verre adapté au réacteur à micro-ondes (tube ou ballon selon la quantité) en présence d'un barreau aimanté (*Tableau II.5*). Le mélange subit alors un cycle de 10 min à 70°C chauffé par micro-ondes (rampe de montée en température de 2 min,

agitation à 600 tr/min, 2,45 GHz) (*Figure II.28*). La puissance des micro-ondes est ajustée (maximum fixé à 30 W) pour atteindre ou maintenir la température cible. A la fin du cycle, le tube est refroidi jusqu'à 50°C à l'aide d'air comprimé avant d'être accessible. Pour les quantités de matière importante (>20 g), le cycle peut être répété une deuxième fois. Une fois la formulation achevée, le DES formé est ensuite transvasé dans un flacon fermé adapté au volume et stocké à température ambiante avant utilisation.

Tableau II.5 : Conditions de formulation théoriques des principaux DESs sous micro-ondes.

HBA	HBD	x_{HBA}	x_{HBD}	x_{H2O} (présente dans les composés commerciaux + ajoutée)
ChCl	LA	0,24	0,36	0,40
ChCl	LA	0,30	0,45	0,25
ChCl	LAA	0,40	0,60	0,00
ChCl	OA	0,25	0,25	0,50
ChCl	CA	0,35	0,16	0,49
Guc	LA	0,21	0,43	0,36

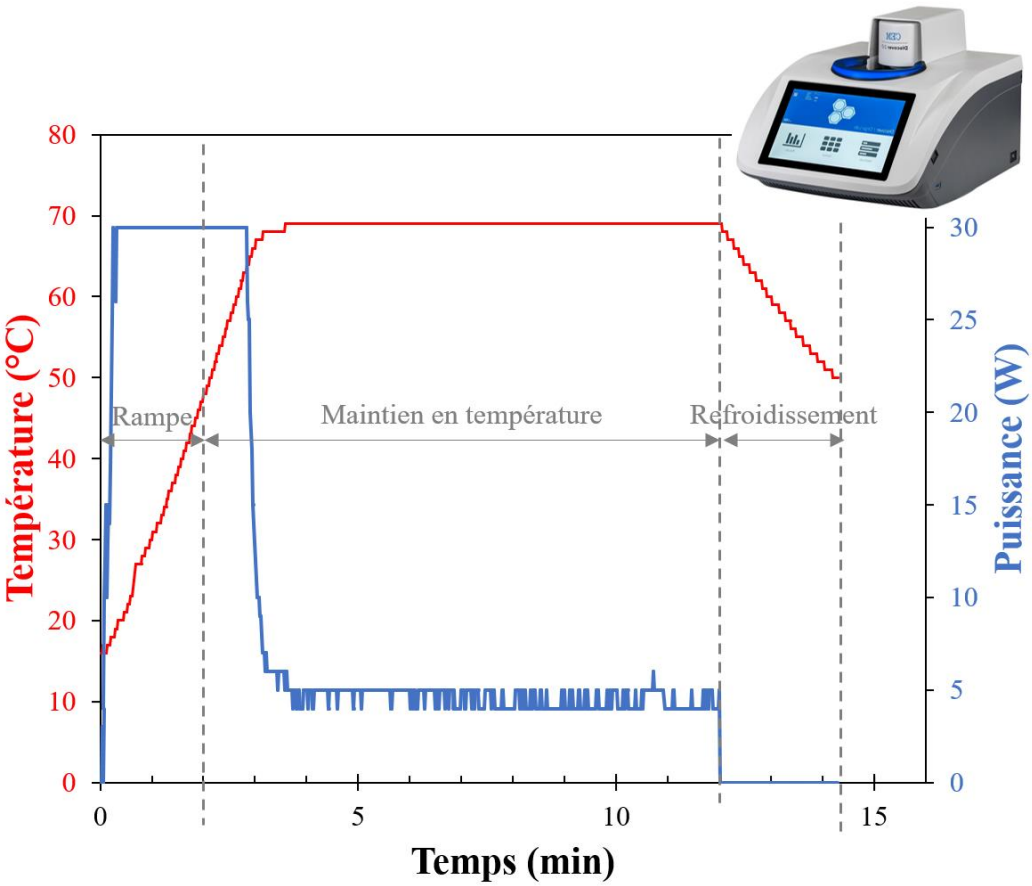


Figure II.28 : Cycle de chauffage et puissance associée pour la formulation des DESs sous micro-ondes.

II.3.2. Caractérisation des DESs

Puisque les DESs ne sont pas des composés commercialisés, il est important de ne pas seulement se fier à l'aspect visuel, et donc, de les caractériser. En effet, bien que la grande majorité des DESs formulés dans cette étude aient déjà été décrits dans la littérature, leurs conditions de préparation ne sont pas forcément identiques.

II.3.2.1. Formation des DESs et produits de dégradation

Des mesures par spectrométrie (Infrarouge et RMN) ont été effectuées afin de vérifier la formation de liaisons hydrogène entre les composés du mélange, synonyme de bonne formation du DES, et pour contrôler la présence de produit de dégradation qui aurait pu intervenir durant la formulation (Rodriguez Rodriguez et al., 2019).

Ces analyses ont été réalisées à l'ICSM à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) Perkin Elmer 100 (mesure du blanc dans l'air entre 500 et 4000 cm^{-1} en utilisant un module de réflexion totale atténuée (ATR) avec une résolution de 4 cm^{-1}) et d'un spectromètre à Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) Bruker Advance 400 MHz ; les DESs sont introduits dans un capillaire lui-même placé dans un tube RMN contenant du chloroforme deutéré $CDCl_3$ comme référence.
Les spectres obtenus sur les DESs sont comparés avec ceux des composés initiaux et aux données de la littérature.

II.3.2.2. Diagramme de phases solide-Liquide

L'étude du diagramme de phase solide-liquide (diagramme SLE, pour « Solid-liquid equilibrium » en anglais) est une étape primordiale dans la caractérisation des DESs pour comprendre les propriétés du mélange et viser la composition minimisant la température de fusion et donc la viscosité. A priori, tous les DESs ont été formulés près du point eutectique, mais la présence d'H_2O peut jouer sur les propriétés du mélange (Meng et al., 2016).

Le diagramme solide-liquide a été mesuré par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le principe de cette analyse repose sur la mesure des échanges de chaleur entre l'échantillon et une référence lors de la montée ou descente progressive en température. L'échantillon va émettre ou absorber de la chaleur selon la nature respectivement exothermique ou endothermique de la transition de phase (fusion, transition vitreuse, cristallisation, sublimation). La mesure de ces flux de chaleur (ou de la capacité thermique) est effectuée par deux thermocouples reliés au compartiment de l'échantillon et au compartiment de référence (*Figure II.29*). La valeur de ces flux de chaleur en chaque

point de température fixé par le système chauffant permet l'obtention d'un thermogramme. L'analyse de ce thermogramme permet de retrouver les températures de transition de phase, et donc de reconstituer le diagramme de phase solide-liquide du DES.

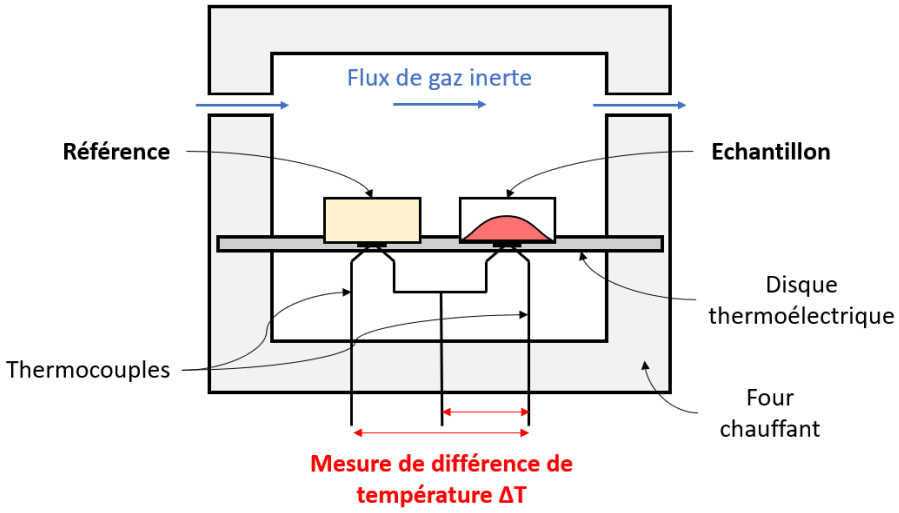


Figure II.29 : Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Ces mesures ont été effectuées à l'université de Montpellier à l'aide d'un analyseur calorimétrique différentiel DSC1 (Mettler Toledo) dans une gamme de travail de -120 à 100°C, à des vitesses de chauffe ou de refroidissement de 4 °C/min sous flux d'azote afin d'éviter les réactions chimiques potentielles qui fausseraient la mesure.

II.3.2.3. Teneurs en H_2O des DESs

Les teneurs réelles en H_2O (en wt%) des DESs ont été mesurées afin de vérifier les pourcentages d'H_2O ciblés lors de la formulation. Les mesures ont été réalisées par titration Karl Fischer, permettant une mesure précise. Le principe de la méthode repose sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau (Équation (II.16)) :

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_2SO_4 + 2HI \qquad \text{(II.16)}$$

Cette mesure de titration Karl-Fischer a été réalisée à l'ICSM à l'aide d'un titrateur volumétrique Metrohm 809 Titrando utilisant comme réactif du méthanol rapide et de l'Hydranal composite 5 (Honeywell - Fluka). Le titreur est d'abord calibré en mesurant (moyenne de 5 mesures) la teneur en H_2O d'une solution de calibration connue (à 0,997 wt%). Une petite quantité de solvant (<100 mg) est ensuite pesée précisément et injectée dans le titreur. Le titreur donne une valeur de volume équivalent qui permet de retrouver la masse d'H_2O en présence grâce aux données de la calibration. A l'aide de la masse

initiale de solvant, il est possible de retrouver la teneur en H_2O dans l'échantillon. Les résultats sont des moyennes effectuées sur 5 réplicas.

II.3.2.4. Densité et viscosité des DESs

La densité des DESs a été analysée à l'ICSM à l'aide d'un densimètre numérique thermorégulé DSA 5000 (Anton Paar). L'appareil mesure les densités à l'aide d'un tube en U oscillant avec une précision de 0,00001 g/cm^3 et une température contrôlée à 0,001°C près. Toutes les mesures ont été effectuées à 25,005°C ± 0,004. La calibration du densimètre est contrôlée par mesure de la densité de l'air avant et après chaque mesure. La densité des solvants a également été vérifiée par mesure de la masse des volumes introduits pour les expériences de lixiviation.

La viscosité dynamique des DESs a été analysée par viscosimètre à bille (Anton Paar AMVn), dont le principe repose sur la mesure de la vitesse de chute d'une bille à travers un tube rempli de solvant, et à l'aide d'un rhéomètre rotatif Lamy RM 200 avec un système de plaque conique CP-400 (Lamy Rheology) pour les échantillons les plus visqueux. Dans le deuxième cas, la viscosité est déterminée par mesure de la résistance au cisaillement de l'échantillon (environ 0,5 mL) appliquée entre le rotor et le stator. Ces analyses ont également été réalisées à l'ICSM. Une géométrie plan-plan (CP2020, diamètre 20 mm) a été choisie pour mesurer les viscosités de cisaillement sous contrôle thermostatique (25°C) à des taux de cisaillement de 0,1 à 300 s^{-1}. Les taux de cisaillement ont été augmentés de 10 points/décade. La durée de mesure par point a été fixée à 6 s, chaque mesure étant reproduite à minima deux fois.

II.3.3. Protocoles de lixiviation

II.3.3.1. Étape de screening des DESs : lixiviation au bain-marie

Les expériences de screening consistent à évaluer la faisabilité de la lixiviation de matrices complexes par les DESs, de manière générale, et de sélectionner le système qui semble le plus intéressant pour une étude approfondie. Le but est d'étudier un maximum de combinaisons pour avoir la meilleure compréhension possible des systèmes, tout en fixant des paramètres expérimentaux pour limiter le nombre d'expériences.
Pour cela, l'ensemble des DESs formulés pour cette étape ont été mis en contact de deux résidus industriels différents. Le protocole de lixiviation s'inspire des différents tests déjà réalisés au laboratoire sur les systèmes à base d'acides organiques dilués (Lallemand et al., 2022).

Concrètement, 3 mL de DES et 60 mg d'un résidu séché et broyé sont versés dans des tubes de centrifugation de 15 mL afin de respecter un rapport massique liquide/solide (L/S) d'environ 50. Après agitation du mélange à l'aide d'un vortex, les tubes sont placés, à la verticale, dans un bain thermostaté à 50°C (WNB 14 Memmert) avec agitation en translation horizontale pendant 24 h (120 cycles/min). Les parties solides (culot) et liquides (surnageant ou lixiviat) sont simplement séparées par centrifugation à 2800 x g (4700 tr/min à l'aide d'une centrifugeuse Heraeus Megafuge 40 Thermo Scientific) pendant 1 h (*Figure II.30*).

Afin de minimiser le nombre de manipulations pour cette étape de screening, 1 réplica a été réalisé pour tous les DESs, puis dans un second temps, l'expérience a été reproduite pour les trois meilleurs systèmes en 3 réplicas chacun. Pour ces expériences, les blancs sont les DESs après formulation, n'ayant pas subi le protocole de lixiviation.

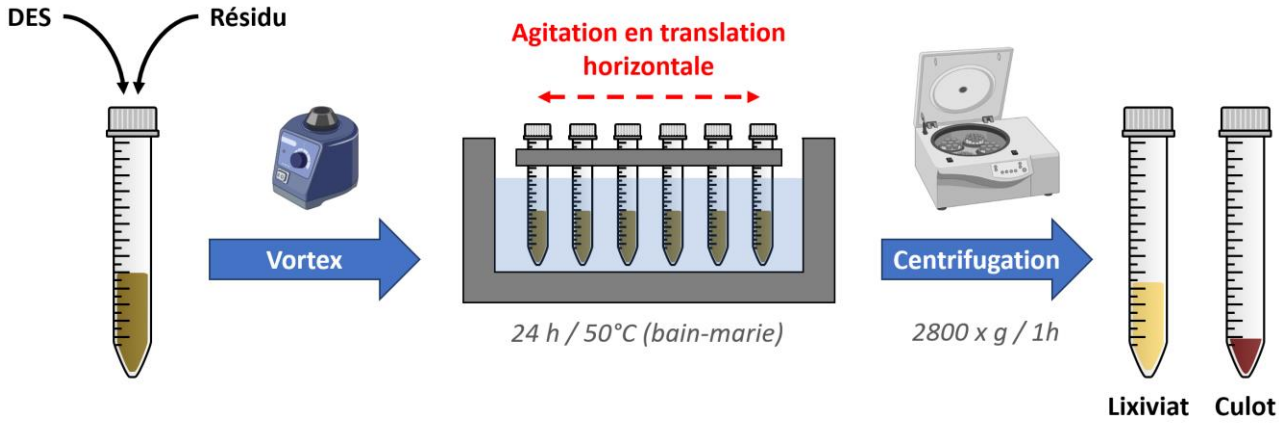


Figure II.30 : Schéma du protocole de lixiviation pour l'étape de screening.

II.3.3.2. Protocole de lixiviation sous micro-ondes

Une fois le système DES sélectionné après les étapes de screening, les expériences de lixiviation des résidus ont été réalisées par chauffage à l'aide du réacteur à micro-ondes. Deux résidus de bauxite (BRs) d'origine différente ont été utilisés pour ces expériences de lixiviation.

Concrètement, 3 mL de solvant et 60 mg d'un résidu séché et broyé (rapport L/S = 50) sont versés dans un tube en verre en présence d'un barreau aimanté. Après agitation du mélange à l'aide d'un vortex, le tube est placé dans le réacteur à micro-ondes pour subir un cycle de 15 min à 70°C (agitation à 1200 tr/min, 2,45 GHz). La puissance des micro-ondes est ajustée (maximum fixé à 30 W) pour atteindre la température cible le plus rapidement possible (mode « dynamic ») et la maintenir à 70°C. A la fin du cycle, le tube est refroidi jusqu'à 50°C à l'aide d'air comprimé avant d'être accessible (*Figure II.31*). Le tube est alors récupéré et maintenu chaud dans un bain-marie à 70°C afin d'effectuer une

filtration à chaud (50-70°C) immédiatement, à l'aide d'une seringue et d'un filtre-seringue de 0,2 µm, préalablement chauffés à l'étuve à 60°C quelques minutes. Le lixiviat est alors récupéré dans un tube de 15 mL et immédiatement dilué pour analyse chimique (*Figure II.32*). Il est à noter que cette méthode ne permet pas la récupération du culot de lixiviation, restant dans le filtre.
Chaque expérience est effectuée l'une après l'autre, en 3 réplicas. Un blanc est effectué en suivant le même protocole sans ajout de résidu.

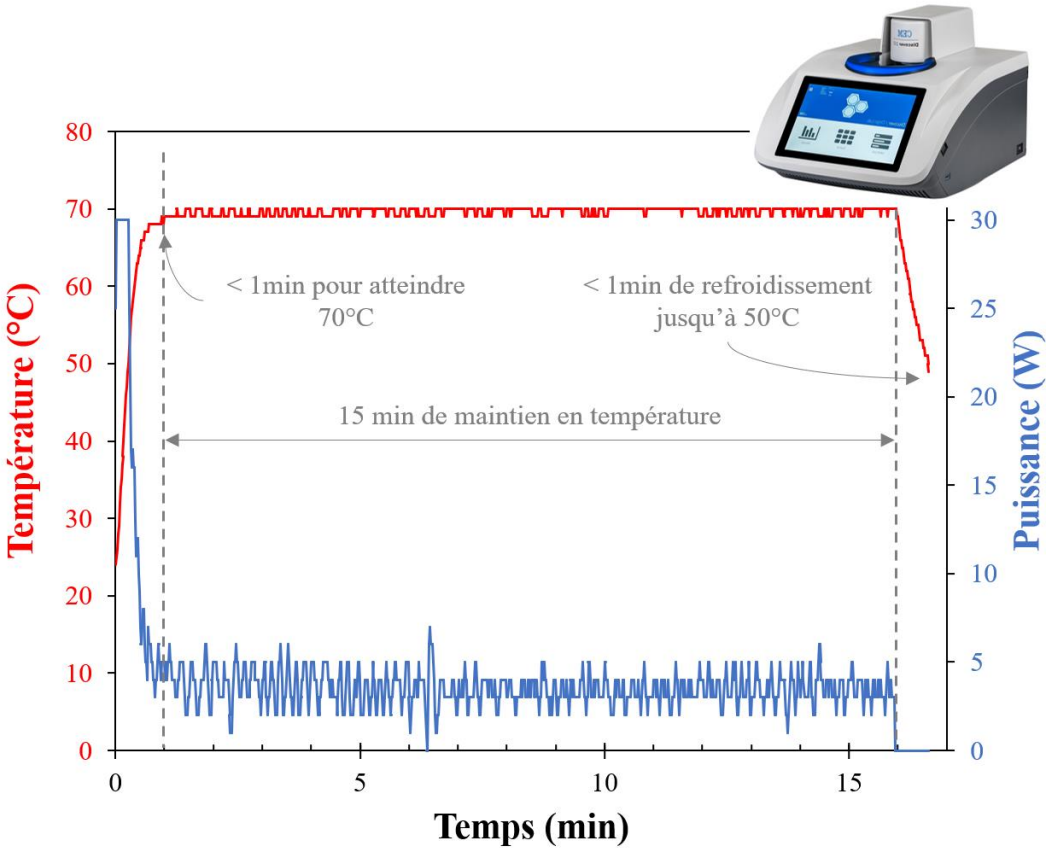


Figure II.31 : Cycle de chauffage et puissance associée pour le protocole de lixiviation sous micro-ondes.

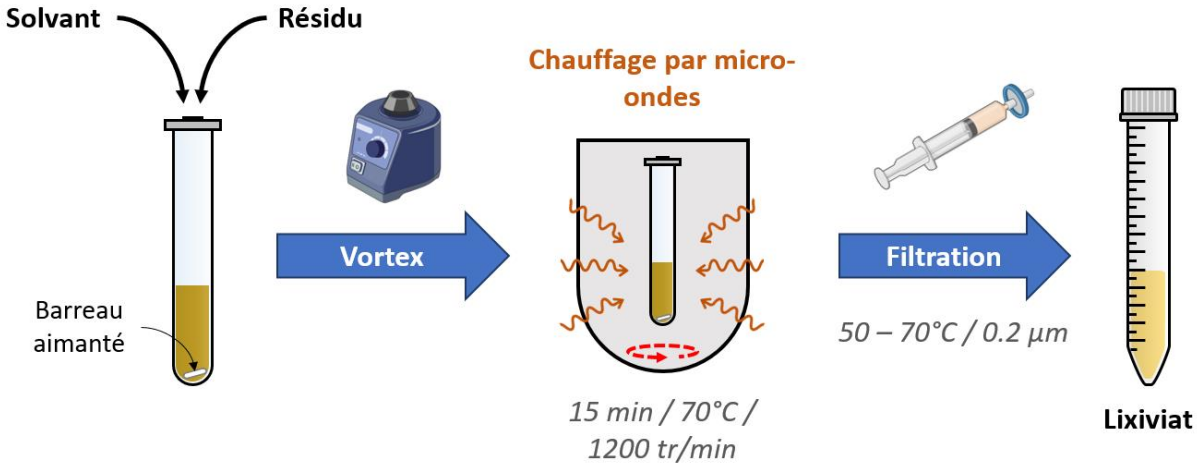


Figure II.32 : Schéma du protocole de lixiviation sous micro-ondes.

Le but est ici d'évaluer l'efficacité du système DES LA (ChCl:LA (0,4:0,6) + 10 wt% H_2O), en le comparant à d'autres systèmes, d'un point de vue du pourcentage de récupération des REEs et de la sélectivité de la dissolution. Les autres solvants choisis sont tous basés sur le même acide organique, l'acide lactique (LA) et ont été utilisés soit dans les mêmes conditions que le DES LA (sous micro-ondes), soit dans des conditions similaires à l'étude de Lallemand (2023) (*Tableau II.6*).

Tableau II.6 : Autres solvants et protocoles sélectionnés pour les expériences de lixiviation.

Nom du solvant	Détails	Protocole
Sol LA 1M	Solution aqueuse d'acide lactique (1 mol/L)	Micro-ondes
Sol LA 0,1M	Solution aqueuse d'acide lactique (0,1 mol/L)	Micro-ondes
Sol LA 0,1M*	Solution aqueuse d'acide lactique (0,1 mol/L)	Identique à (Lallemand, 2023) : 48 h, 25°C, L/S = 50, L = 40 mL
DES Guc LA	Guc:LA (0,33:0,67) + 10 wt% H_2O	Micro-ondes

II.3.4. Protocoles de précipitation des REEs

Des expériences de précipitation sélective des REEs ont été effectuées à partir du lixiviat issu du système de lixiviation des BRs le plus efficace (dissolution des REEs, sélectivité vis-à-vis des majeurs). L'objectif de cette étape est de maximiser la séparation des REEs vis-à-vis des autres éléments qui se sont également retrouvés en solution après l'étape de lixiviation partiellement sélective. La précipitation nécessite l'utilisation de molécules organiques complexantes (chélatants) qui vont former des complexes de REEs insolubles dans le lixiviat.

Concrètement, une réserve d'environ 100 mL de lixiviat a été obtenue après cinq lixiviations selon le protocole décrit en section II.3.3.2, qui a été adapté pour générer davantage de lixiviat en conservant le même rapport L/S = 50 (20 mL de solvant, 400 mg d'un résidu, 50 W maximum). Chaque test de précipitation consiste à ajouter une certaine quantité de chélatant, sous forme de solide pur ou d'une solution aqueuse préalablement préparée, dans 5 mL de lixiviat sous agitation magnétique à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant au moins 3 h, puis le mélange est transféré dans un tube pour subir une première séparation par centrifugation (2000 x g, 30 min). Le pH du surnageant obtenu est mesuré et le précipité récupéré est séché à 70°C. Le surnageant subi alors une étape d'ultrafiltration (3000 x g, 30 min) à l'aide de tubes filtrants à 3 kDa (de l'ordre de 1 nm de diamètre) afin d'éliminer tout élément non solubilisé (*Figure II.33*). Certaines conditions de précipitation ont nécessité un contrôle du pH avant ou après ajout du chélatant par addition progressive de NaOH. Par cohérence, les chélatants sous forme de sels sélectionnés sont à base de Na et cet élément n'est pas mesuré lors des analyses chimiques.

Le blanc est le solvant sélectionné, n'ayant pas subi de procédé de lixiviation.

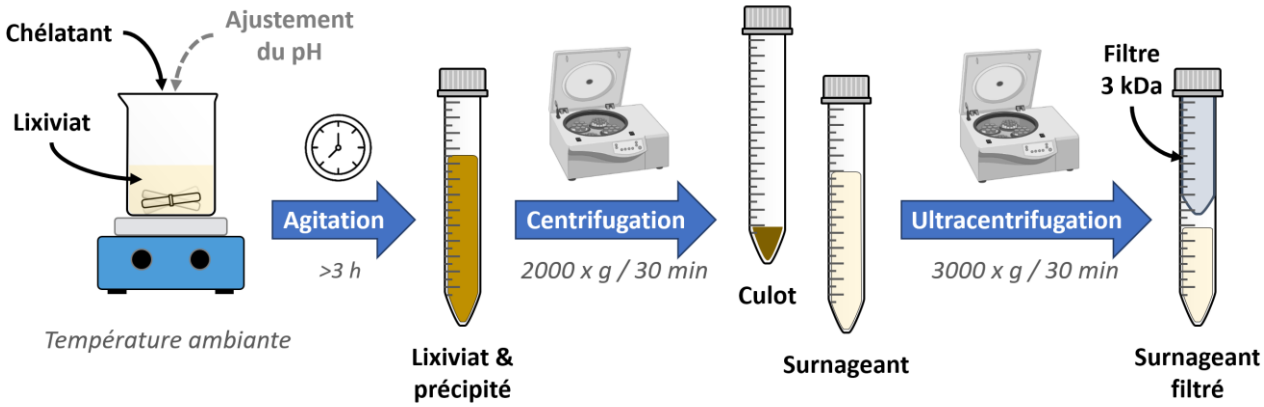


Figure II.33 : Schéma du protocole de précipitation.

II.3.5. Protocole de dissolution des phases synthétiques de REEs

Des expériences de dissolution de phases synthétiques de REEs ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de l'interaction entre les solvants (DESs et solutions aqueuses d'acide organique) et les REEs en s'affranchissant des effets de matrices des résidus. Par analogie aux phases d'oxydes de REEs, souvent abrégées REOs dans la littérature (pour « rare earth oxides »), les phases synthétiques de REEs seront abrégées REXs dans la suite. Ici, le X symbolise différents groupements : oxyde, hydroxyde, carbonate, phosphate ou chlorure. Ces expériences, faites à des concentrations en REEs beaucoup plus importantes, permettent de faciliter les analyses chimiques post lixiviation. Ces expériences de dissolution ont également été réalisées par chauffage à l'aide du réacteur à micro-ondes.

Concrètement, les REXs sont préalablement mises à sécher au dessiccateur pendant au moins 24 h. Puis, 2 mL de solvant et 0,2 mmol de REE, quelles que soient les REXs utilisées, sont versés dans un tube en verre en présence d'un barreau aimanté. Après agitation du mélange à l'aide d'un vortex, le mélange subit le même cycle que pour la lixiviation : chauffage par micro-ondes 15 min à 70°C (agitation à 1200 tr/min, puissance max à 30 W, mode « dynamic », 2,45 GHz) et filtration immédiate à chaud à 0,2 µm, afin de récupérer la fraction solubilisée, qui est immédiatement diluée pour réaliser les analyses chimiques (*Figure II.34*).
Comme précédemment cette méthode ne permet pas la récupération de la fraction solide, non solubilisée, restant dans le filtre. Quelques tests ont cependant été effectués avec une séparation par centrifugation (après au moins 24 h d'attente à température ambiante) à la place de la filtration, afin de récupérer et d'analyser le culot de dissolution.

Chaque expérience est effectuée l'une après l'autre, en 3 réplicas. Un blanc est effectué pour chaque solvant en suivant le même protocole sans ajout de REXs.

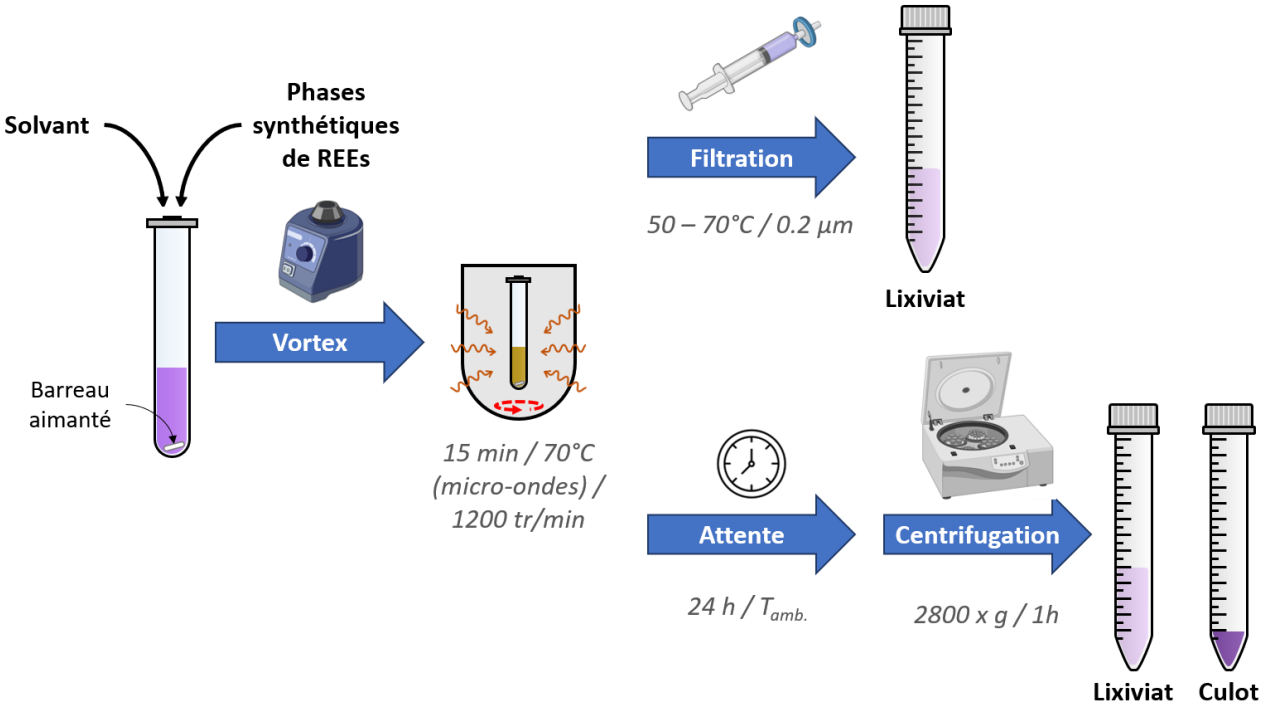


Figure II.34 : Schéma du protocole de dissolution des phases synthétiques de REEs (REXs) sous micro-ondes.

Les REXs utilisées pour les expériences de dissolution ont été choisies afin de couvrir toute la gamme des LREEs et des HREEs et différentes phases cristallines communes (*Tableau II.7*). Ce sont des produits commerciaux ou des produits de synthèse, mais dont certains taux d'hydratation ne sont pas connus.

Tableau II.7 : Liste, rayons ioniques (Shannon, 1976) *et origine des phases synthétiques de REEs (REXs) utilisées pour les expériences de dissolution (*taux d'hydratation non connu).*

REE	**Rayon ionique (pm)** *(3^+/coordination : 6)*	**Oxyde** *$(REE)_2O_3$*	**Carbonate** *$(REE)_2(CO_3)_3$*	**Phosphate** *$(REE)PO_4$*	**Chlorure** *$(REE)Cl_3$*
La	103,2	Commercial	Commercial*	Commercial*	Commercial
Nd	98,3	Commercial	Commercial*	Synthèse*	Commercial
Gd	93,8	Commercial	Commercial*	Synthèse*	Commercial
Dy	91,2	Commercial	Commercial*	Synthèse*	Commercial
Y	90,0	Commercial	Commercial*	Commercial*	Commercial*
Yb	86,8	Commercial	Commercial*	Synthèse*	Commercial

II.3.5.1. Synthèses des REXs

Les phosphates de REEs (Nd, Gd, Dy, Yb) ont dû être synthétisés, car non commercialisés. Le protocole reprend celui des synthèses de phosphate pour les composés modèles des expériences au synchrotron (Annexe A).

Les phosphates de REEs (Nd, Gd, Dy, Yb) ont été synthétisés (pour environ 2 g de produits finaux) en dissolvant 0,08 mol de Nd/Gd/Dy/Y(NO_3)$_3$.5/6H_2O dans 80 mL d'une solution de $H_2NaPO_4.H_2O$ à 0,2 mol/L (Na en excès par rapport aux REEs). Après agitation à température ambiante pendant 30 min, les solutions résultantes ont été centrifugées (2060 x g, 30 min) et les sels ont été éliminés par cycles successifs de centrifugation/lavage (eau milliQ®). Les culots résultants ont été congelés (-20°C, 2 h) et ont subi un cycle de séchage par lyophilisation (-40°C, 40 mTorr, 2 jours). Les matériaux ont ensuite été placés dans des creusets en porcelaine et chauffés à 900°C pendant 2 h dans un four. Toutes les phases synthétisées ont été vérifiées par analyse DRX.

II.3.5.2. Taux d'hydratation des REXs

L'analyse chimique des lixiviats des protocoles de dissolution nécessite la connaissance précise de la quantité de REEs introduite. Or, le taux d'hydratation de nombreux composés commerciaux et ceux des composés synthétisés ne sont pas connus.

Le taux d'hydratation des composés a été déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG). Le principe consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction du temps, lorsque celui-ci subit une augmentation progressive de la température (à une vitesse constante donnée). Cette perte de masse permet de retrouver le nombre de molécules d'H_2O initialement adsorbées ou présentes dans la structure des REXs, en fonction de la température à laquelle la dégradation a lieu.
Concrètement, les REXs sont placés sous dessiccateur pendant 24 h, puis 10 à 30 mg de matière sont pesés et introduits dans l'instrument pour mesure par ATG. Les courbes de décomposition thermique obtenues sont en forme d'escalier (*Figure II.35*). Chaque palier correspond à une réaction chimique ayant lieu à une température donnée. En connaissant la réaction qui a lieu et la perte de masse associée, il est possible de retrouver le taux d'hydratation de départ. Les échantillons sont traités à 1000°C avec une rampe de température de 5 °C/min.

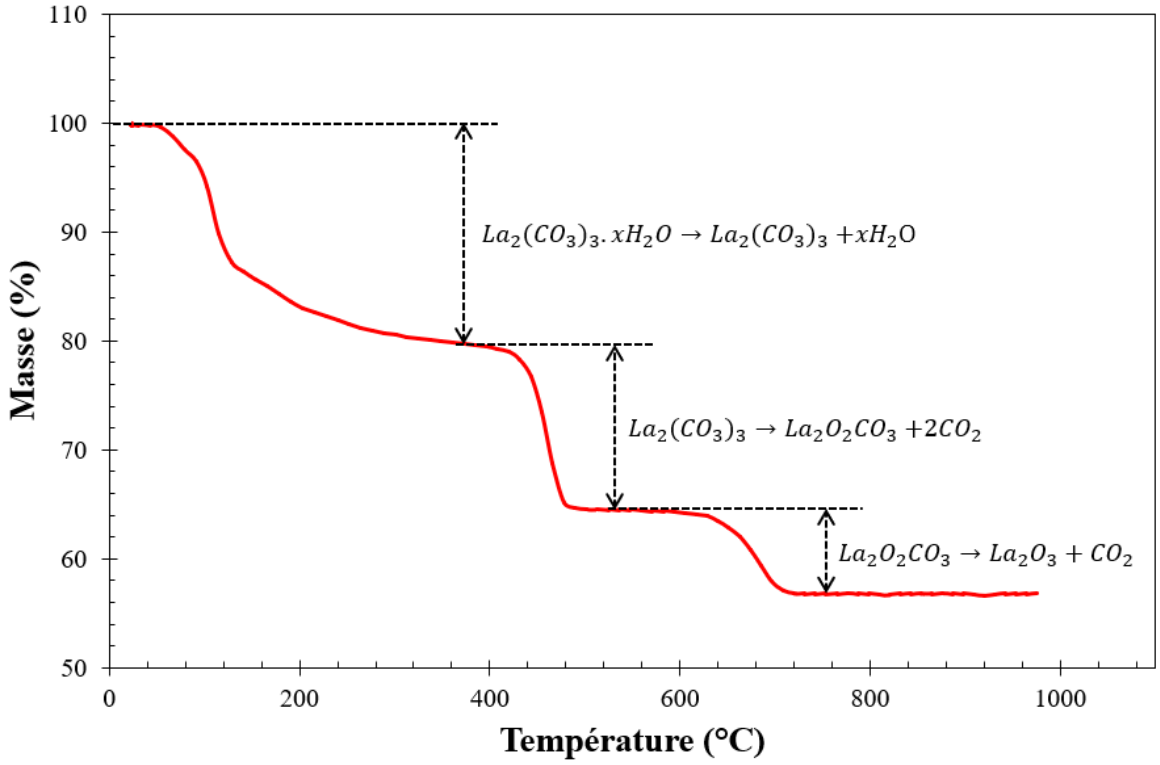


Figure II.35 : Courbe de décomposition thermique du $La_2(CO_3)_3$ par ATG et réaction chimique théorique associée à chaque palier de décomposition.

II.4. Caractérisation et résultats des procédés chimiques

II.4.1. Caractérisation physico-chimique des lixiviats de lixiviation et précipitation

II.4.1.1. Analyse chimique des lixiviats de lixiviation

Les principaux résultats des procédés de lixiviation consistent en l'analyse chimique des lixiviats. Les lixiviats sont dilués par 500 avec de l'acide HNO_3 (2 vol%) et analysés par ICP-MS.

Après soustraction des blancs, le pourcentage de dissolution de chaque élément est obtenu par le rapport entre la concentration massique de l'élément dissous dans le lixiviat et la concentration massique de cet élément initialement introduit dans le solvant de lixiviation par l'ajout du matériau (Équation (II.17)).

$$\%_{diss}(X) = \frac{[X]_{lix}}{[X]_{intr}} = \frac{\left(C_{ICP}(X) - C_{ICP}^{Blanc}(X)\right) * F_{dil}}{C_{intr}(matériau) * \%_{mat}(X)} = \left[\frac{\frac{\mu g}{L}}{\frac{g}{L} * \frac{\mu g}{g}}\right] \quad \text{(II.17)}$$

Avec :
$\%_{diss}$(X) : le pourcentage de dissolution de l'élément X dans le lixiviat (en %).
$[X]_{lix}$: la concentration d'élément X dissous dans le lixiviat (en µg/L).
$[X]_{intr}$: la concentration de l'élément X introduit initialement dans le solvant par l'ajout du matériau (en µg/L).
C_{ICP}(X) : la concentration de l'élément X dans le lixiviat dilué, obtenue à l'ICP (en µg/L).
C_{ICP}^{Blanc}(X): la concentration de l'élément X dans le blanc dilué, obtenue à l'ICP (en µg/L).
F_{dil} : le facteur de dilution.
C_{intr}(matériau) : la concentration initiale de matériau introduit dans le solvant (en g/L).
$\%_{mat}$ (X) : le pourcentage massique de l'élément X dans le matériau (en wt% ou µg/g) d'après l'Équation (II.2).

Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des réplicas et non de l'écart-type relatif interne à l'ICP.

La sélectivité entre deux éléments, ou groupe d'éléments, est définie dans la suite comme un facteur d'enrichissement (Équation (II.18)) :

$$S_B^A = \frac{\frac{[A]_{lix}}{[B]_{lix}}}{\frac{\%_{mat}(A)}{\%_{mat}(B)}} = \frac{\frac{C_{ICP}(A) - C_{ICP}^{Blanc}(A)}{C_{ICP}(B) - C_{ICP}^{Blanc}(B)}}{\frac{\%_{mat}(A)}{\%_{mat}(B)}} \quad \text{(II.18)}$$

Avec :
A et B : des éléments ou groupe d'éléments.
S_B^A : la sélectivité de A par rapport à B.
$[A \text{ ou } B]_{lix}$: la concentration d'élément A ou B dissous dans le lixiviat (en µg/L).
$\%_{mat}$ (A ou B) : le pourcentage massique d'élément A ou B dans le matériau (en % ou µg/g) d'après l'Équation (II.2).
Si A est un groupe d'élément A_i, alors $[A]_{lix} = \sum_i [A_i]_{lix}$ et $\%_{mat}(A) = \sum_i \%_{mat}(A_i)$.

II.4.1.2. Mesures de pH des lixiviats de lixiviation

Le pH a été mesuré pour certains solvants et lixiviats. Ces mesures nous permettent de connaître la concentration en ions H^+ présents, et ainsi d'obtenir des informations sur les espèces qui ont réagi lors de nos expériences de lixiviation.
Ces mesures sont directement réalisées, après calibration du pH-mètre (FiveEasy 20 Mettler Toledo), par immersion de l'électrode dans le solvant ou le lixiviat.

II.4.1.3. Résultats de précipitation

La mesure des pourcentages de précipitation est obtenue de façon indirecte par comparaison des pourcentages de dissolution dans le lixiviat (réserve de 100 mL après lixiviation d'un BR) et dans le surnageant (avant et après filtration à 3 kDa) après dilution par 250 ou 500 avec de l'acide HNO_3 (2 vol%) et analyse par ICP-MS, selon le rapport (Équation (II.19)) :

$$\%_{precip}(X) = \frac{(\%_{diss}(X) - \%_{diss}^{surnageant}(X))}{\%_{diss}(X)} \quad \text{(II.19)}$$

Avec :
$\%_{precip}(X)$: le pourcentage de précipitation de l'élément X (en %)
$\%_{diss}(X)$: le pourcentage de dissolution de l'élément X dans le lixiviat (en %) selon l'Équation (II.17).
$\%_{diss}^{surnageant}(X)$: le pourcentage de dissolution de l'élément X dans le surnageant (filtré ou non) selon l'Équation (II.17).

La nature du précipité formé est contrôlée par analyse DRX (5 à 75° (2θ), pas de 0,033°, 40 kV, 40 mA, λ = 1,79 Å) et/ou par analyse chimique ponctuelle (100 µm, 150 s, 30 kV, 1mA) par microfluorescence X (XGT 7000 Horiba, cible Rh) du culot obtenu après centrifugation.

II.4.2. Caractérisation physico-chimique des produits de dissolution

II.4.2.1. Analyse chimique des lixiviats de dissolution

L'analyse chimique concernant les lixiviats des protocoles de dissolution se fait de manière similaire à celle des procédés de lixiviation. Ici, les fractions solubilisées sont diluées par 5000 (dilution par 100 et par 50 successives) avec de l'acide HNO_3 (2 vol%) et analysées par ICP-OES et seuls les REEs sont analysés.

Le pourcentage de dissolution est défini par l'Équation (II.20) :

$$\%_{solub}(X) = \frac{[X]_{lix}}{[X]_{intr}} = \frac{\left(C_{ICP}(X) - C_{ICP}^{Blanc}(X)\right) * F_{dil}}{\frac{m_{REX}.n_{REX}(X).M_X}{M_{REX}.V}} = \left[\frac{\frac{mg}{L}}{\frac{mg}{L}}\right] \quad \text{(II.20)}$$

Avec :
$\%_{solub}(X)$: le pourcentage de dissolution de l'élément X dans le lixiviat (en %).

$[X]_{lix}$: la concentration d'élément X dissous dans le lixiviat (en mg/L).
$[X]_{intr}$: la concentration de l'élément X introduit initialement dans le solvant par l'ajout de la phase synthétique de REEs (en mg/L).
$C_{ICP}(X)$: la concentration de l'élément X dans le lixiviat dilué, obtenue à l'ICP (en mg/L).
$C_{ICP}^{Blanc}(X)$: la concentration de l'élément X dans le blanc dilué, obtenue à l'ICP (en µg/L).
F_{dil} : le facteur de dilution.
m_{REX} : la masse de la REX introduite dans le solvant de dissolution (mg).
$n_{REX}(X)$: le nombre d'atomes X dans la REX.
M_X : la masse molaire de l'atome X (g/mol).
M_{REX} : la masse molaire de la REX en prenant en compte le taux d'hydratation (g/mol).
V : le volume du solvant.

Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des réplicas et non de l'écart-type relatif interne à l'ICP.

Le pH des lixiviats de dissolution est mesuré de la même manière que pour les lixiviats de lixiviation.

II.4.2.2. Caractérisation des culots et des précipités

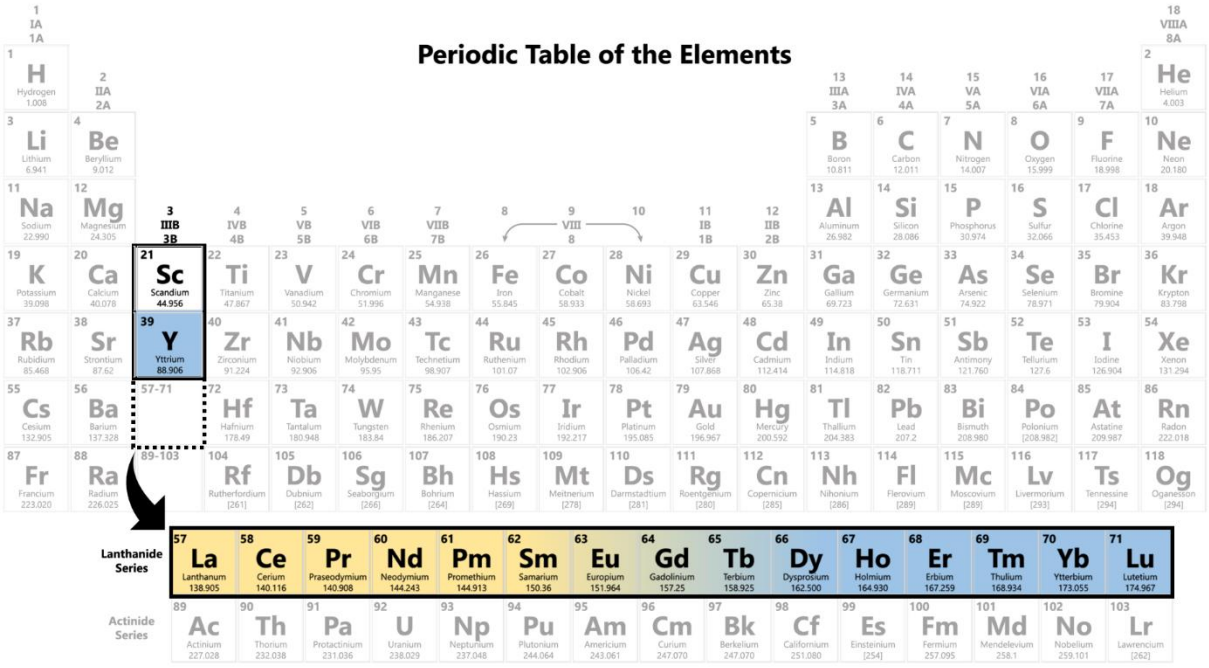
Après les expériences de dissolution, certains systèmes ont partiellement précipité : présence d'un culot directement après centrifugation, solution trouble après vieillissement du lixiviat, croissance cristalline dans le lixiviat. Certains solides ont été récupérés, lavés à l'H_2O et séchés à l'étuve à 70°C pendant au moins 24 h avant analyse.

La nature de ces précipités a pu être analysée par DRX (5 à 75° (2θ), pas de 0,033°, 40 kV, 40 mA, λ = 1,79 Å) et/ou par analyse chimique ponctuelle (100 µm, 150 s, 30 kV, 1 mA) par microfluorescence X (XGT 7000 Horiba, cible Rh).

II.4.2.3. Spéciation des REEs dans les lixiviats et culots de dissolution par XAS

Afin de comprendre les interactions entre solvants et REEs suite aux expériences de dissolution des REXs, certains lixiviats et culots ont pu être analysés par XAS au synchrotron (seuil K de l'Y, seuil L_1 et K du La) (*Tableau II.2*). L'étude des régions XANES et EXAFS des spectres XAS obtenus permet d'obtenir des informations sur la nature et la structure des premiers voisins de l'élément REE étudié. Ainsi, il est possible de récupérer des informations sur les groupements chimiques participants à la dissolution, notamment dans le cas des DESs, pour lesquels les mécanismes de dissolution sont encore peu connus.

III. CHAPITRE III : IDENTIFICATION ET CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS COMME SOURCES SECONDAIRES D'ÉLÉMENTS DE TERRES RARES (REEs)



III.1. Introduction

Dans cette partie, l'objectif est d'identifier et de caractériser des matériaux, provenant de résidus de l'industrie minière, pouvant être utilisés comme des sources secondaires d'éléments de terres rares (REEs). Les matériaux les plus prometteurs seront par la suite utilisés dans les protocoles de lixiviation dans les chapitres suivants. Deux types de matériaux sont étudiés ici : ceux dont le potentiel est à explorer, et ceux dont le potentiel de source secondaire a déjà été identifié dans la littérature. Ces deux types de matériaux impliquent des sous-objectifs différents.

L'objectif pour les premiers, c'est-à-dire l'ensemble des résidus de l'industrie minière provenant du Maroc, est d'identifier de nouvelles sources secondaires de REEs potentielles. Pour cela, des caractérisations basiques essentiellement centrées sur la composition chimique et la minéralogie ont été réalisées.

Pour les résidus de bauxite (BRs), leur potentiel est déjà avéré et des protocoles de récupération des REEs ont déjà été menés. L'objectif est donc d'améliorer la connaissance fine de ces matrices pour mieux comprendre les résultats des procédés de récupération afin de les optimiser. Ainsi, l'intention est de favoriser le développement de procédés plus adaptés et efficaces à la lumière d'une caractérisation fine des phases porteuses de REEs.

III.2. Cas des résidus de l'industrie minière marocaine

Dans un premier temps, les données de composition chimique présentées dans cette partie ont été réalisées sur un seul réplica pour chaque matériau, mais ont fait l'objet d'une comparaison entre deux méthodes de minéralisation par fusion alcaline et par attaque acide. Dans la suite, seuls les résultats obtenus après minéralisation par fusion alcaline sont présentés. En effet, l'étude de minéralisation par attaque acide, résumé dans l'Annexe C, a montré certains artefacts, et notamment la probable précipitation d'une partie des REEs par l'acide fluorhydrique concentré (HF, 47-51 wt%). Cela montre le caractère non trivial du choix de la méthode de minéralisation, qui est par ailleurs d'une importance cruciale lorsque l'on s'intéresse à des rendements de dissolution. En effet, les rendements vont découler de cette teneur en REEs présente initialement dans les matériaux. Dans la publication de Liliou et al. (2021), des taux de dissolution de l'Y proches de 100% peuvent prêter à suspicion par rapport à la valeur initiale très faible de l'Y (15 ppm) dans un BR d'origine grecque obtenu par minéralisation acide, là où d'autres études estiment la teneur dans un matériau similaire à environ 115 ppm (Bonomi et al., 2018; Davris et al., 2016a).

III.2.1. Composition chimique et minéralogie des phases majeures

La composition chimique en éléments majeurs des résidus de l'industrie minière marocaine (>1 wt %), ainsi que leurs principales phases cristallines identifiées par DRX, sont présentées sur la *Figure III.1* et dans le *Tableau III.1*.

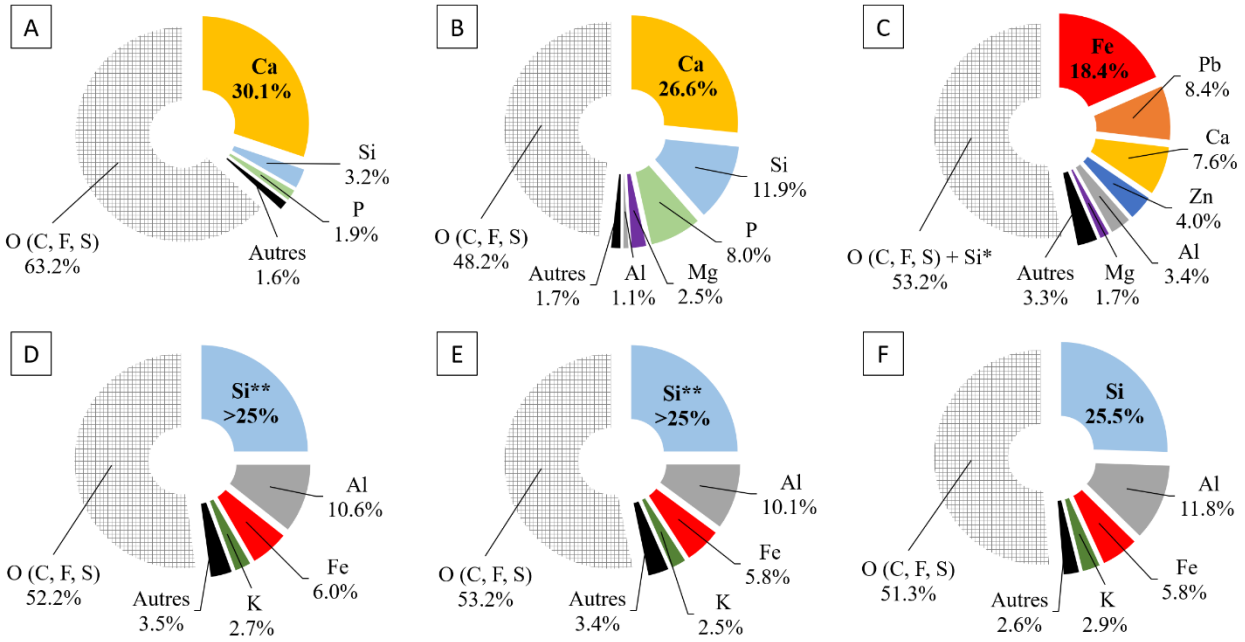


*Figure III.1 : Compositions chimiques en éléments majeurs des échantillons (A) R-Phos-1, (B) R-Phos-2, (C) R-Plomb-1, (D) R-Charb-1, (E) R-Charb-2 et (F) R-Charb-3, obtenues après minéralisation par fusion alcaline et analyse chimique par ICP-MS (*Si non mesuré lors de l'analyse / **Concentration en Si hors gamme).*

Les résultats concernant les échantillons issus de l'industrie du phosphate, **R-Phos-1** et **R-Phos-2**, sont parfaitement cohérents avec leur nature. L'échantillon **R-Phos-1** (phosphogypse), provenant de l'attaque acide d'un minerai de fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) selon l'Équation (II.1), se compose en effet d'une très grande majorité de calcium (Ca, 30,1 wt%) sous forme presque exclusive de gypse ($CaSO_4.2H_2O$). La faible présence de phosphore (P) dans les phases majeures (1,9 wt%) montre que cette réaction a eu lieu avec un bon rendement. Du silicium (Si, 3,2 wt%) sous forme de quartz (SiO_2) est également présent dans la matrice, provenant sûrement d'impuretés propres au minerai de phosphate utilisé. Cette composition est cohérente avec la littérature (Saadaoui et al., 2017). L'échantillon **R-Phos-2**, issu de rejets de flottation permettant le tri du minerai phosphaté en amont de l'extraction chimique du phosphate, est également composé d'une majorité de Ca (26,6 wt%), mais sous forme d'un mélange de calcite ($CaCO_3$), dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) et fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) auxquels s'ajoute une part importante de Si (11,9 wt%) sous forme de quartz. Si cet échantillon est essentiellement composé de

carbonates et de silicates, comme prévu, la part non négligeable de P (8 wt%) ainsi que la présence de fluorapatite en DRX montrent qu'une partie du minerai se retrouve également dans ces rejets de tri.

Tableau III.1 : Principales phases minéralogiques identifiées par DRX dans les résidus de l'industrie minière marocaine (Diffractogrammes en Annexe D).

Résidus	Phases cristallines principales
R-Phos-1	Gypse ($CaSO_4.2H_2O$), quartz (SiO_2)
R-Phos-2	Calcite ($CaCO_3$), dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), quartz (SiO_2), fluoroapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$)
R-Plomb-1	Fraction majoritaire amorphe, wustite (FeO), plomb métal (Pb), quartz (SiO_2), hédenbergite ($CaFeSi_2O_6$), sphalérite (ZnS), magnétite (Fe_3O_4)
R-Charb-1	Quartz (SiO_2), muscovite ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)
R-Charb-2	Quartz (SiO_2), muscovite ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)
R-Charb-3	Quartz (SiO_2), muscovite ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)

L'échantillon **R-Plomb-1**, provenant des scories d'une fonderie de plomb, est composé d'une majorité de fer (Fe, 18,4 wt%), auquel s'ajoute de nombreux autres éléments en quantité non négligeable : plomb (Pb, 8,04 wt%), calcium (Ca, 7,6 wt%), zinc (Zn, 4,0 wt%), aluminium (Al, 3,4%), magnésium (Mg, 1,7 wt%) pour les plus concentrés. La composition chimique est cohérente avec la littérature et la quantité de Si, qui n'a pas pu être mesurée lors de l'analyse, doit sans doute être assez élevée au vu des fortes teneurs (6,9 – 20,1 wt%) que l'on peut trouver dans certaines études (Pan et al., 2019). La composition en métaux très diverse de ce matériau s'explique par le fait que les scories sont obtenues par l'extraction de la gangue du minerai de Pb par divers fondants riches en Si, Ca et Fe et la présence de résidus de coke (Deneele, 2002; Sobanska et al., 2000). À noter qu'une partie non négligeable de Pb se retrouve dans l'échantillon **R-Plomb-1**, ce qui n'est cependant pas incohérent au vu de la large gamme de teneurs qu'il est possible de trouver dans la littérature (1-11 wt%) (Pan et al., 2019). La nature en grande partie vitreuse de cette matrice, comme l'indique la DRX, est due au procédé de formation de ce résidu (Pan et al., 2019; Sobanska et al., 2000). Néanmoins, des phases minéralogiques cohérentes avec la composition chimique ont tout de même pu être identifiées (wustite, magnétite, plomb métal, sphalérite, hédenbergite).

Enfin, les trois échantillons issus de l'industrie du charbon, **R-Charb-1**, **R-Charb-2** et **R-Charb-3**, présentent des compositions et des minéralogies très semblables. Ils sont composés d'une majorité de Si (>25 wt%) sous forme principale de quartz, d'Al (10-12 wt%), de Fe (≈6 wt%) et de potassium (K, 2,5-3 wt%). Ces derniers sont présents dans des phases aluminosilicatées complexes de type muscovite ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$), clinochlore ($(Mg, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$) ou encore pyrophyllite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$).

III.2.2. Composition chimique en REEs

Les teneurs en REEs analysées dans les résidus de l'industrie minière marocaine sont présentées dans le *Tableau III.2* (compositions chimiques complètes en Annexe E). Ces valeurs sont également comparées à l'abondance en REEs dans la croûte terrestre.

Tableau III.2 : Composition en REEs dans les résidus de l'industrie minière marocaine comparée aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014).

REE	R-Phos-1 (mg/kg)	R-Phos-2 (mg/kg)	R-Plomb-1 (mg/kg)	R-Charb-1 (mg/kg)	R-Charb-2 (mg/kg)	R-Charb-3 (mg/kg)	Croûte terrestre (mg/kg)
Sc	2,0	8,2	10,8	20,4	20,0	21,3	22,0
Y	216,6	123,4	22,2	31,5	31,7	27,0	33,0
La	87,3	56,2	26,2	51,7	52,0	55,2	39,0
Ce	58,0	40,8	51,3	105,3	104,9	112,1	66,5
Pr	15,3	10,1	6,0	12,1	12,2	12,7	9,2
Nd	67,5	44,7	23,9	45,9	45,8	47,4	41,5
Sm	13,9	9,4	4,7	8,9	9,0	8,4	7,1
Eu	3,7	2,4	1,2	1,9	2,1	1,8	2,0
Gd	18,9	12,2	4,3	8,0	8,6	7,4	6,2
Tb	2,8	1,8	0,8	1,2	1,3	1,0	1,2
Dy	18,6	12,2	4,1	6,9	7,4	6,1	5,2
Ho	4,3	2,9	0,8	1,3	1,5	1,2	1,3
Er	13,3	9,1	2,6	4,0	4,2	3,8	3,5
Tm	1,7	1,3	0,3	0,6	0,6	0,5	0,5
Yb	10,1	8,2	1,6	3,6	3,8	3,6	3,2
Lu	1,6	1,4	0,4	0,6	0,6	0,5	0,5
∑REEs	535,7	344,2	161,2	303,6	305,6	310,0	241,9

La concentration totale en REEs (incluant Sc et Y) est le premier indicateur pour évaluer le potentiel de ces matériaux en tant que source secondaire de REEs. À part l'échantillon **R-Plomb-1** (∑REEs = 161 mg/kg), tous les matériaux étudiés sont plus concentrés en REEs que la croûte terrestre (∑REEs = 242 mg/kg) mais seul l'échantillon **R-Phos-1** en contient plus du double (∑REEs = 536 mg/kg). Ce dernier est néanmoins très peu enrichi par rapport aux concentrations attendues de 1000 à 10000 mg/kg, couramment rencontrées pour les phosphogypses dans la littérature (Binnemans et al., 2015).
Néanmoins, cette teneur totale peut être inégalement répartie entre les REEs, et il convient d'étudier le facteur d'enrichissement élément par élément de chaque matériau. Pour cela, les concentrations individuelles en REEs ont été normalisées par les valeurs

présentes dans la croûte terrestre, facilitant la visualisation d'éventuelles anomalies ou tendances d'enrichissement (*Figure III.2*).

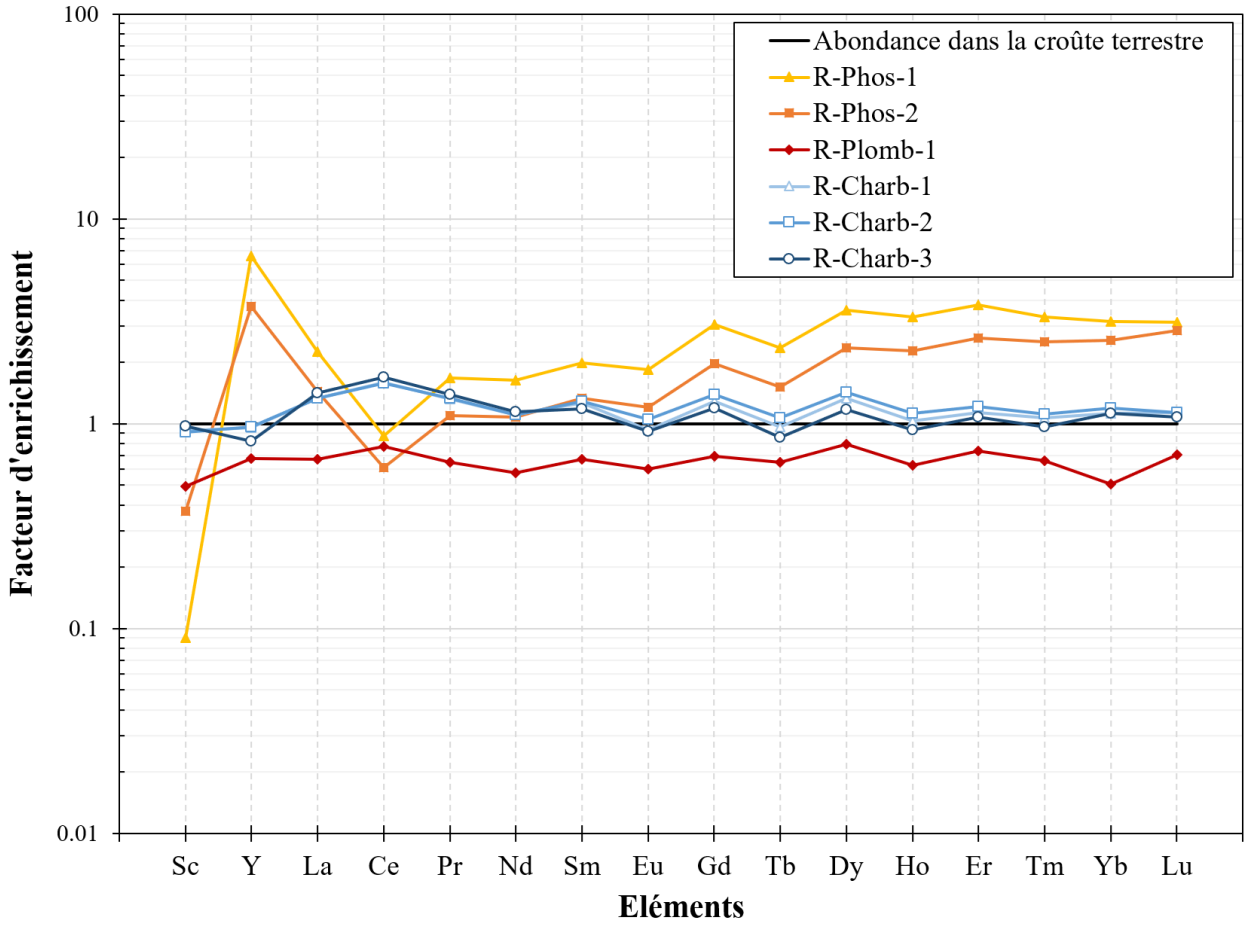


Figure III.2 : Concentrations en REEs dans les résidus de l'industrie minière marocaine, normalisées par rapport aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014).

L'échantillon **R-Plomb-1** est appauvri en REEs par rapport à la croûte terrestre, quel que soit l'élément étudié et ne peut donc pas être considéré comme une source secondaire de REEs. Il conviendrait d'étudier la co-occurrence des métaux dans le minerai de Pb, ainsi que dans les autres fractions granulométriques des scories (>50 µm) pour savoir si ces faibles teneurs en REEs sont liées au type de minerai ou induisent un enrichissement ailleurs.

Comme précédemment, les trois échantillons issus de l'industrie de charbon se comportent de façon très similaire. Excepté un faible enrichissement en matière de Ce (1,6-1,7), ces matériaux sont très proches des teneurs de la croûte terrestre et ne constituent donc aucun intérêt particulier comme source de REEs. Ces résultats pouvaient être attendus. En effet, les enrichissements en REEs ont été observés dans le minerai de charbon et d'autant plus dans les cendres de combustion du minerai, mais jusque-là pas dans les stériles (Binnemans et al., 2015). De plus, l'enrichissement en REEs dans les

minerais de charbon reste exceptionnel puisque la moyenne mondiale de concentration en REEs dans ces minerais est estimée à 68,5 ppm, soit plus de 3 fois moins que dans la croûte terrestre (Seredin & Dai, 2012).

Les résidus de l'industrie du phosphate, malgré leur enrichissement plutôt faible, montrent un schéma d'enrichissement particulier. Cette signature semble être liée au minerai primaire puisque l'on retrouve les mêmes caractéristiques dans les rejets de tri du minerai de phosphate (**R-Phos-2**) et dans le résidu après l'attaque acide du minerai (**R-Phos-1**), bien que davantage prononcé dans le deuxième cas. En effet, par rapport à la croûte terrestre moyenne, l'échantillon **R-Phos-1** montre un fort appauvrissement du Sc (d'un facteur 11) et un enrichissement des HREEs (facteur 3-4), davantage marqué sur l'Y (facteur 7). Une anomalie négative sur le Ce est également présente, conduisant à un léger appauvrissement. Ce type de schéma d'enrichissement est cohérent avec la littérature (Arocena et al., 1995; Brito et al., 2018; Madruga et al., 2019).

Seul l'échantillon **R-Phos-1**, au vu de son fort enrichissement en Y et en HREEs par rapport à la croûte terrestre, démontre une certaine potentialité de source secondaire en REEs. Il sera par la suite étudié plus en détail lors des protocoles de lixiviation chimique, contrairement aux autres échantillons présentés ici.

III.2.3. Potentiel des résidus de l'industrie minière marocaine comme sources secondaires de métaux critiques (autres que les REEs)

De la même façon que pour les REEs, l'ensemble des autres éléments considérés comme critiques pour l'Union européenne (CRMs) ont été sondés (Grohol & Veeh, 2023). Les valeurs de concentration en CRM ont été normalisées par les teneurs de la croûte terrestre et un facteur d'enrichissement arbitraire de 5 a été choisi pour détecter les potentielles sources secondaires en CRM (*Figure III.3*).

Parmi les matériaux, les échantillons **R-Phos-1** et **R-Phos-2** dépassent cette limite pour le P (facteur 76 et 18), l'antimoine (Sb) (facteur 31 et 20) et le bismuth (Bi) (facteur 13). Les échantillons **R-Charb-1**, **R-Charb-2** et **R-Charb-3** la dépassent pour l'arsenic (As) (facteur 65, 35 et 82), le Sb (facteur 35, 22 et 80) et le Bi (facteur 50, 27 et 46). Enfin, l'échantillon **R-Plomb-1** dépasse ou s'approche de la limite de 5 fois la concentration de la croûte terrestre pour de nombreux éléments : le cobalt (Co) (facteur 4,9), le cuivre (Cu) (facteur 87), le germanium (Ge) (facteur 8), l'As (facteur 1034), le Sb (facteur 4968), le baryum (Ba) (facteur 8), le tungstène (W) (facteur 9) et le Bi (facteur 3896).

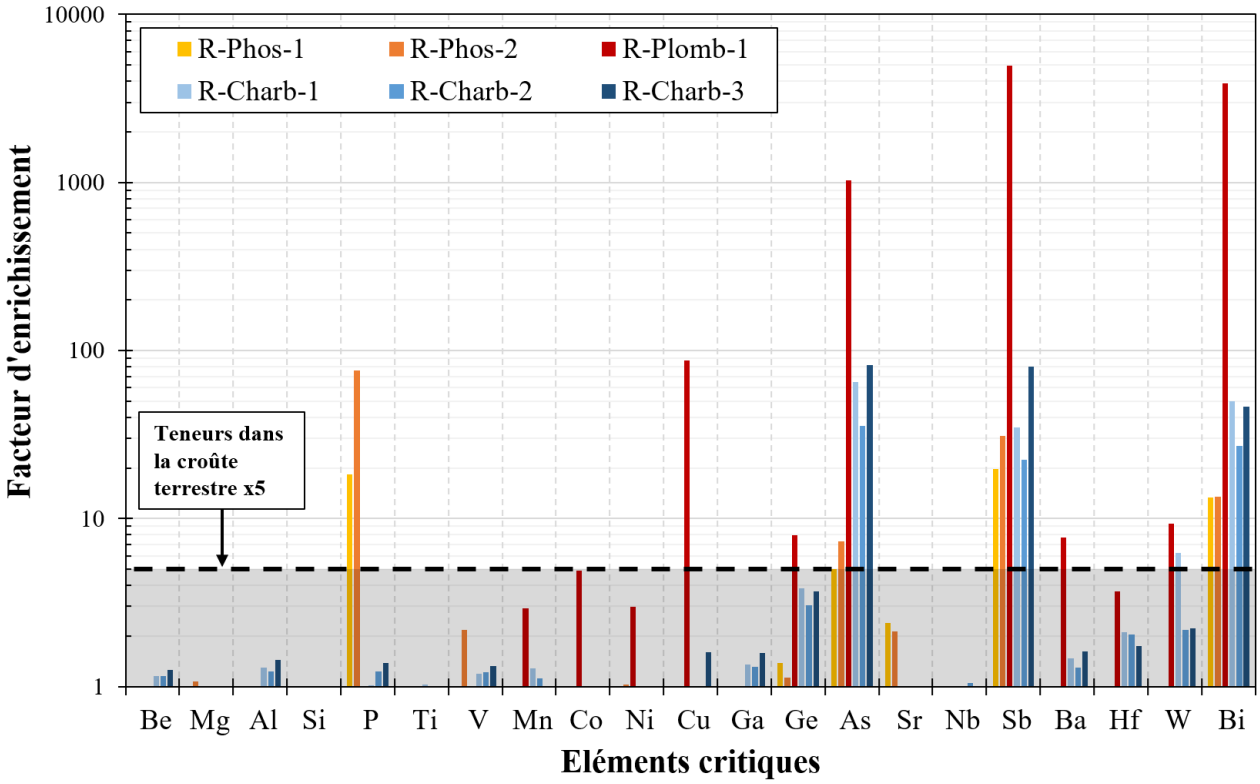


Figure III.3 : Concentrations en métaux critiques (CRMs) (Grohol & Veeh, 2023) dans les résidus de l'industrie minière marocaine, normalisées par rapport aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014).

Nombre de ces éléments sont présents en très faible quantité en moyenne dans la croûte terrestre (<5 mg/kg). Dans le cas du Sb et Bi, qui sont particulièrement rares (respectivement 0,2 et 0,0085 mg/kg) même avec des facteurs d'enrichissement >1000, les teneurs des gisements actuellement exploités sont bien plus élevées : de 3 à 25 wt% pour le Sb et d'environ 0,1 wt% pour le Bi (coproduit issu de l'industrie du Pb et du W) (Deady et al., 2022; Schulz et al., 2017). C'est le même phénomène pour le Ge et le W (respectivement 1,5 et 1,3 mg/kg). Les facteurs d'enrichissement autour de 10 ne permettent pas de s'approcher des teneurs des gisements exploités : entre 500 et 1000 mg/kg pour le Ge et entre 0,1 à 1,5 wt% pour le W (Foucaud et al., 2020; Schulz et al., 2017). De même, pour le Ba, concentré en moyenne à 425 mg/kg dans la croûte terrestre, les gisements exploités de baryte sont pratiquement purs, jusqu'à 90 wt% (Orris, 1985), bien loin des teneurs présentes dans nos échantillons. Les matériaux étudiés ne semblent pas être de bonne source alternative pour ces éléments.

Concernant le P, les échantillons **R-Phos-1** et **R-Phos-2** sont déjà issus de l'industrie du phosphate, ce qui laisse supposer qu'il serait difficile de les utiliser comme sources secondaires, malgré leur teneur importante.

Pour l'As, c'est un peu différent, car ce métal est fortement toxique mais également omniprésent dans tous les compartiments environnementaux, résultant de rejets

d'origine naturelle (volcan) et anthropique (industrie minière, production d'énergie, pesticides) (Teixeira et al., 2020). La plupart du temps considéré comme gênant, il est surtout retiré pour satisfaire des normes environnementales, comme dans le cas des minerais (Cu, Zn, Pb, Au, Ag) ou des eaux usées, mais rarement valorisé en tant que métal (Díaz et al., 2018; Yadav et al., 2022). Néanmoins, l'As est apparu sur la liste des CRMs pour l'Europe en 2023 en raison d'une augmentation de son importance économique, notamment due la production de semi-conducteurs (GaAs), utilisés dans l'industrie énergétique (cellule solaire), le spatial et les télécommunications (technologies 5G) (Grohol & Veeh, 2023; U.S. Geological Survey, 2023). Les teneurs présentes dans l'échantillon **R-Plomb-1** (environ 1800 ppm) sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans les minerais d'Au ou dans les adsorbants usagés (Costa et al., 2022; Yadav et al., 2022). Son potentiel en tant que source secondaire d'As reste donc à explorer.

Finalement, le Cu et le Co apparaissent également intéressants à exploiter dans l'échantillon **R-Plomb-1**. En effet, les teneurs des minerais exploités de Cu n'ont cessé de décroitre depuis 150 ans pour arriver actuellement sur des gisements avec des teneurs <1 wt% (Prior et al., 2012) alors que l'échantillon **R-Plomb-1** en contient plus de 0,5 wt%. Concernant le Co, les gisements exploités dans le monde contiennent entre 100 mg/kg et 1 wt% de Co, dont une majorité exploitée dans des conditions socialement très dures (Schulz et al., 2017) alors que l'échantillon **R-Plomb-1** en contient 122 mg/kg. Une étude plus approfondie sur ce matériau est donc envisageable, mais dans la suite, nous nous concentrerons exclusivement sur les REEs.

III.3. Caractérisation des résidus de bauxite (BRs)

Le potentiel des résidus de bauxite pour la récupération des REEs a déjà été identifié à travers de nombreuses études et notamment en Europe, avec le projet EURARE (Deady et al., 2016). Cette évaluation s'est essentiellement basée sur les concentrations en REEs dans les BRs, pouvant varier de 700 à 2900 ppm (Gaustad et al., 2021), soit un facteur d'enrichissement moyen entre 3 et 11 par rapport à la croûte terrestre et supérieur à ce qui a été mesuré sur les résidus miniers marocains. Si la teneur en REEs est un critère indispensable pour juger le potentiel d'une source secondaire, la spéciation est également un paramètre essentiel à prendre en compte. En effet, c'est la forme chimique des REEs dans le résidu qui va en partie gouverner les comportements de dissolution et donc la facilité ou difficulté de récupération des REEs.

Un résidu de bauxite (**L-BR-Gar-E**) a déjà fait l'objet de précédentes études au laboratoire, démontrant son potentiel en tant que source secondaire de REEs (Lallemand et al., 2022).

Parmi les principaux résultats, il a été montré que l'utilisation de solutions d'acide organique permettait la récupération d'une partie des REEs du résidu (≈ 250 des 720 ppm initiaux), de manière sélective vis-à-vis du Fe (≈ 0,5% solubilisé), l'élément majeur présent dans la matrice (*Figure III.4*). La récupération beaucoup plus efficace des LREEs (≈ 44%) par rapport aux HREEs (≈ 12%) a été attribuée à une différence de spéciation. Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée puisque la spéciation des LREEs n'a pas été identifiée. En revanche, les HREEs ont été identifiées comme se trouvant sous la forme de phosphates, connus pour leur grande stabilité chimique (Liu & Byrne, 1997; Spahiu & Bruno, 1995).

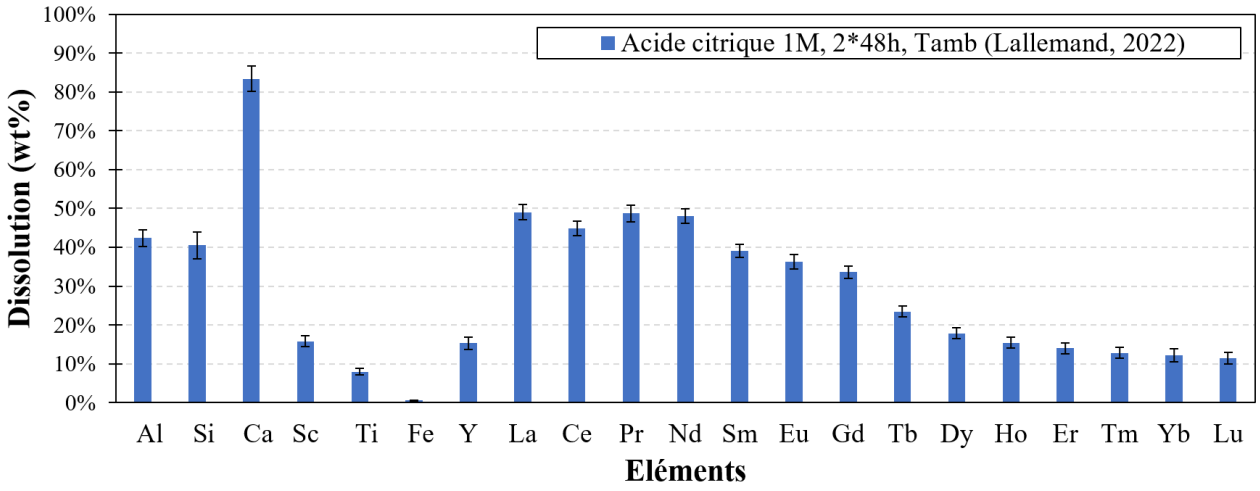


Figure III.4 : Taux de dissolution des REEs, et des principaux éléments majeurs lors d'expériences de lixiviation d'un résidu de bauxite par l'acide citrique (0,1 M, L/S=50, 2x48 h), reproduit à partir de Lallemand et al. (2022).

Dans cette partie, la question de la spéciation des REEs dans les résidus de bauxite est abordée et deux principales évolutions des travaux de Lallemand (2023; 2022) ont été explorées pour mieux comprendre le comportement des REEs dans ces matrices complexes lors de procédés de lixiviation. D'abord, au vu de la grande variabilité physico-chimique des BRs, l'étude de la spéciation des HREEs a été élargie à différents types de BRs dans le monde, ceci afin de détecter d'éventuelles variations de spéciation des HREEs en fonction de divers paramètres décrits ci-dessous. Ensuite, nous avons tenté d'identifier la spéciation des LREEs dans le résidu de bauxite utilisé dans l'étude de Lallemand et al. (2022). Ces études de caractérisation sont nécessaires pour vérifier l'hypothèse d'un lien étroit entre spéciation et comportement de lixiviation des REEs dans différentes conditions (Chapitre V).

III.3.1. Résumé étendu de l'article intitulé : « Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions »

L'objectif de cette étude, publiée dans la revue Journal of Hazardous Material (Couturier et al., 2024), consiste à acquérir une meilleure connaissance de la spéciation des REEs dans les BRs et des facteurs qui l'influencent (article complet en Annexe F). Ceci, afin d'ouvrir la voie au développement de procédés de récupération qui tiennent compte de la spécificité des BRs ciblés, en matière d'origine de minerai (latéritique ou karstique), de conditions et de temps de stockage.

En effet, depuis plus de 20 ans, les BRs sont reconnus comme des sources potentielles de REEs (Ochsenkiihn-Petropulu et al., 1996). Seulement, peu d'études s'attèlent à comparer la spéciation des REEs dans ces matériaux, alors même que les propriétés physico-chimiques des BRs sont très variables dans le monde et que la spéciation est une donnée cruciale dans l'objectif de développer des procédés de récupération des REEs sélectifs. De plus, la plupart des études traitant de la spéciation des REEs dans les BRs se basent sur des colocalisations élémentaires avec une approche microscopique (via MEB-EDX, EPMA) et non pas sur une sonde directe de la spéciation à l'échelle bulk.
Dans cette étude, une caractérisation multi-échelle de dix échantillons de BRs d'origine de minerai, de conditions et de temps de stockage différents a été réalisée. Par comparaison, un minerai de bauxite d'origine latéritique a également été étudié. Cette étude comprend l'analyse des propriétés physico-chimiques (pH et conductivité), de la composition et de la minéralogie, mais aussi de la spéciation de l'yttrium (Y) en couplant observations via MEB-EDX et mesures XAS au synchrotron.

La caractérisation physico-chimique des BRs, résumé dans le *Tableau III.3*, a montré que le temps de stockage des BRs a tendance à faire décroitre leur pH et conductivité par la lixiviation naturelle liée aux précipitations, la carbonatation par le CO_2 atmosphérique ou encore l'activité des micro-organismes et des plantes. Concernant la composition chimique et la minéralogie, aucune corrélation évidente n'a été trouvée avec la durée de stockage, ni même avec les conditions de stockage des BRs. En effet, de nombreux autres paramètres peuvent rentrer en jeu et expliquer les légères variations observées, comme l'historique des activités sur le site de stockage, les paramètres utilisés dans le procédé Bayer ou encore la variabilité chimique du minerai de bauxite. Malheureusement, ces éléments sont souvent difficiles à retracer.
En revanche, cette étude a montré une corrélation claire entre l'origine du minerai de bauxite et la minéralogie des phases principales présentes dans les BRs (notamment Al), ainsi que leur composition chimique en REEs (et autres éléments mineurs). Les BRs latéritiques étudiés possèdent des phases d'Al en majorité composées de gibbsite ($Al(OH)_3$) et des concentrations relativement faibles en REEs (<800 mg/kg), tandis que

les BRs karstiques montrent des phases d'Al de type boehmite (AlO(OH)) et des concentrations en REEs très élevées (entre 1500 et 2700 mg/kg) proches de 10 fois l'abondance moyenne dans la croûte terrestre (242 mg/kg). Par ailleurs, les différences de composition chimique attendues entre le minerai de bauxite et les BRs, tous deux d'origine latéritique, sont bien observées. Le procédé Bayer a pour effet de diminuer drastiquement la présence d'Al, au profit des autres éléments chimiques, d'introduire du Na et du Ca dans les BRs, ainsi que de presque tripler la concentration en REE dans les BRs par rapport au minerai d'origine

Tableau III.3 : Résumé de la caractérisation physico-chimique des échantillons étudiés.

Propriétés	Bauxite latéritique	BRs latéritiques (n=4)	BRs karstiques (n=6)
pH	7,7	10,3 – 12,0	8,4 – 10,9
Conductivité (µS/cm)	300	1739 - 3408	690 – 4000*
Fe (wt%)	14,5	31,2 – 32,3	20,8 – 39,0
Al (wt%)	23,1	5,6 – 8,7	5,6 – 9,9
Ti (wt%)	1,6	3,3 – 5,1	2,5 – 4,5
Si (wt%)	1,0	1,9 – 2,3	2,8 – 5,9
Na (wt%)	0,0	1,9 – 2,5	1,3 – 5,9
Ca (wt%)	0,0	1,2 – 4,3	0,8 – 6,0
Y (mg/kg)	34	102 - 123	184 – 265
ΣREEs (mg/kg)	218	562 - 778	1549 – 2702
Minéralogie de l'Al	Majorité gibbsite	Majorité gibbsite	Boehmite
Minéralogie du Fe	Mélange hématite - goethite	Mélange hématite - goethite	Majorité hématite

Afin d'approfondir les différences observées pour les REEs, entre les BRs latéritiques et karstiques, des profils de REEs sont tracés en normalisant chaque teneur en REE par la valeur correspondante dans les chondrites (Taylor & McLennan, 1985) (*Figure III.5*). Afin de comparer les échantillons indépendamment de leur teneur totale en REE, les profils sont également normalisés par la valeur du lanthane pour chaque échantillon.

Tous les échantillons montrent une dominance des LREEs sur les HREEs, qui diminue avec l'augmentation de Z, comme souvent rapporté pour les minerais de bauxites dans la littérature (Das et al., 2020). Avec cette représentation, les profils de distribution des REEs sont identiques pour les LREEs, y compris concernant les anomalies du Ce et de l'Eu, définis comme les rapports $\frac{Ce_N}{\sqrt{(La_N * Pr_N)}}$ et $\frac{Eu_N}{\sqrt{(Sm_N * Gd_N)}}$. En revanche, une différence nette apparaît en fonction de l'origine des échantillons pour les HREEs (y compris pour l'Y). Il existe en effet un enrichissement relatif des HREEs dans le cas des BRs latéritiques par rapport aux BR karstiques. De plus, les valeurs pour le minerai de bauxite latéritique suivent celles des BRs latéritiques, appuyant l'hypothèse d'une différence liée à l'origine du minerai et non liée au procédé Bayer.

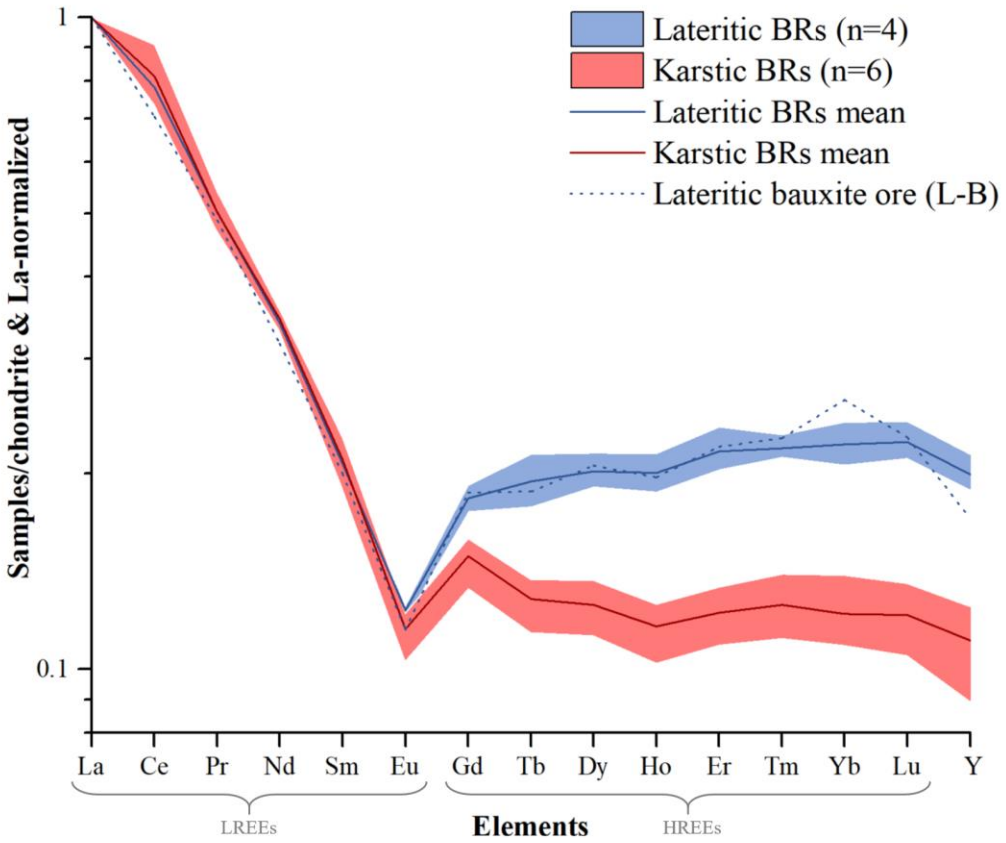


Figure III.5 : Profils de distribution des REEs des échantillons de BRs étudiés, normalisés par la chondrite et le lanthane, regroupés en fonction de l'origine du minerai de bauxite (latéritique en bleu ou karstique en rouge). Le profil de distribution des REEs du minerai de bauxite latéritique (L-B) est représenté à des fins de comparaison. Les valeurs de chondrites sont issues de Taylor & McLennan (1985).

Or, les différences dans les profils de distribution des REEs peuvent être la signature d'une spéciation différente (Bea, 1996). La *Figure III.5* suggère donc que les phases contenant des HREEs dans les BRs diffèrent en fonction de l'origine du minerai de bauxite. Cette hypothèse a été renforcée par une analyse plus poussée des données chimiques, montrant par exemple une corrélation entre le P et les HREEs dans les BRs latéritiques, mais pas dans les BR karstiques (*Figure III.6*).

Afin d'identifier les phases contenant des HREEs et leur potentielle association avec le P dans les BRs, des observations via MEB-EDX ont d'abord été réalisées sur les échantillons **L-BR-Gui-E** et **K-BR-Mar-A**, supposés être représentatifs respectivement des BRs latéritiques et karstiques (*Figure III.7*). En plus de l'analyse ponctuelle de certaines particules, une série de cartographies de répartition élémentaires (grossissement ×500) a été réalisée sur de larges zones d'intérêt (6-8 mm^2) afin d'identifier de manière représentative la présence de ces particules dans les échantillons. Les conditions analytiques choisies ont permis d'identifier des particules à partir d'un diamètre d'environ 500 nm.

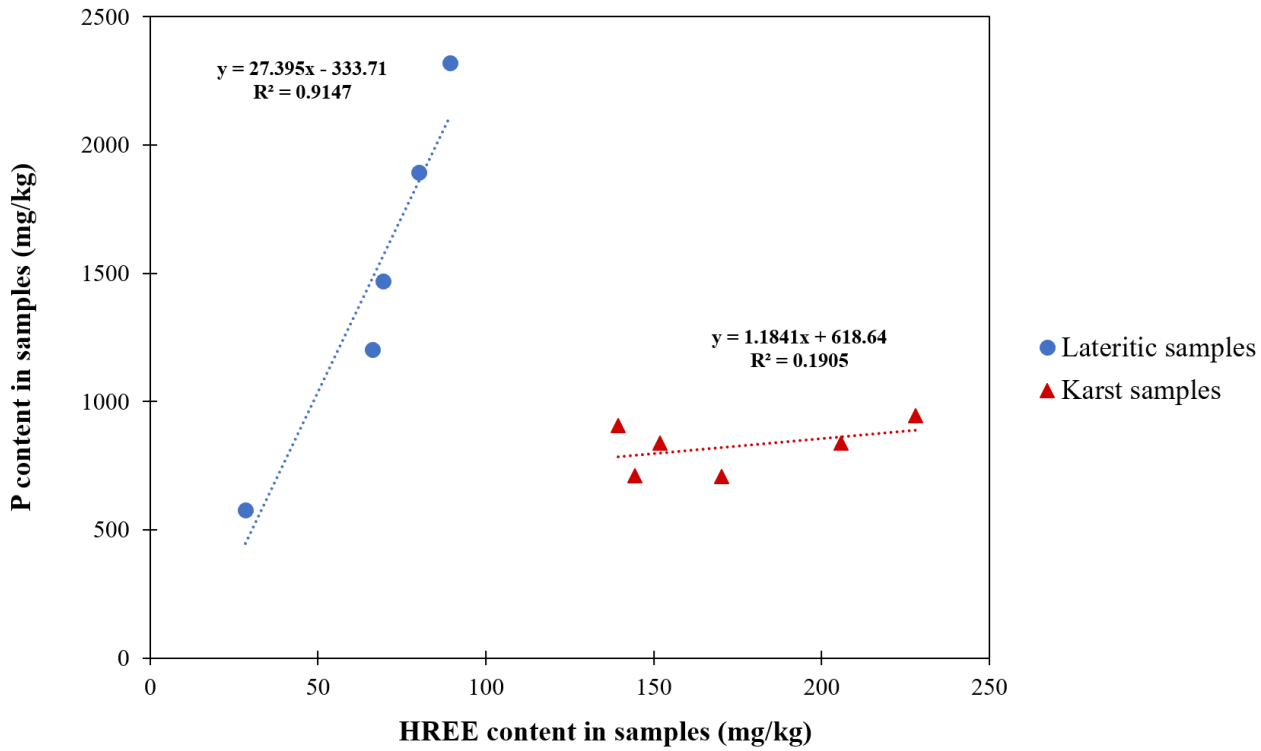


Figure III.6 : Diagramme de dispersion de la teneur en P en fonction de la teneur en HREEs dans tous les échantillons étudiés, différenciés selon l'origine du minerai (bleu = latéritique, rouge = karstique). Une régression linéaire a été appliquée à chaque catégorie.

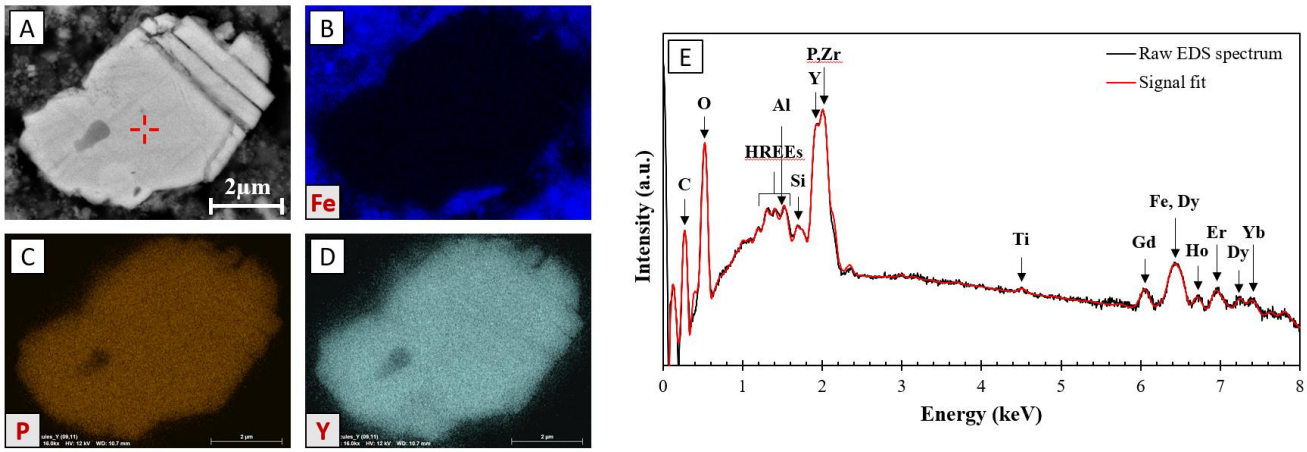


Figure III.7 : (A) Image MEB (détecteur BSE) du type de particule d'yttrium repérée dans les échantillons de BRs (ici L-BR-Gui-E) (grossissement 4000x) et cartes élémentaires EDX associées montrant la distribution spatiale pour (B) le fer, (C) le phosphore et (D) l'yttrium (12 kV, 50 kcps, 20 min). (E) Spectre EDX associé à la micro-analyse centrée au niveau du repère rouge sur (A) (15 kV, 100 kcps, 1 min).

Dans les deux cas, des particules riches en Y ont été trouvées dans un environnement similaire (*Figure III.7*). L'yttrium y est toujours colocalisé avec d'autres HREEs (Gd, Dy, Ho, Er, Yb), ce qui conforte la classification de l'Y comme un HREE et valide son utilisation

comme modèle pour les HREEs (Borst et al., 2020a; Lallemand et al., 2022; Pingitore et al., 2014). Les cartes élémentaires EDX montrent également que l'Y et les HREEs sont toujours associés au phosphore (P) dans ces particules, mais pas aux éléments majeurs (Fe, Al, Ti, Ca <3 at%). De plus, les analyses chimiques locales montrent des rapports atomiques P/HREEs proches de 1 et des rapports atomiques Y/O entre 0,15 et 0,25, suggérant la présence de phases de xénotime (YPO_4) ou de churchite ($YPO_4.2H_2O$). Dans de rares cas, du Si et du Zr peuvent également être associés (>3 at%), suggérant des traces de zircon ($ZrSiO_4$) associées au xénotime, ainsi que du Fe provenant sûrement de la matrice environnante. Ces résultats sont cohérents avec les observations microscopiques rapportées dans la littérature sur les BRs et les bauxites (Lallemand et al., 2022; Li et al., 2013; Mordberg et al., 2001; Radusinović & Papadopoulos, 2021; Reinhardt et al., 2018; Rivera et al., 2019; Vind et al., 2018). Toutes ces études montrent en effet que l'Y se trouve principalement sous la forme de particules de phosphate de xénotime ou de churchite dans les BRs, comme dans les bauxites, quelle que soit l'origine géologique de leur minerai, bien que l'Y ait également été détecté dans des phases mixtes d'REEs dans des BRs grecs (Vind et al., 2018).

Sur la base de cette technique de sonde locale, il semble que la spéciation de l'Y ne diffère pas en fonction de l'origine latéritique ou karstique des échantillons, comme les profils de distribution des REEs le laissaient suggérer.
Cependant, l'étude des cartographies effectuées sur de larges zones d'échantillon (6-8 mm^2) a révélé la présence d'environ deux fois plus de particules d'Y dans l'échantillon **L-BR-Gui-E** que dans l'échantillon **K-BR-Mar-A** (respectivement 2,4 et 1,3 particule/mm^2 respectivement), alors que la teneur en Y est deux fois plus faible dans **l'échantillon L-BR-Gui-E** que dans l'échantillon **K-BR-Mar-A** (respectivement 102 et 226 mg/kg). De plus, alors que dans les deux échantillons, la plupart des diamètres de particules sont inférieurs à 5 µm, plusieurs grosses particules ont été trouvées dans **L-BR-Gui-E**, y compris une particule d'un diamètre de 50 µm. Ceci suggère que la majeure partie de l'Y dans l'échantillon **K-BR-Mar-A** n'est pas détectable par MEB et probablement pas non plus associée au P au vu de l'absence de corrélation entre P et les HREEs (*Figure III.6*).

Afin de caractériser spécifiquement l'environnement atomique de l'Y dans les échantillons, incluant les phases phosphatées, mais aussi d'autres phases porteuses potentielles d'Y (minéraux d'Y et espèces absorbées) non détectées au MEB, des mesures XAS ont été réalisées. Ces mesures ont été effectuées, pour chaque échantillon, au seuil K de l'Y et à une échelle suffisamment grande (taille du faisceau : 200x150 µm) pour acquérir un signal représentatif de l'ensemble du matériau.
Les spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) des composés modèles sont présentés dans la *Figure III.8* A. Parmi eux, les composés de YPO_4 xénotime présentent une structure clairement identifiable avec la présence d'un épaulement après la raie blanche à 17064 eV et d'une double bosse à 17096 eV et 17114 eV qui se répète à 17153 et 17178 eV. Ces structures sont d'autant plus prononcées que la cristallisation est élevée. Le spectre du composé YPO_4 chuchite présente une structure légèrement différente avec

une triple bosse au lieu de deux entre 17090 et 17130 eV, ce qui permet de différencier les minéraux xénotime et churchite à l'aide de mesures XAS. Les spectres de l'hématite dopée à l'Y (Y dop. Hématite) et de l'Y_2O_3 sont également très spécifiques et facilement identifiables. Au contraire, Y dop. hydroxyapatite H crist. (hcHA), qui est un phosphate de calcium, présente des caractéristiques très similaires à celles du xénotime YPO_4 faiblement cristallisé (YPO_4 xénotime F crist. ou lcxYPO_4). Aucun des spectres des autres composés modèles ne présente une signature très spécifique mais consiste en une oscillation unique centrée autour de 17105 eV et peu ou pas d'épaulement après la raie blanche, ce qui rend l'identification de la présence de ces phases potentiellement difficile.

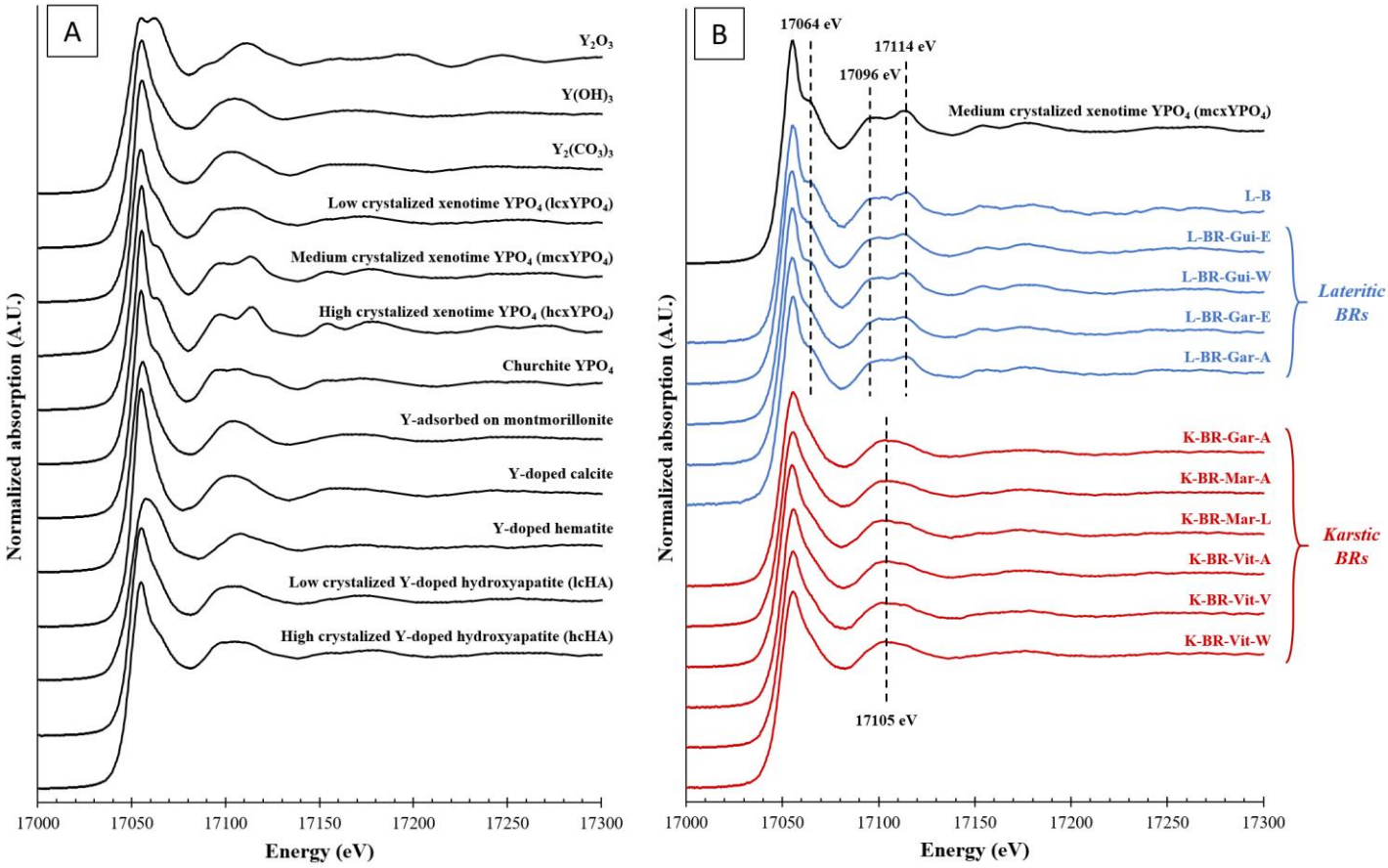


Figure III.8 : (A) Empilement des spectres XANES au seuil K de l'Y des composés modèles utilisés dans l'étude. (B) Empilement des spectres XANES au seuil K de l'Y de tous les échantillons étudiés triés en fonction de l'origine du minerai (bleu = latéritique, rouge = karstique). Le spectre du composé modèle YPO_4 xénotime cristallisé est tracé à des fins de comparaison. Les principales caractéristiques des spectres sont identifiées par les lignes en pointillés.

La spéciation de l'Y dans les échantillons étudiés ici peut être classée en deux types de signaux principalement corrélés à l'origine du minerai de bauxite *Figure III.8* B.
Visuellement, la spéciation de Y dans les échantillons latéritiques est très semblable à une phase de xénotime. En effet, les résultats de l'ajustement par combinaison linéaire (LCF)

de la région XANES (17000 à 17220 eV) confirme ces observations avec la forte proportion de YPO_4 xénotime M crist. (mcxYPO_4) dans tous les meilleurs ajustements (voir Annexe G). Par exemple, le meilleur ajustement pour **L-BR-Gui-E** présente un mélange de 57% de YPO_4 xénotime M crist. et de 35% de Y dop. hydroxyapatite H crist., avec une très bonne correspondance (χ^2 = 0.02) (*Figure III.9* A).

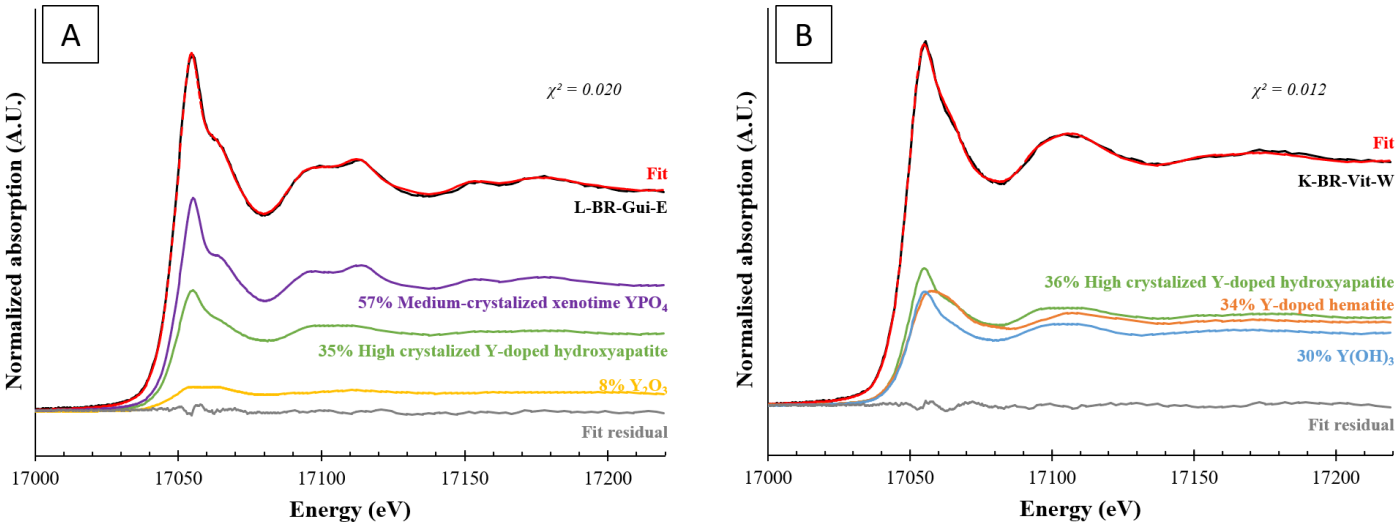


Figure III.9 : Meilleurs ajustement par combinaison linéaire de la région XANES pour (A) L-BR-Gui-E, comme exemple de BR latéritique et (B) K-BR-Vit-W, comme exemple de BR karstique (17000-17220 eV, avec un maximum de 3 composantes).

La *Figure III.10* apporte une vision statistique aux résultats de LCF, permettant de comparer des échantillons avec différents niveaux de bruit. Le principe consiste à étudier, non pas seulement les meilleurs ajustements, mais tous les « bons » ajustements, définis comme ceux qui ne diffèrent pas statistiquement du meilleur ajustement, afin d'obtenir un résultat plus fiable. Le critère de qualité (*Figure III.10* C) est basé sur la valeur du « reduced chi-square » (χ^2_{red}) et a été utilisé pour déterminer le nombre d'ajustements significativement bons pour chaque échantillon (*Figure III.10* B) (voir section II.2.4.2(e)). En effet, dans le cas d'un spectre bruité, un grand nombre de LCF peuvent s'ajuster correctement aux données expérimentales, comme c'est le cas de l'échantillon **L-B** où les 11 premiers ajustements sont considérés comme bons (dans la zone blanche). Il ne semble donc pas raisonnable de se fier uniquement au meilleur ajustement. La *Figure III.10* A présente ainsi les pourcentages de présence des composés modèles principaux (>25% en proportion) dans l'ensemble des bons ajustements, pour chaque échantillon.

Cette étude statistique montre que le YPO_4 xénotime apparaît dans 100% des bons ajustements de tous les échantillons latéritiques sous la forme moyennement cristallisée ou plus rarement sous la forme hautement cristallisée. À l'exception de la forte présence de Y dop. hydroxyapatite H crist. dans les bons ajustements de **L-BR-Gar-A**, ainsi que de $Y(OH)_3$, présent dans la majorité des bons ajustements de **L-BR-Gar-E**, aucun autre composé modèle n'apparaît de manière significative dans les bons ajustements des

échantillons latéritiques. Ces résultats confirment et complètent les résultats de l'étude de Lallemand et al. (2022), dans laquelle l'Y avait était identifié comme étant sous la forme d'un mélange de phosphate de xénotime amorphe et cristallin, dans un BR latéritique, correspondant au matériau **L-BR-Gar-E**.

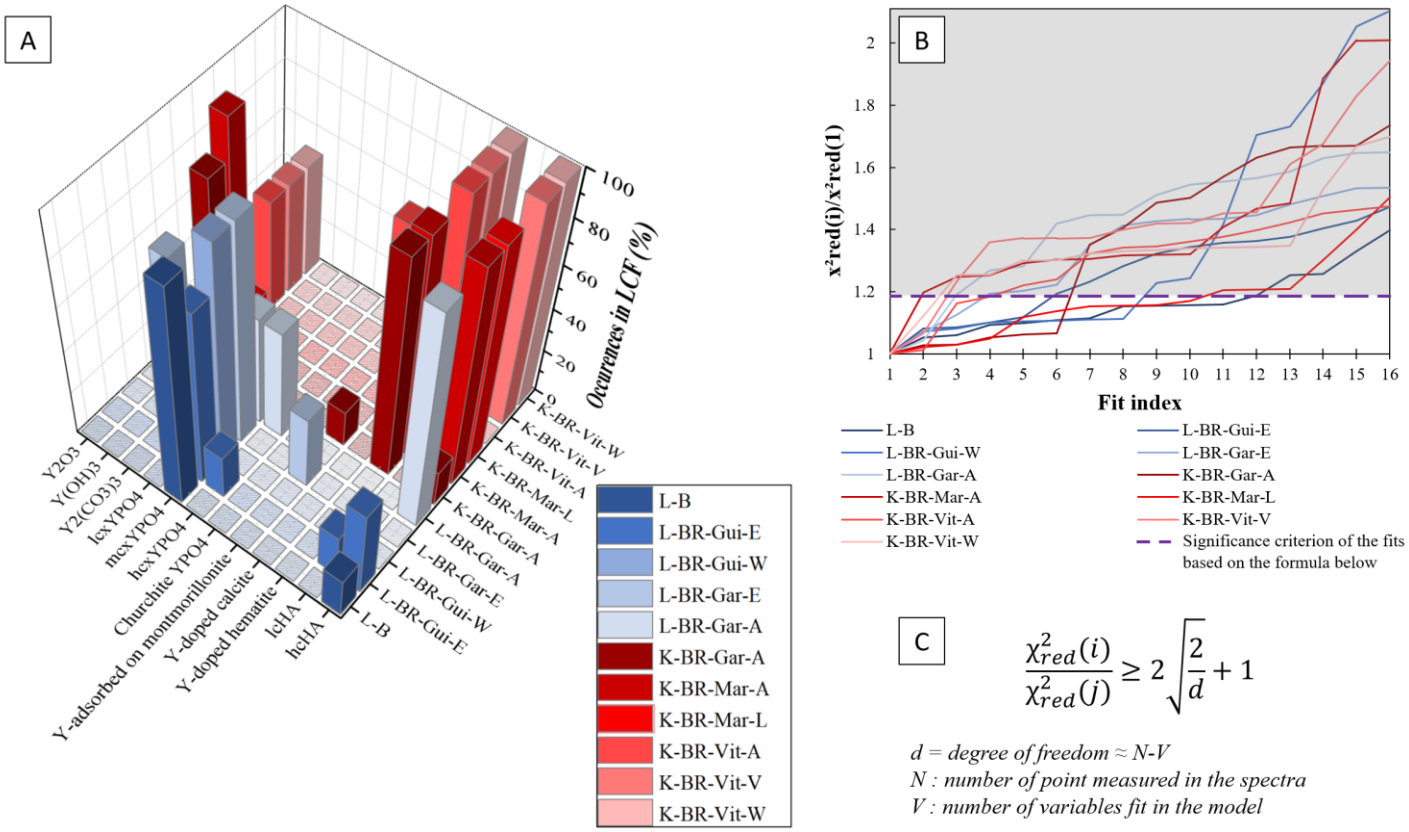


Figure III.10 : (A) Présence de composés modèles dans tous les bons ajustements (c'est-à-dire significativement identiques au meilleur LCF) réalisés avec le logiciel Larch dans la région XANES (17000-17220 eV, maximum de 3 composantes), pour tous les échantillons étudiés. Seuls les composés modèles qui ont contribué à plus de 25% sont indiqués (seuil arbitraire). (B) Évolution de la qualité de l'ajustement (valeur du « reduced chi-square ») normalisée par le meilleur ajustement pour chaque échantillon et seuil de significativité. Les ajustements présents dans la zone grise diffèrent significativement du meilleur ajustement. (C) Formule du critère de significativité entre deux ajustements, i et j selon Kelly et al. (2008).

La spéciation de Y dans les échantillons karstiques diffère clairement de celle des échantillons d'origine latéritique, mais est également plus difficile à identifier. Visuellement, les signaux XANES ne révèlent pas de structure spécifique ou seulement de façon ténue. Les résultats LCF de la région XANES n'ont pas montré de prédominance claire, comme illustré par le meilleur ajustement pour **K-BR-Vit-W**, consistant avec une très bonne correspondance (χ^2 = 0.01) en un mélange de 36% de Y dop. hydroxyapatite H crist., de 34% de Y dop. hématite et de 30% de $Y(OH)_3$ (*Figure III.9* B). Notre étude statistique a néanmoins montré que seuls les composés Y dop. hydroxyapatite H crist., Y

dop. Hématite et $Y(OH)_3$ et, dans une moindre mesure, l'Y adsorbé sur la montmorillonite (Y ads. Montmorillonite), sont présents dans les bons ajustements des BRs karstiques (*Figure III.10* A). Dans aucun des cas les composés de YPO_4 ne ressortent, contrairement aux échantillons latéritiques. Pour être cohérent avec ces résultats, l'Y dans les BRs karstiques pourrait donc être majoritairement adsorbé ou incorporé dans une ou plusieurs phases minérales, comme c'est le cas pour le Sc dans les BRs (Gentzmann et al., 2021). Cependant, la spéciation du Sc est connue pour diverger de celle des autres REEs (Horovitz, 1975; Suss et al., 2018; Vind et al., 2018), de sorte que l'extrapolation au comportement de l'Y n'est pas réalisable. Par exemple, dans leur étude, Gentzmann et al. (2021) montrent que l'origine géologique du minerai n'implique que des changements mineurs dans la distribution du Sc dans les phases du minéral hôte, ce qui n'est pas le cas pour Y.

La spéciation de l'yttrium, et par extension celle des HREEs, dans les BRs étudiés par analyse XANES est principalement influencée par l'origine du minerai de bauxite et tend à corroborer les différences entre les BRs latéritiques et karstiques suggérées par les profils de distribution des REEs, contrairement à l'approche microscopique. Dans tous les échantillons d'origine latéritique, l'Y se trouve principalement sous la forme de YPO_4 xénotime, qui peut être distingué de l'YPO_4 churchite, ce qui confirme les observations microscopiques. Étant donné que des particules de YPO_4 xénotime ont également été trouvées dans les BRs karstiques à l'aide de méthodes d'observation microscopiques, mais que le signal XANES indique que la majorité de l'Y ne se trouve pas associé au P, nous pouvons supposer que l'Y est présent sous plusieurs phases dans les BRs karstiques. L'hétérogénéité des matériaux a également été étudiée en examinant chaque spectre XANES recueilli à différents endroits de la pastille avant d'en calculer la moyenne. Cela a permis de confirmer la présence de rares particules d'YPO_4 dans les BRs karstiques (2 scans sur 27). En effet, cela se traduisait par des spectres XANES bruités, plus intenses et présentant les traits caractéristiques de YPO_4 xénotime. Cependant, la majorité de l'Y dans les BRs karstiques reste probablement incorporée en petites quantités dans d'autres phases minérales (oxyhydroxyde de fer, hydroxyapatite) ou adsorbée à la surface d'autres minéraux, rejoignant les hypothèses émises par Tóth et al. (2019). Cela expliquerait également pourquoi il n'est pas facilement détectable par MEB-EDX (en dessous de la limite de détection).

En revanche, notre étude n'a pas permis de détecter de variabilité de la spéciation de l'Y, et par extension celle des HREEs, liée aux conditions de stockage des résidus ni à leur temps de vieillissement pour une origine donnée.

Ces nouvelles informations, seulement obtenues avec l'utilisation complémentaire d'approches macroscopiques, microscopiques et spectroscopiques, sont importantes pour le développement de procédés de récupération sélectifs des HREEs (*Figure III.11*). En effet, la différence de spéciation observée en fonction de l'origine des BRs peut affecter la solubilité de ces phases et donc les rendements de récupération des REEs. Une étude

comparative du comportement de dissolution des HREEs est cependant nécessaire pour valider cette hypothèse. Dans l'étude de Lallemand et al. (2022), la faible solubilité des HREEs est attribuée à la forme de type xénotime, connue pour être très stable chimiquement. Compte tenu de la teneur en REEs plus élevée dans les BRs d'origine karstique et de la spéciation des HREEs non associée au P, il semble intéressant de tenter de récupérer les REEs à partir des BRs d'origine karstique. Le fait que les conditions et temps de stockage des BRs ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la spéciation des HREEs est également un point important pour faciliter le traitement à grande échelle de ces résidus.

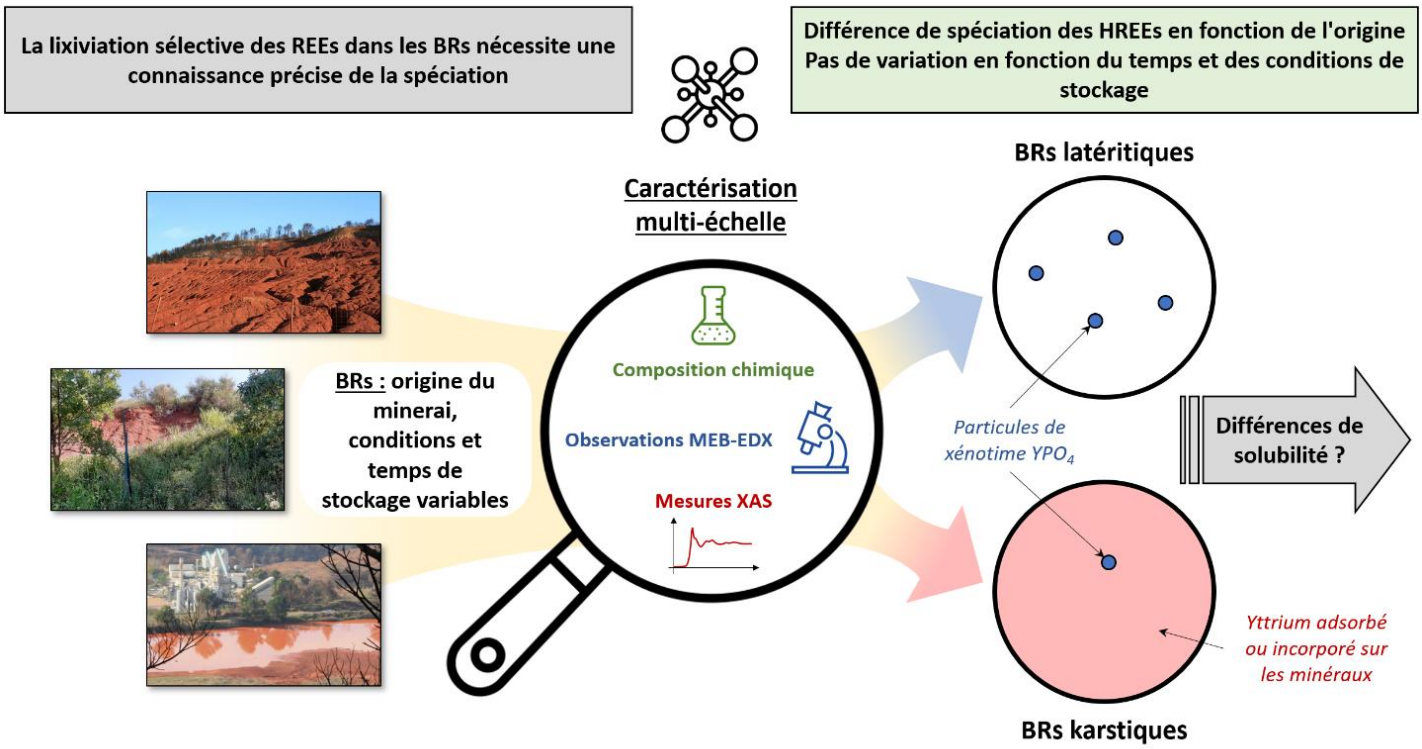


Figure III.11 : Résumé graphique de l'article sur la variation de la spéciation des HREEs dans les BRs.

De manière générale, cette étude souligne le besoin de considérer les BRs générés dans différentes parties du monde non pas comme un matériau unique, mais comme intégrant certaines disparités. Ces disparités, catégorisées ici par l'origine latéritique et karstique du minerai, pourraient également être plus complexes étant donné le grand nombre de variations dans la lithologie des roches mères au sein même des bauxites de type karstique (Bardossy, 1982). En effet, le jeu de données accessible pour cette étude comprenait seulement des BRs dont le minerai provenant de la région de Boké (Guinée) dans le cas des BRs latéritiques et de Provence (France) dans le cas des BRs karstiques. Par conséquent, il est crucial d'étendre cette étude à des échantillons provenant d'autres régions du monde, telles que la Chine, l'Australie, le Brésil ou l'Inde, qui sont les principaux générateurs de BRs à l'heure actuelle.

III.3.2. Compléments à l'article

Pour compléter des résultats de l'article résumé ci-dessus, plusieurs expériences ou analyses de données ont été menées pendant ces travaux de thèse.

III.3.2.1. Potentiel de récupération des REEs dans les BRs

En complément des données de composition chimique présentées dans le *Tableau III.3*, la *Figure III.12* ci-dessous montre le facteur d'enrichissement des REEs, élément par élément, par rapport aux teneurs dans la croûte terrestre.

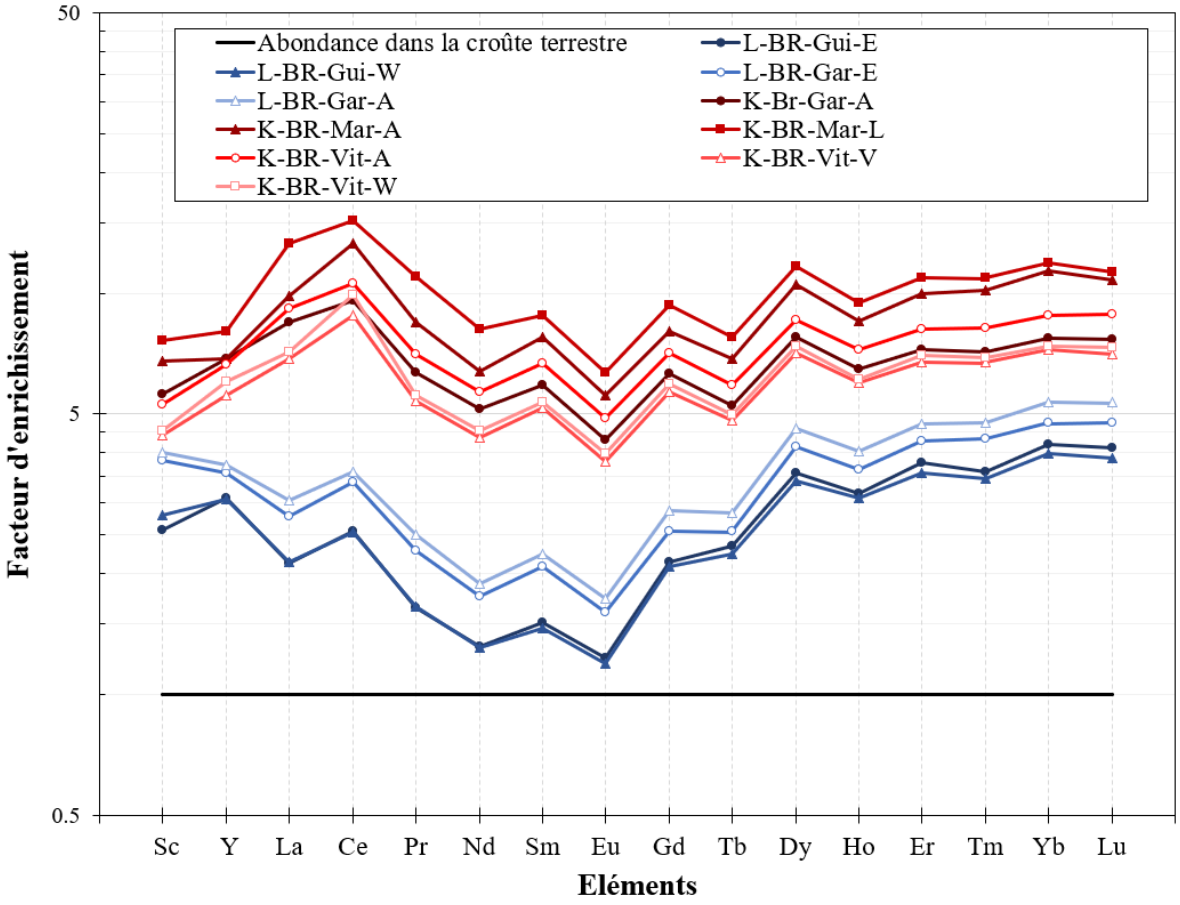


Figure III.12 : Concentrations en REEs dans les BRs latéritiques (en bleu) et karstiques (en rouge), normalisées par rapport aux teneurs dans la croûte terrestre (Haynes, 2014).

Il en ressort que les BRs d'origine karstique, bien qu'ayant un enrichissement relatif en HREEs plus faible que les BRs latéritiques (*Figure III.5*), montrent des facteurs d'enrichissement supérieurs pour tous les REEs. Il semble donc plus intéressant d'un point de vue des quantités présentes, de récupérer les REEs dans ces BRs d'origine karstique.

Néanmoins, la production actuelle d'aluminium est très majoritairement (environ 90%) basée sur des minerais de bauxite d'origine latéritique. Cela signifie que les BRs karstiques sont plus rares, et constituent une plus faible réserve totale en REEs dans le monde, si bien que, dans les deux cas, l'étude de la récupération des REEs est digne d'intérêt.

III.3.2.2. Analyse XANES des BRs karstiques provenant de Grèce et Hongrie

Deux autres échantillons de BRs **K-BR-Gre-E** et **K-BR-Hun-L**, dont l'origine du minerai de bauxite est karstique mais provenant cette fois d'usines de traitement de la bauxite de Grèce et de Hongrie ont pu être collectés. Ces échantillons ont été analysés par mesure XAS de manière similaire à ceux de l'article afin de traiter la question de la variabilité de la lithologie au sein des bauxites karstiques.

Les deux spectres obtenus pour les nouveaux échantillons sont presque superposables (en vert sur la *Figure III.13*). Néanmoins, bien que ces spectres se rapprochent davantage de la signature des spectres des échantillons karstiques obtenus jusque-là, caractérisés par un faible épaulement après la raie blanche et une seule oscillation majeure autour de 17105 eV, ceux-ci montrent tout de même des traits particuliers. Après la raie blanche et après la première oscillation, le signal décroit de façon plus abrupte faisant apparaître des creux davantage prononcés (à 17076 eV et 17130 eV). De plus, les faibles structures présentent au niveau de la seconde oscillation ne correspondent pas non plus aux spectres karstiques précédents.

Les résultats des meilleurs ajustements par LCF de la région XANES (17000-17220 eV) montrent là encore que les deux nouveaux spectres sont très proches, avec une prédominance claire (72-77%) du composé $Y(OH)_3$, ainsi qu'une présence minoritaire de la phase Y-dop. hématite (23-28%) (*Figure III.14*). Si ces résultats ne sont pas si différents des composés majoritaires trouvés dans les bons ajustements (défini à la *Figure III.10*) sur les BRs karstiques de l'article (récurrence des composés Y dop. hydroxyapatite H crist., Y-dop. hématite et $Y(OH)_3$, à hauteur de 25%), la prédominance de $Y(OH)_3$ était jusqu'ici peu observée dans les ajustements. De plus, malgré des valeurs de χ^2 relativement comparable aux données précédentes, les signatures visuelles spécifiques des spectres XANES de **K-BR-Gre-E** et **K-BR-Hon-L** (à 17076 eV, 17103 eV, 17156 eV et 17194 eV) ne sont pas très bien reproduites lors des ajustements. Cela souligne que des composés de référence manquent sûrement pour reproduire ces traits. De la même manière que pour les précédents échantillons karstiques, la spéciation exacte de ces nouveaux échantillons ne peut pas être déterminée avec certitude en raison des signatures spécifiques peu prononcées des spectres XANES et/ou de composés de références manquants.

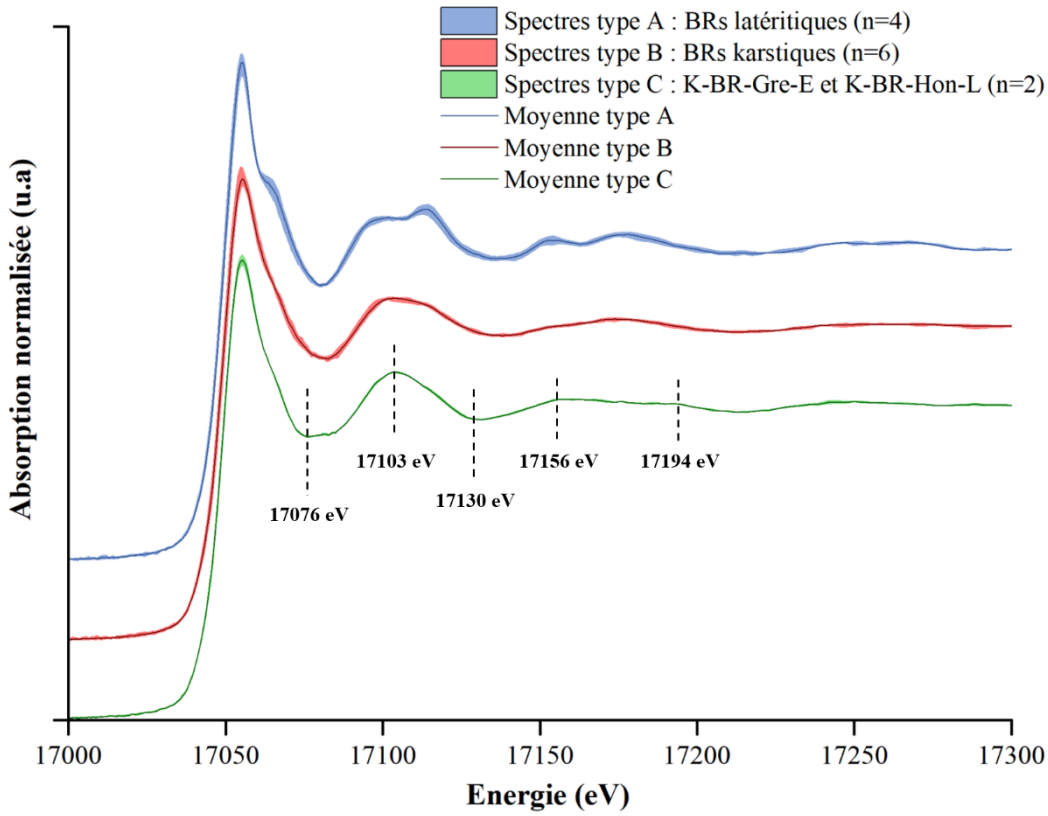


Figure III.13 : Ensemble des spectres XANES de l'Y au seuil K obtenu pour les BRs latéritiques (en bleu) et karstiques (en rouge) issus de l'article (section III.3.1, Annexe F), ainsi que ceux des échantillons K-BR-Gre-E et K-BR-Hon-L (en vert) avec les traits spécifiques. Les spectres sont rassemblés par origine des BRs et une moyenne est tracée pour chaque type pour une meilleure visibilité.

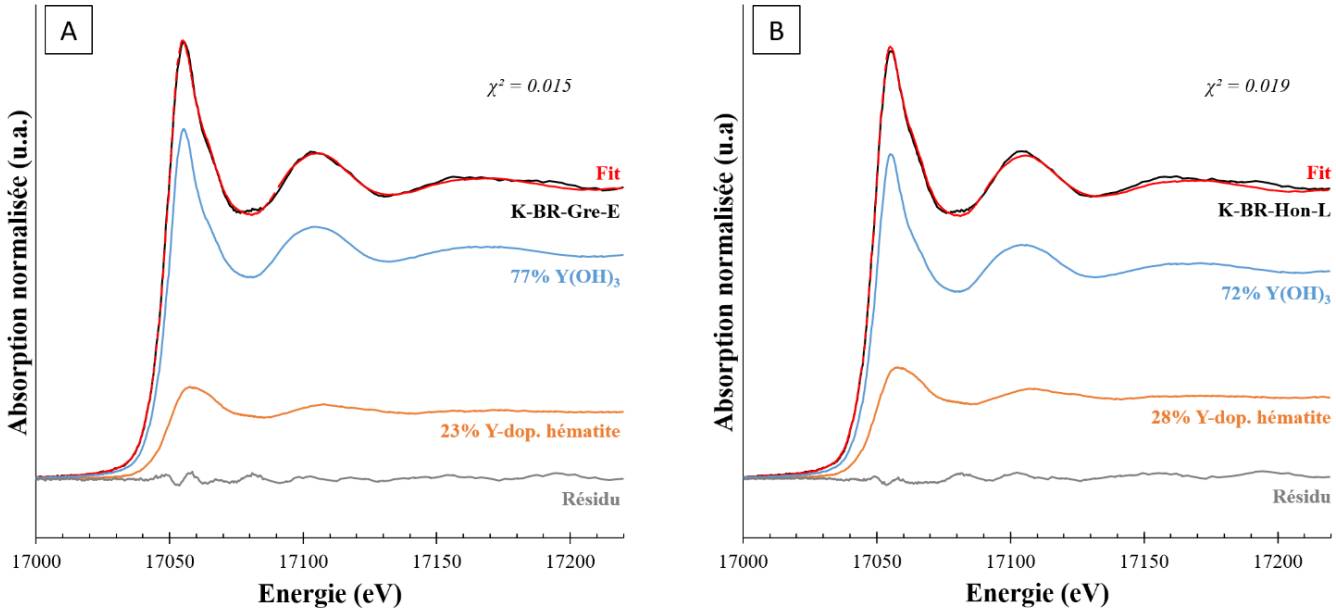


Figure III.14 : Meilleurs ajustements par combinaison linéaire de la région XANES pour (A) K-BR-Gre-E et (B) K-BR-Hon-L (17000-17220 eV, 2 composantes).

Ces résultats supplémentaires tendent donc à montrer que les échantillons **K-BR-Gre-E** et **K-BR-Hon-L**, bien que d'origine karstique, diffèrent des précédents en ce qui concerne la spéciation de l'Y et présentent ici un troisième type de spéciation (Type C).

Ceci conforte l'hypothèse qu'il peut exister, pour une même origine géologique donnée (latéritique ou karstique), une variabilité géographique qui influe sur la spéciation. Cette variabilité est probablement en lien avec le contexte géologique local menant à la formation des gisements de bauxites primaires.

III.3.2.3. Analyse EXAFS des BRs

La région EXAFS des spectres obtenus par mesure XAS de l'Y au seuil K a également été analysée. En raison des faibles concentrations en Y dans les matériaux, les spectres sont bruités au-delà de k = 8 (vecteur d'onde). Néanmoins, cette étude de la partie EXAFS des spectres permet d'exploiter plus précisément les informations contenues dans les oscillations fines entre k=2 et k= 8 (soit une gamme en énergie de 17065 à 17300 eV), correspondant essentiellement aux interactions entre l'atome absorbeur et ses premiers voisins.

Cette analyse permet d'apprécier de façon beaucoup plus visible les 3 types de réponses parmi les échantillons, déjà discutées précédemment (*Figure III.15*). En effet, la différence la plus marquée entre les BRs de différentes origines se situent autour de k=6 (soit environ 17185 eV) avec un doublet plus ou moins prononcé et une position du maximum qui varie en fonction du type de BRs.

Bien que les différences soient beaucoup plus marquées visuellement, les résultats des LCF restent relativement similaires par rapport à ceux de la région XANES.
Les spectres de type A montrent une prédominance de l'Y sous forme d'YPO_4 xénotime, comme lors de l'analyse de la région XANES. Dans le cas des spectres de type B, une prédominance de l'Y incorporé dans des phases d'hydroxyapatite est encore visible mais on peut noter cette fois la disparition du composé $Y(OH)_3$ et la présence systématique du composé Y dop. hématite dans les bons ajustements. Enfin, dans le cas des spectres de type C, une prédominance du composé $Y(OH)_3$ est encore observée, cette fois couplée à la présence forte du composé Y ads. Montmorillonite dans des proportions supérieures à 25% dans les bons ajustements (Annexe H).

Ces différences entre les résultats des ajustements de la région XANES et la région EXAFS peuvent s'expliquer par le fait que les environnements chimiques sondés ne sont pas tout à fait les mêmes dans les deux cas. Si la région EXAFS est plus représentative des interactions entre l'atome absorbeur et ses premiers voisins, la région XANES témoigne d'une organisation chimique à plus longue distance. Ces résultats sont donc complémentaires.

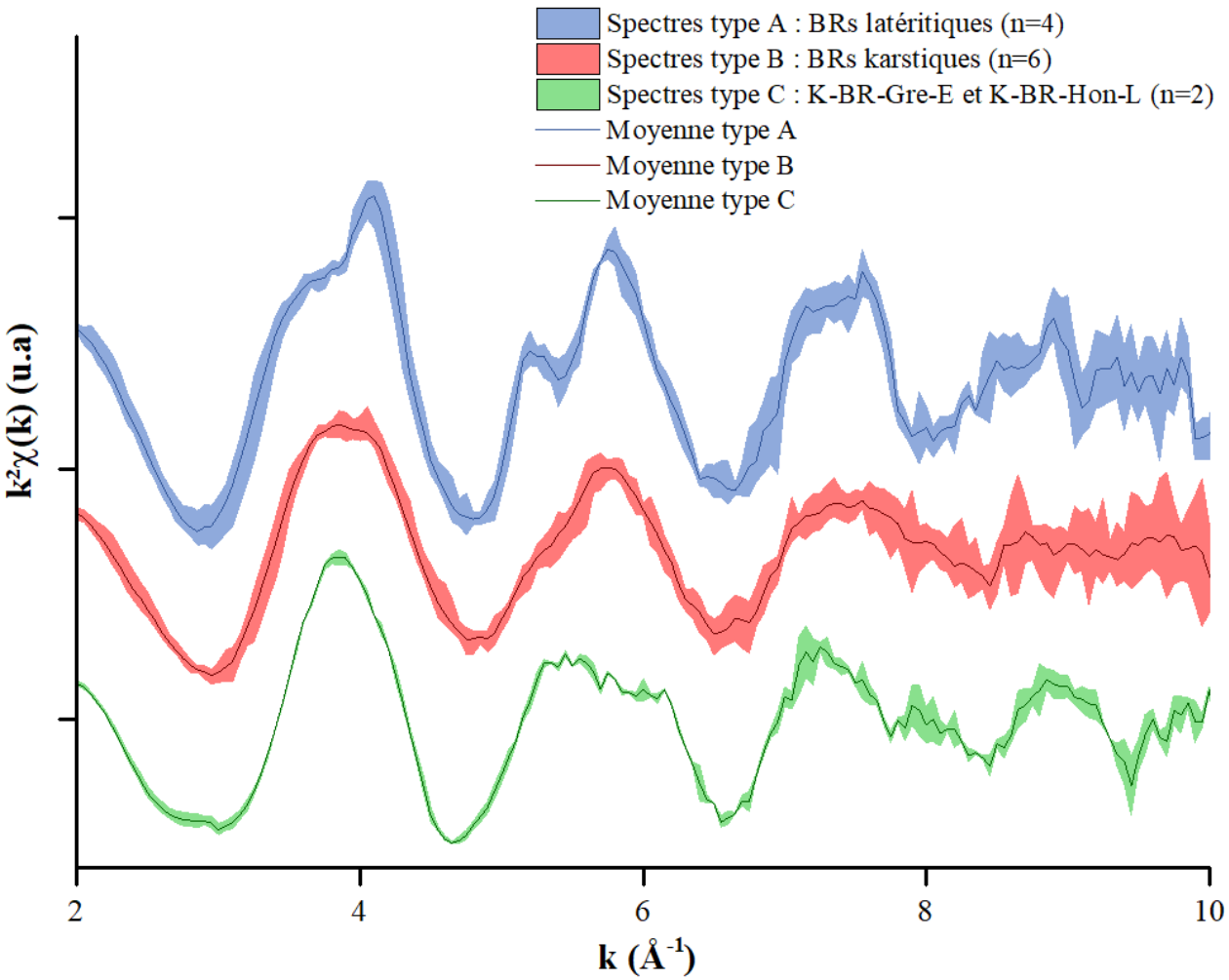


Figure III.15 : Ensemble des spectres EXAFS de l'Y au seuil K obtenu pour les BRs latéritiques (en bleu) et karstiques (en rouge) issus de l'article (section III.3.1, Annexe F), ainsi que ceux des échantillons K-BR-Gre-E et K-BR-Hon-L (en vert). Les spectres sont rassemblés par type et une moyenne est tracée pour chaque type pour une meilleure visibilité.

Néanmoins, l'hypothèse qu'une part d'Y qui pourrait être incorporée dans des phases de Fe dans les composés de type B est par ailleurs confortée par le diagramme de dispersion entre les teneurs en Y et en Fe dans les échantillons, d'après les analyses chimiques. En effet, une bonne corrélation (R^2=0,93) a été trouvée entre l'Y et le Fe dans les composés de type B mais pas dans ceux de type A, de manière similaire à la corrélation trouvée entre HREEs et P dans le cas des spectres de type A (*Figure III.16*).

Cette étude de la région EXAFS des spectres XAS au seuil K de l'Y a donc permis de conforter les résultats précédents dans le cas des BRs latéritiques (type A) mais pas de confirmer totalement les hypothèses pour les BRs karstiques (type B et C). En effet, si certains composés majoritaires semblent se démarquer (Y dop. hydroxyapatite pour le type B et $Y(OH)_3$ pour le type C) la présence d'autres phases majoritaires (Y ads. Montmorillonite, Y dop. Hématite, $Y(OH)_3$) reste encore soumise au débat, témoignant des limites actuelles de cette technique avec ce jeu de données.

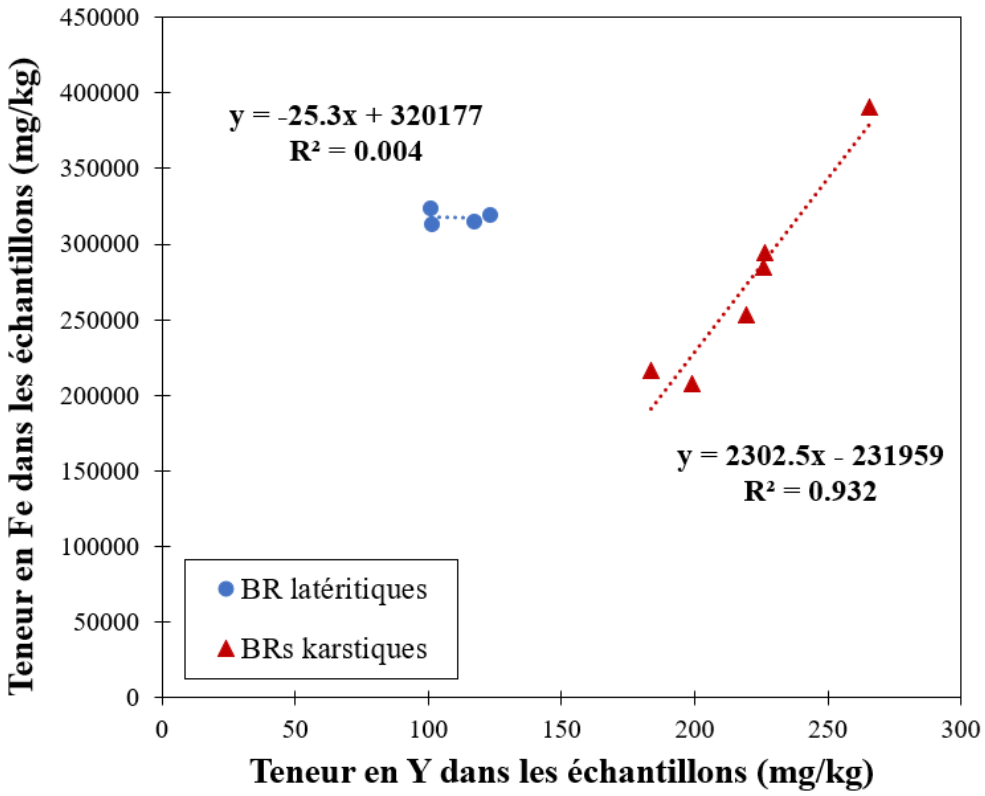


Figure III.16 : Diagramme de dispersion de la teneur en Fe en fonction des teneurs en Y dans les échantillons de type A et B étudiés (bleu : type A = BRs latéritiques, rouge : type B = BRs karstiques). Une régression linéaire a été appliquée à chaque catégorie.

III.3.2.4. Corrélation par approche statistique des résultats de composition chimique

De la même manière que des corrélations ont été trouvées entre HREEs et P (dans le cas des BRs latéritiques) et entre HREEs et Fe (dans le cas des BRs karstiques), d'autres corrélations ont pu être détectées à l'aide d'une analyse en composantes principales à partir des données de composition chimique. Ici, les éléments dont les teneurs sont inférieures à 20 ppm pour tous les échantillons ont été retirés de l'analyse et les lanthanides ont été regroupés sous les catégories LREEs et HREEs (Annexe I).
Ces résultats donnent lieu à plusieurs corrélations intéressantes (avec R^2 > 0,90) (*Figure III.17*).

Tout d'abord, comme attendu, les teneurs en LREEs, HREEs, Y (et même Sc) sont fortement corrélées entre elles dans tous les BRs (*Figure III.17* A). Dans la suite, il a été décidé de regarder les corrélations des métaux avec les teneurs en HREEs + Y, puisque ce chapitre s'intéresse spécifiquement à cet ensemble de métaux, mais ces liens sont également valables pour les LREEs, les HREEs ou l'Y seul.

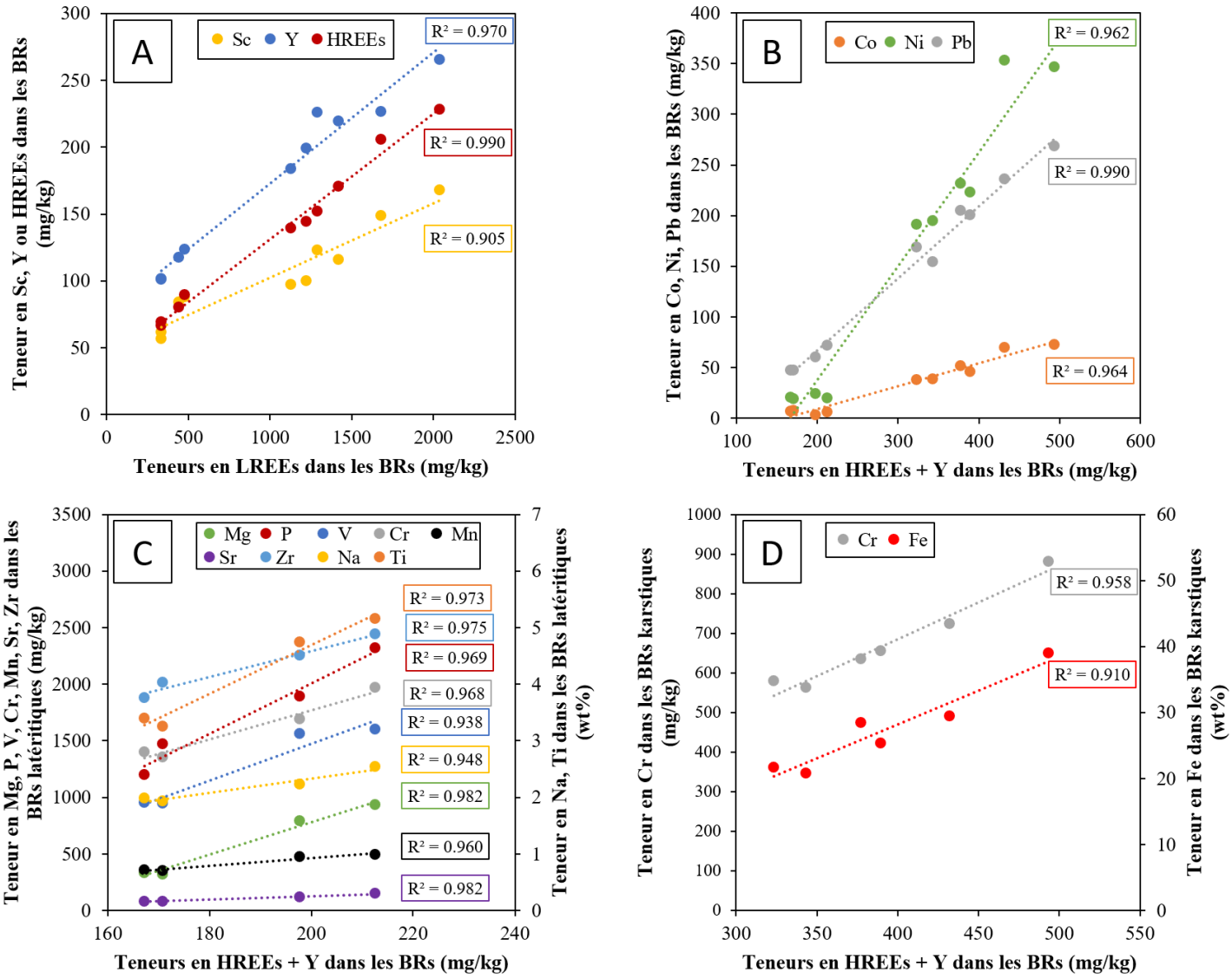


Figure III.17 : Diagrammes de dispersion (A) entre les teneurs de Sc, Y, HREEs et les teneurs de LREEs dans tous les BRs étudiés, (B) entre les teneurs de Co, Ni, Pb et les teneurs de HREEs + Y dans tous les BRs étudiés, (C) entre les teneurs de Na, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Zr et les teneurs de HREEs + Y dans les BRs latéritiques, (D) entre les teneurs de Cr, Fe et les teneurs de HREEs + Y dans les BRs karstiques. Les courbes de tendances ainsi que leur coefficient de détermination (R^2) sont indiqués dans chaque cas.

Il a été trouvé que sur l'ensemble des BRs (n = 10), quelle que soit leur origine, les teneurs en Pb, Co, et Ni étaient fortement corrélées aux HREEs +Y (R^2 > 0,96) (*Figure III.17* B). Si ces liens de corrélation n'impliquent pas forcément de causalité ni de colocalisation à l'échelle microscopique, ils mériteraient tout de même une analyse plus poussée.

En prenant seulement les échantillons d'origine latéritique en compte, de nombreuses corrélations ont été trouvées avec Na, Mg, P, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Zr par rapport aux HREEs + Y (*Figure III.17* C). Si certains de ces liens peuvent s'avérer réels (cas du P décrit précédemment), il y a de fortes chances pour que la plupart soit simplement des

coïncidences statistiques, en raison du faible nombre d'échantillons latéritiques étudiés (n = 4). Il n'est donc pas possible d'en tirer de conclusion.
En prenant seulement les échantillons d'origine karstique en compte, une corrélation importante apparaît avec le Cr, en plus du Fe déjà décrit, par rapport aux HREEs + Y (*Figure III.17* D). Ici, le nombre de points est légèrement plus important que dans le cas précédent (n=6), ce qui laisse moins de place à la coïncidence statistique.

Les tendances repérées par cette méthode statistique ne constituent que des pistes pour repérer des colocalisations minéralogiques. En effet, il peut exister de nombreux biais (coïncidence, nombre d'échantillons faible, présence de différentes phases portant les mêmes éléments) menant à ce genre de résultats. Néanmoins, ces informations peuvent constituer de bons arguments permettant d'appuyer certaines hypothèses faites à l'échelle microscopique, comme dans les cas du P et du Fe, traités plus haut.

III.3.2.5. Potentiel des BRs comme sources secondaires de métaux critiques (autres que REEs)

Comme dans le cas des résidus de l'industrie minière marocaine, les teneurs des autres CRMs ont été regardées dans les BRs (type A et B), puis normalisées par les teneurs de la croûte terrestre (*Figure III.18*).

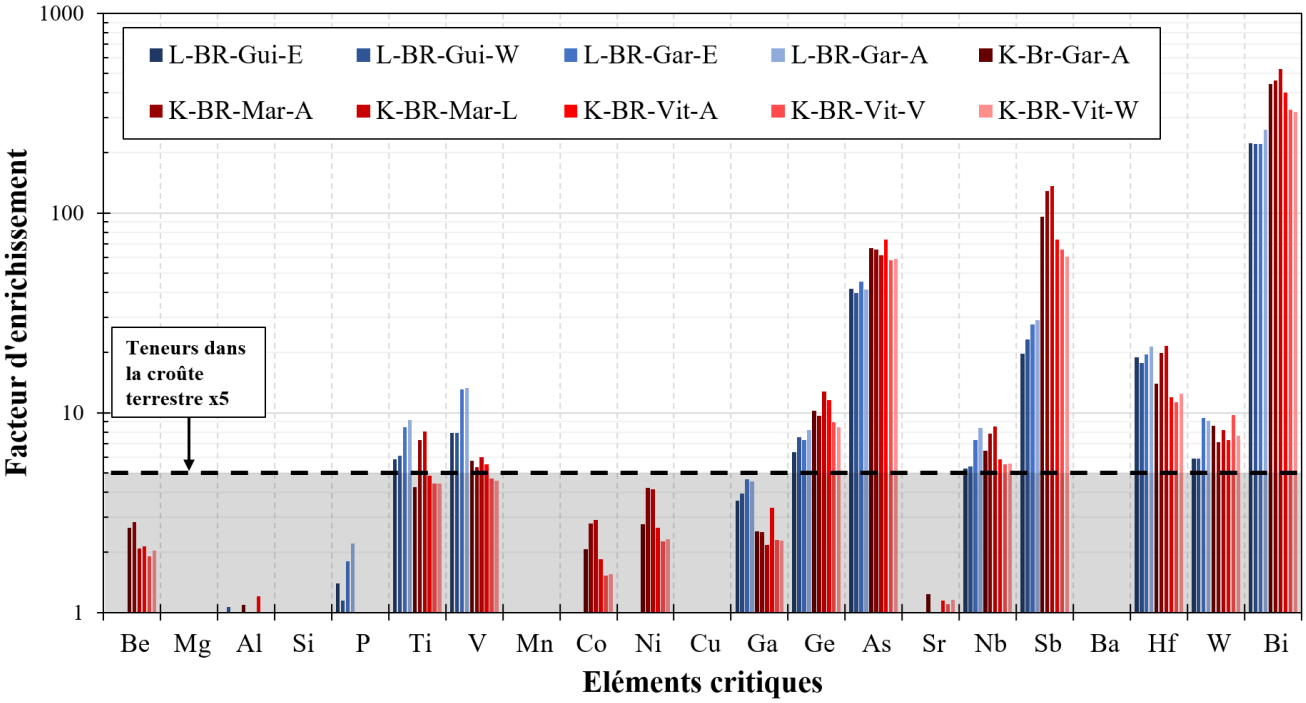


Figure III.18 : Concentrations en éléments critiques (CRMs) (Grohol & Veeh, 2023) dans les échantillons de BRs, normalisées par rapport aux teneurs présentes dans la croûte terrestre (Haynes, 2014).

Plusieurs métaux dépassent le facteur d'enrichissement arbitraire de 5 : Ti, V, Ge, As, Nb, Sb, Hf, W, Bi.
La composition de tous les BRs est assez proche, démontrant une certaine homogénéité de ces résidus, bien que certains éléments comme le V ou le Ga soient davantage concentrés dans les BRs latéritiques, ou encore Ge, As, Sb, Bi dans les BRs karstiques.

Ces informations restent préliminaires concernant les CRMs, et il faudrait étudier à la fois la spéciation de ces éléments dans ces matrices, mais aussi comparer ces données avec les minerais primaires, dans chaque cas, pour déterminer une réelle potentialité. Néanmoins, dans une optique de valorisation complète du résidu, il est important de garder en tête la nature des éléments les plus critiques dans les BRs, avant de passer aux expériences de lixiviation des REEs.

III.3.3. Démarche et limites de l'étude de la spéciation des LREEs dans les matrices complexes

Avec la même démarche que précédemment, une étude complète de la spéciation des LREEs, pour lesquelles aucune spéciation évidente n'a été attribuée à ce jour, a été tentée sur certains échantillons étudiés.

III.3.3.1. Observations au MEB-EDX

Les observations réalisées au MEB-EDX sur les échantillons **K-BR-Mar-A** et **L-BR-Gui-E** ont permis d'identifier des particules contenant des LREEs. La composition chimique de ces particules a été mesurée par des analyses chimiques ponctuelles (réalisées sans standard donc semi-quantitatives) à l'aide du spectromètre EDX, puis regroupées en trois types (A, B ou C) selon les compositions atomiques (*Tableau III.4*, *Figure III.19*).

Tableau III.4 : Résumé de l'étude des particules contenant des LREEs au MEB-EDX.

Type	REEs présents	Éléments associés >5 at%	Spéciation supposée	Nombre particules	BR associé
A	Ce	Fe, Ti	Cérianite (CeO_2) / (Ferrotitanate ?)	10	K-BR-Mar-A
B	Ce/La/Nd	Ti, Na, (Fe)	(Ferrotitanate ?)	2	L-BR-Gui-E
				2	K-BR-Mar-A
C	Ce/La/Nd	P, Fe	Monazite $(Ce,La,Nd)PO_4$ Rhabdophane $(REE(PO_4)\cdot H_2O$	2	L-BR-Gui-E
				2	K-BR-Mar-A

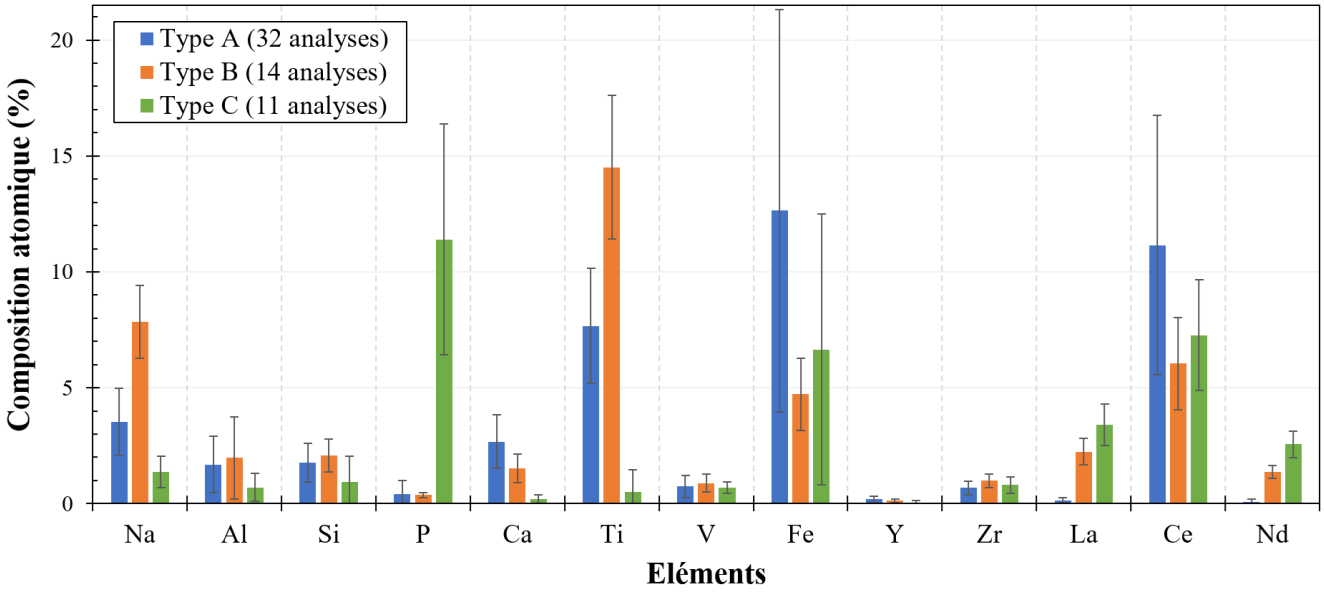


Figure III.19 : Moyenne des analyses chimiques ponctuelles, effectuées avec le spectromètre EDX, sur les trois types de particules repérées contenant des LREEs (analyses réalisées sans standard).

Les particules de type A (*Figure III.20*) sont les plus nombreuses (10). Elles ont uniquement été repérées dans l'échantillon **K-BR-Mar-A**. Ces particules sont les plus riches en Ce (11,3 at%) bien qu'il existe une grande variation de composition dans les analyses et ne contiennent pas de La ni de Nd. Le Ce est constamment associé au Fe (12,0 at%) et au Ti (7,7 at%) avec des variations importantes et au Na et Ca en plus faible quantité (<4 at%). Le fait que le Ti soit présent et le La absent des analyses alors que ces deux éléments ont des seuils d'émission proches (4512 eV pour la $K_{\alpha 1}$ du Ti et 4647 eV pour la $L_{\alpha 1}$ du La) montre que la résolution du spectromètre est assez fine pour cette analyse. Excepté le fait que la quantité de Ce ait tendance à diminuer lorsque le Fe augmente, aucune corrélation claire n'a été trouvée entre le Ce et les éléments majeurs, suggérant qu'ils ne sont pas associés au Ce mais proviennent de l'environnement autour des particules. Bien qu'il existe des centaines de minéraux contenant du Ce, les plus communs non associés aux éléments majeurs, ni au P, sont la cérianite (CeO_2) et la bastnäsite ($(Ce)CO_3F$). Néanmoins, la cérianite contient souvent du thorium (Th) et la basnäsite du La (Graham, 1955; Ni & Hughes, 1993). Or, le La n'est pas détecté dans ces particules, le carbone ne peut pas être analysé puisque l'échantillon en a été recouvert pour permettre la conduction et la détection d'une faible quantité de Th reste questionnable au vu de certaines analyses ponctuelles (*Figure III.20*).
En l'absence d'indice supplémentaire permettant de conclure, la spéciation suggérée est tout de même la cérianite.

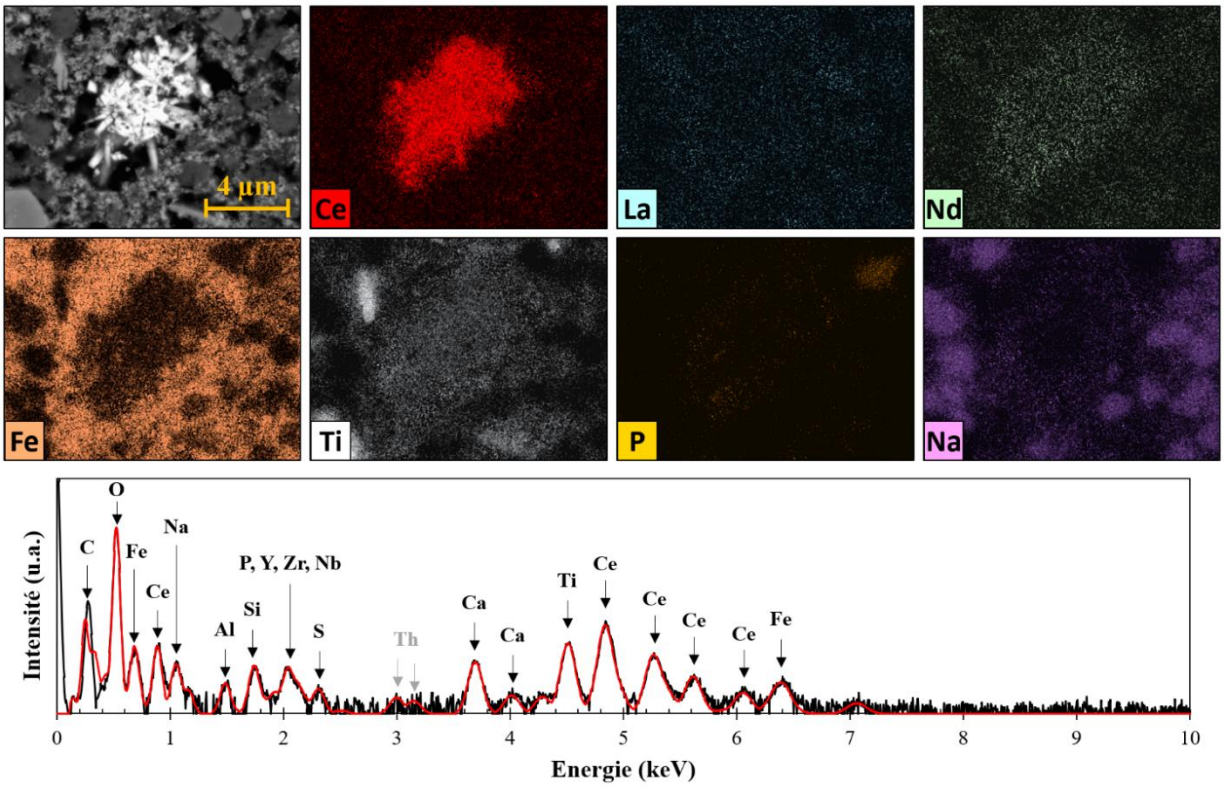


Figure III.20 : Image MEB d'une particule de LREEs de type A trouvée dans l'échantillon K-BR-Mar-A (grossissement ×8000), cartographies élémentaires après déconvolution (12 kV, 50 kcps, 20 min) et spectre EDS d'une analyse ponctuelle (15 kV, 100 kcps, 1 min).

Les particules de type B (*Figure III.21*) ont été repérées dans l'échantillon **K-BR-Mar-A** (2) et **L-BR-Gui-E** (2). Elles contiennent en moyenne 6,0 at% de Ce, 2,2 at% de La et 1,4 at% de Nd. Ces particules se caractérisent par une forte teneur en Ti (14,5 at%) et en Na (7,8 at%), ainsi qu'une teneur faible en Fe (4,7 at%) par rapport aux autres particules. La présence forte du Na suggère que ces phases se sont formées durant le procédé Bayer, puisque le Na n'est pas présent dans les bauxites. Ces phases pourraient donc résulter de l'adsorption des LREEs sur le Ti ou bien d'un recouvrement du Ti autour de phases de LREEs durant le procédé Bayer. Ici, une part non négligeable de Th a pu être détectée dans les particules. À ce stade, aucune spéciation évidente ne peut être définie pour ces particules.

Les particules de type C (*Figure III.22*) ont également été repérées dans l'échantillon **K-BR-Mar-A** (2) et **L-BR-Gui-E** (2). Elles contiennent en moyenne 7,3 at% de Ce, 3,4 at% de La et 2,6 at% de Nd. Ce type de particules sont les plus concentrées en La et Nd qu'il a été possible de détecter. Ici, les REEs sont fortement associés au P (11,4 at%) et moyennement au Fe (6,7 at%) alors que l'Al, le Ti et le Ca sont presque absents. L'association des LREEs avec le P est typique de la forme des minéraux de monazite ((Ce,La,Nd)PO_4) ou rhabdophane ((Ce, La, Nd)$PO_4 \cdot H_2O$) et le rapport atomique P/LREEs égale à 1,03 (± 0,06) pour 8 des 11 analyses chimiques ponctuelles réalisées laisse peu de doutes sur cette hypothèse

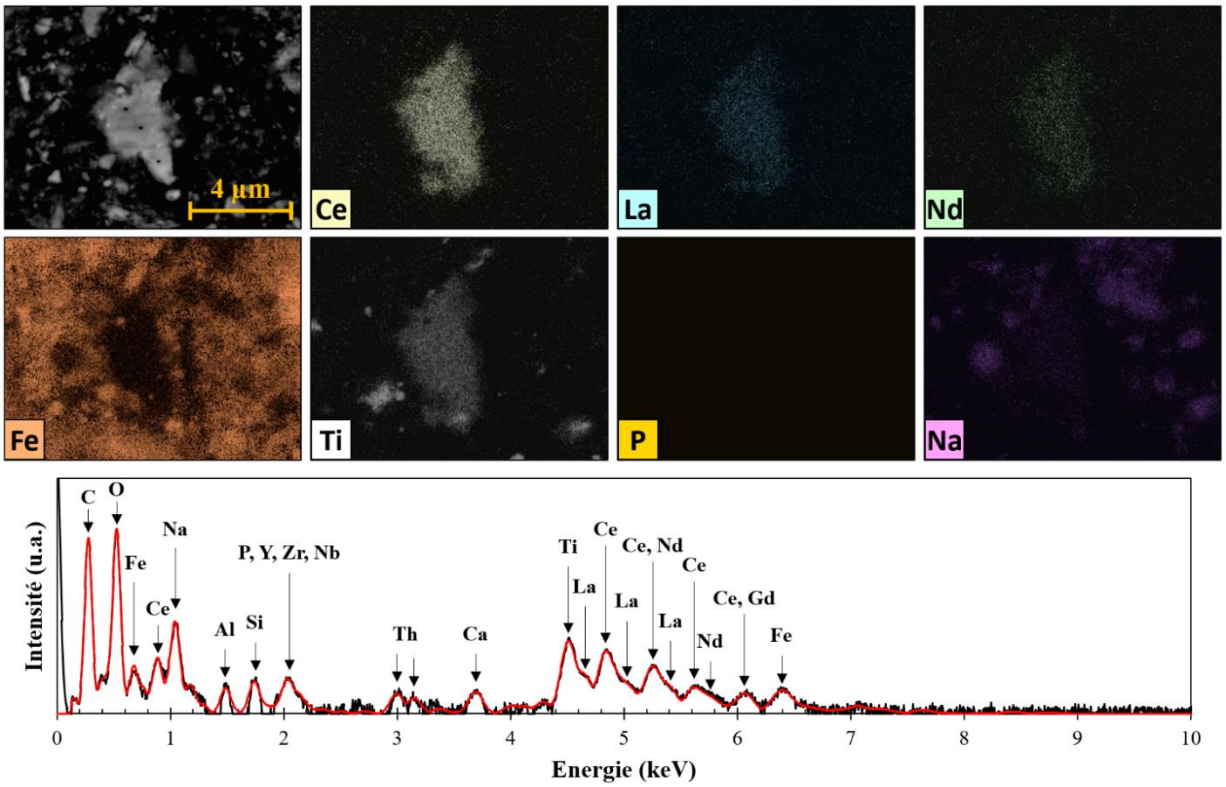


Figure III.21 : Image MEB d'une particule de LREEs de type B trouvée dans l'échantillon L-BR-Gui-E, cartographies élémentaires après déconvolution (12 kV, 50 kcps, 20 min) et spectre EDS d'une analyse ponctuelle (15 kV, 100 kcps, 1 min) (grossissement ×10000).

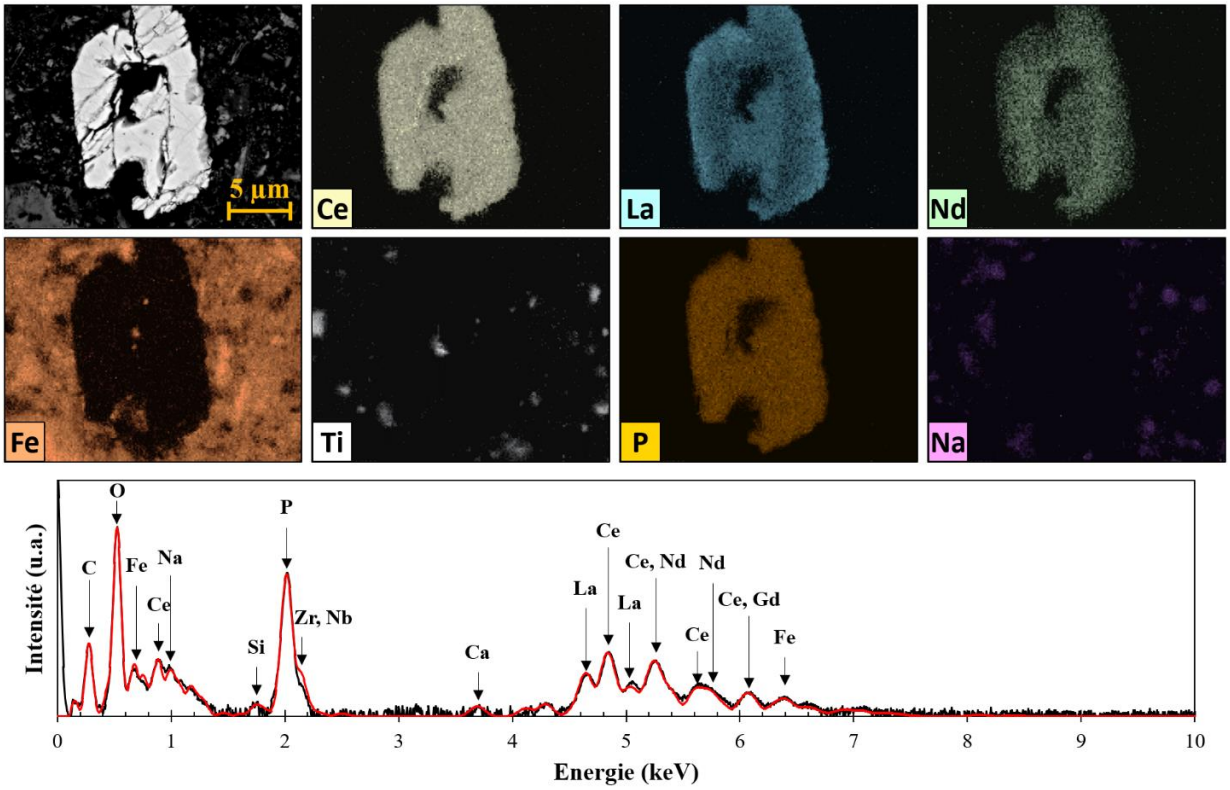


Figure III.22 : Image MEB d'une particule de LREEs de type C trouvée dans l'échantillon L-BR-Gui-E, cartographies élémentaires après déconvolution (12 kV, 50 kcps, 20 min) et spectre EDS d'une analyse ponctuelle (15 kV, 100 kcps, 1 min) (grossissement ×5000).

Finalement, la bonne corrélation (R^2=0,91) entre les éléments La et Nd mesurés lors de l'ensemble des analyses chimiques ponctuelles sur les particules semble indiquer que le La et le Nd sont le plus souvent associés dans l'ensemble des minéraux (*Figure III.23*). De plus, le rapport atomique La/Nd de 1,39 (1,38 pour le rapport massique), est proche des rapports massiques de La/Nd obtenus avec les analyses chimiques en bulk pour les échantillons **L-BR-Gui-E** et **K-BR-Mar-A**, respectivement de 1,52 et 1,45.

Cette corrélation qui n'est pas observée sur le Ce, puisque les particules de type A ne contiennent que du Ce, est dû à sa particularité de posséder 2 degrés d'oxydation possibles (+III et +IV), ce qui lui permet de cristalliser sous d'autres types de minéraux que le La et Nd. Il est alors cohérent de trouver un rapport atomique Ce/(La+Nd) moyen pour les particules de type B et C (1,49 ±0,53) inférieur aux mêmes rapports massiques pour les échantillons **L-BR-Gui-E** (2,04) et **K-BR-Mar-A** (2,30).

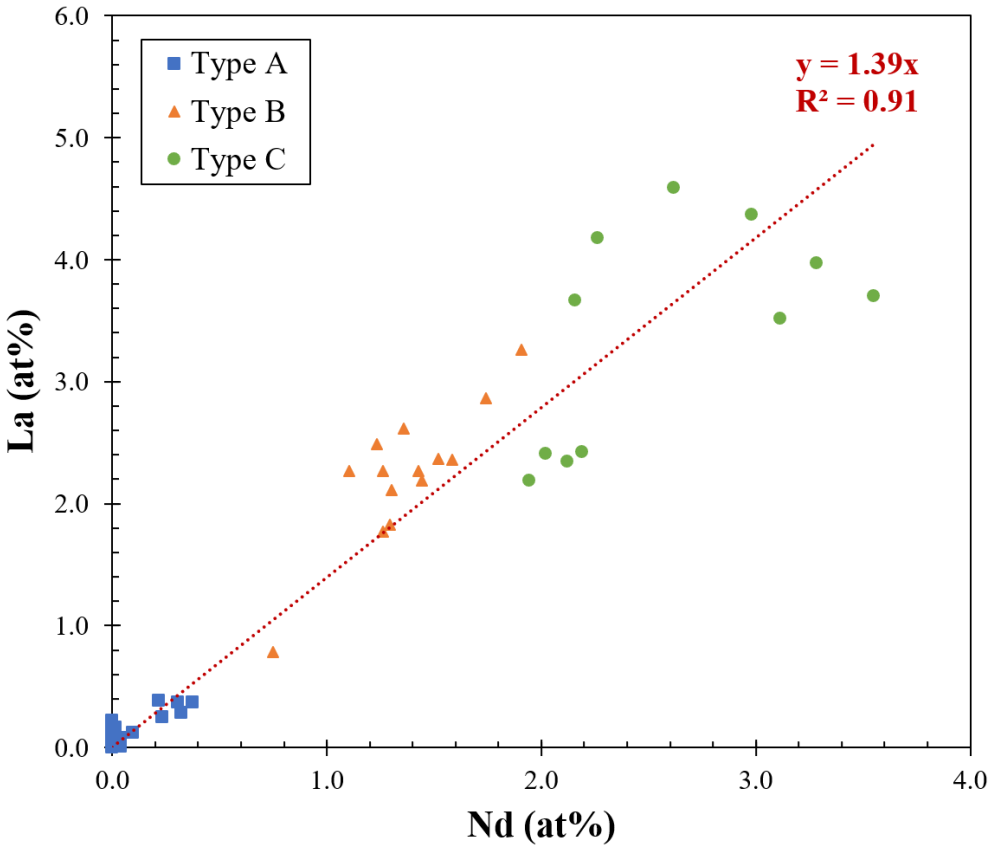


Figure III.23 : Diagramme de dispersion entre La et Nd pour les analyses ponctuelles effectuées sur les particules A, B et C, et courbe de tendance associée à l'ensemble des points.

Deux autres particules de type A ont été trouvées dans l'échantillon **K-BR-Vit-A** à l'aide d'une microsonde électronique EPMA (Géosciences Montpellier, Université de Montpellier) et également une particule de type A dans l'échantillon **K-BR-GRE-E** à l'aide d'un MEB-EDX (CINaM, Université Aix-Marseille).

Ces observations sont cohérentes avec la littérature sur les minerais primaires de bauxite karstique et sur les BRs. En effet, la majorité des particules de LREEs détectée dans les bauxites karstiques montre une prédominance du Ce par rapport au La et au Nd, avec trois principales spéciations identifiées : la cérianite (CeO_2), la famille des fluorocabonates (bastnäsite ($REE(CO_3)F$), hydroxylbastnäsite ($REE(CO_3)(OH)$), la famille des parisites, röntgenites et synchysites ($Ca_{1-2}REE_{1-3}(CO_3)_{2-5}F_{1-3}$)) et les phosphates (monazite ($REEPO_4$), rhabdophane ($REE(PO_4)\cdot H2O$ ou florencite $REEAl_3(PO_4)_2(OH)_6$) (Li et al., 2013; Mordberg et al., 2001; Radusinović & Papadopoulos, 2021; Reinhardt et al., 2018; Torró et al., 2017; Vind et al., 2018). Aucune étude traitant des particules de LREEs dans les bauxites latéritiques n'a été trouvée.
Peu de littérature existe sur les BRs, et plusieurs mentionnent la difficulté d'observer du La et du Nd par EPMA (Ochsenkiihn-Petropulu et al., 1996; Rivera et al., 2019). Néanmoins, les articles de Vind et al. (2018) et de Bolanz et al. (2018) montrent une vision assez exhaustive des particules rencontrées dans les BRs. Tous deux trouvent des particules de cérianite, de carbonate et de phosphate de LREEs. Par contre l'étude de Bolanz et al. (2018) mentionne que la majorité du Ce se trouve associée à la matrice riche en fer alors que l'étude de Vind et al. (2018) mentionne une large majorité des LREEs associée à des particules de Ti, Fe, Ca et Na. Ces phases des ferrotitanates riches en Ce, La et Nd se formeraient durant le procédé Bayer et à partir des phases de cérianites ou fluorocarbonates présentes dans les bauxites. Ces particules pourraient correspondre aux particules de type A et/ou B présentes en majorité dans nos échantillons. L'étude de Vind et al. (2018) mentionne également d'autres particules plus originales, avec une association d'oxyde de cérium et du manganèse (Mn), ou encore un mélange de REEs et d'autres éléments de spéciation inconnue.

Toutes ces études montrent une grande variabilité de particules de LREEs présentes, dépendant peut-être des conditions du procédé Bayer et de l'origine de la bauxite. En effet, les particules de type A ont uniquement été détectées dans les BRs d'origine karstique dans notre cas alors que les particules de type B et C ont été trouvées dans les deux types de BRs. Elles démontrent aussi que les seules observations microscopiques ne permettent pas d'avoir une idée précise de la spéciation représentative des LREEs dans les BRs. Pour aller plus loin, des expériences de XAS au synchrotron ont donc été réalisées.

III.3.3.2. Étude de la spéciation du La et du Nd dans les BRs par XAS (seuils L_3) à l'échelle bulk

Si la détection du La ou du Nd dans les BRs via le MEB/EDX semble difficile du fait de leur faible concentration dans les minéraux, l'utilisation d'une source synchrotron, avec un flux de photons très important, doit permettre d'exciter ces quantités relativement faibles de La et Nd dispersées dans la matrice. Les spectres XAS (X-ray absorption spectroscopy) obtenus sur des quantités relativement importantes d'échantillon (de l'ordre du mg) permettent alors de récupérer des informations sur la spéciation de ces

éléments à une échelle plus représentative de l'échantillon bulk comparé à la surface analysée par microscopie électronique.

L'étude de la spéciation par XAS du La (seuil L_3 = 5483 eV) et Nd (seuil L_3 = 6208 eV) a été réalisée sur l'échantillon **L-BR-Gar-E** avec un mode de détection en fluorescence à haute résolution (HERFD). En effet, la faible concentration en La et Nd dans l'échantillon et la présence en grande quantité dans la matrice d'éléments ayant un seuil d'absorption légèrement inférieur contraint l'utilisation du mode d'analyse en fluorescence (*Tableau III.5*). Au vu de la quantité très importante de Ti et la proximité de ses raies d'émission $K_{\alpha1}$ et $K_{\alpha2}$ avec les raies d'émission $L_{\alpha1}$ et $L_{\alpha2}$ du La, il est nécessaire d'utiliser le mode HERFD pour éviter les interférences et la saturation du détecteur.

Tableau III.5 : Teneurs dans L-BR-Gar-E, énergies d'absorption et principales raies d'émission des éléments sondés (en gras) et des éléments perturbants la mesure XAS, d'après la base de données xrayDB (Elam et al., 2002).

Élément	Teneur dans L-BR-Gar-E (mg/kg)	Énergie d'absorption (eV) / Seuil d'absorption	Énergie d'émission (eV) (Raies d'émission)	Intensité relative (%)
Ca	42805	4038 / K	3692 ($K_{\alpha1}$) et 3688 ($K_{\alpha2}$)	88
			4013 (K_{β})	12
Ti	47367	4966 / K	4512 ($K_{\alpha1}$) et 4506 ($K_{\alpha2}$)	88
			4933 (K_{β})	12
V	1562	5465 / K	4953 ($K_{\alpha1}$) et 4945 ($K_{\alpha2}$)	88
			5428 (K_{β})	12
La	**109**	**5483 / L_3**	**4647 ($L_{\alpha1}$) et 4630 ($L_{\alpha2}$)**	**81**
			5378 ($L_{\beta2}$)	15
Ce	225	5723 / L_3	4839 ($L_{\alpha1}$) et 4821 ($L_{\alpha2}$)	81
			5614 ($L_{\beta2}$)	15
Cr	1694	5989 / K	5415 ($K_{\alpha1}$) et 5405 ($K_{\alpha2}$)	88
			5947 (K_{β})	12
Nd	**73**	**6208 / L_3**	**5228 ($L_{\alpha1}$) et 5204 ($L_{\alpha2}$)**	**81**
			6088 ($L_{\beta2}$)	15

Les spectres XANES obtenus au seuil du La et du Nd sont présentés sur la *Figure III.24*. Les spectres des composés de référence basés sur de l'adsorption ou du dopage, ainsi que les spectres de l'échantillon sont bruités. Ceci est dû principalement à la faible concentration en élément cible et à des fuites d'He dans l'enceinte (voir section II.2.4.2(b)). C'est d'autant plus le cas pour les spectres au seuil du Nd, pour lesquels le nombre de cristaux analyseurs est plus faible (5 contre 12 pour le La). Au vu du faible rapport signal/bruit de l'échantillon, l'analyse de la partie EXAFS n'est pas envisageable.

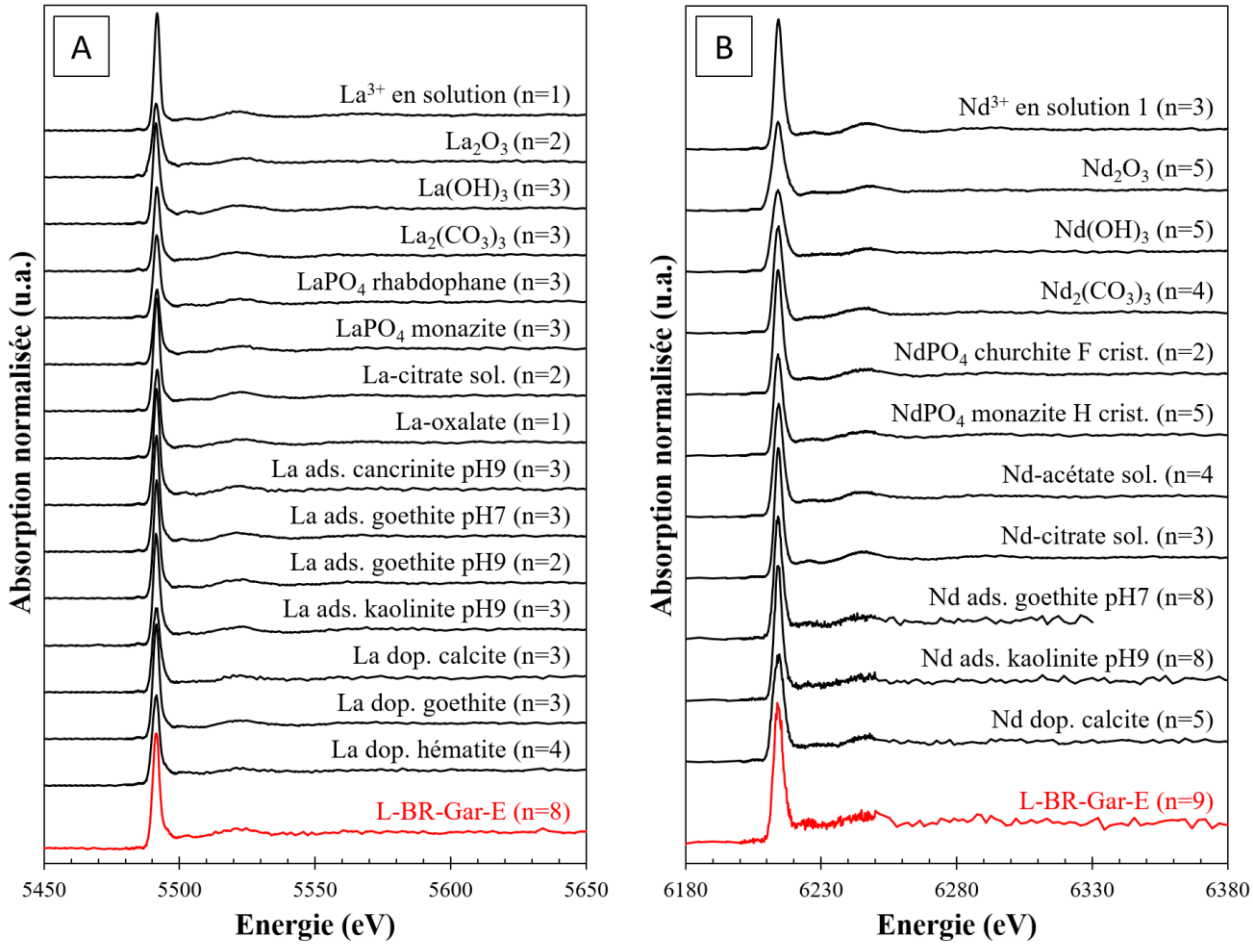


Figure III.24 : Spectres XANES des composés de références et de l'échantillon L-BR-Gar-E (en rouge) et nombre de spectres bruts compris dans la moyenne pour les mesures (A) au seuil du La et (B) au seuil du Nd.

De plus, malgré leur nature très différente, les composés de références n'ont pas de trait spécifique permettant de les différencier contrairement à ceux de l'étude au seuil K de l'Y. En effet, ils présentent tous : un très faible pré-pic (5484 eV pour La et 6204 eV pour le Nd), une raie blanche très intense (5491 eV pour La et 6214 eV pour le Nd), suivie d'une première oscillation faible (5502 eV pour La et 6226 eV pour le Nd), et une seconde oscillation plus prononcée (5522 eV pour La et 6245 eV pour le Nd). Théoriquement, ces structures correspondent aux transitions de l'état électronique de départ $2p_{3/2}$ (seuil L_3) vers les niveaux 4f (composante quadripolaire avec $\Delta l = 0, \pm 2$), 5 dL (composante dipolaire avec $\Delta l = \pm 1$), 6s5dL et L, avec L correspondant à des niveaux électroniques appartenant aux ligands impliqués (Boglaienko et al., 2022).

Néanmoins, même si une première comparaison visuelle de l'ensemble des spectres ne semble pas montrer de différence marquée (*Figure III.24*), la hauteur et la largeur des raies blanches varient selon les composés de référence (*Figure III.25*).

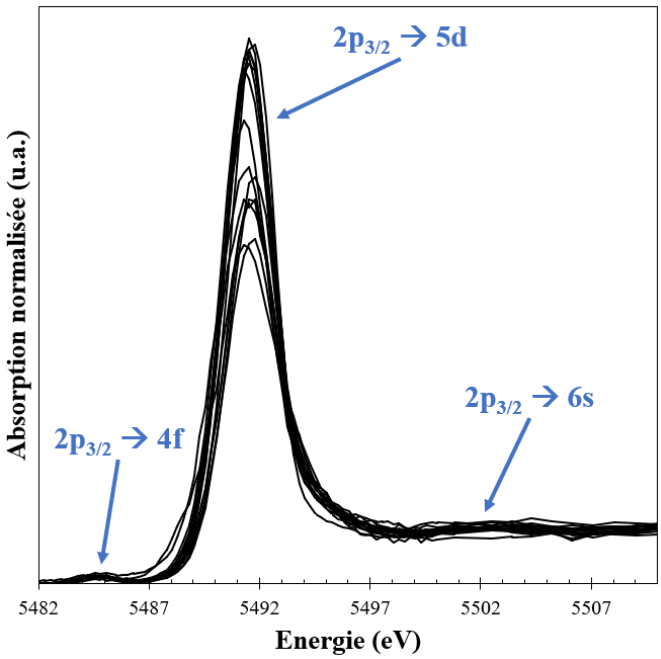


Figure III.25 : Superposition des spectres XANES des composés de références au seuil du La (L_3).

Des ajustements par combinaison linéaire ont donc été réalisés sur la région XANES (5480-5580 eV) et pour la raie blanche uniquement (5480-5408 eV) pour La et Nd (*Tableau III.6*, *Tableau III.7*). Malheureusement, du fait de la ressemblance des composés de référence et du rapport signal/bruit faible, les 16 meilleurs ajustements sont tous considérés comme significativement semblables d'après le critère de significativité utilisé (voir section II.2.4.2(e)) (*Figure III.26*).

Tableau III.6 : Taux de présence des composés de référence (avec une contribution >25%) parmi l'ensemble des bons ajustements obtenus par combinaisons linéaires (effectuées sur 12 des 15 composés de référence) sur la région XANES sur la raie blanche au seuil L_3 du La pour l'échantillon L-BR-Gar-E. La contribution des composés de référence non présentés est nulle.

	Taux de présence (>25%) dans les bons ajustements (%)	
Composés de référence	**Ajustement région XANES : 5480-5580 eV**	**Ajustement raie blanche : 5480-5408 eV**
La^{3+} en solution		31%
La ads. cancrinite pH9	19%	44%
La ads. goethite pH7	50%	38%
La dop. calcite	13%	44%
La dop. goethite	50%	13%
La dop. hématite	13%	25%

Tableau III.7 : Taux de présence des composés de référence (avec une contribution >25%) parmi l'ensemble des bons ajustements obtenus par combinaisons linéaires (11 composés de référence) sur la région XANES et autour de la raie blanche au seuil L_3 du Nd pour l'échantillon L-BR-Gar-E. La contribution des composés de référence non présentés est nulle.

	Taux de présence (>25%) dans les bons ajustements (%)	
Composés de référence	**Ajustement région XANES : 6200-6300 eV**	**Ajustement raie blanche : 6200-6230 eV**
Nd^{3+} en solution 1	44%	
$Nd_2(CO_3)_3$		25%
$NdPO_4$ monazite H crist.	6%	
Nd-citrate	56%	100%
Nd ads. goethite pH7	25%	
Nd ads. kaolinite pH9	25%	
Nd dop. calcite	56%	

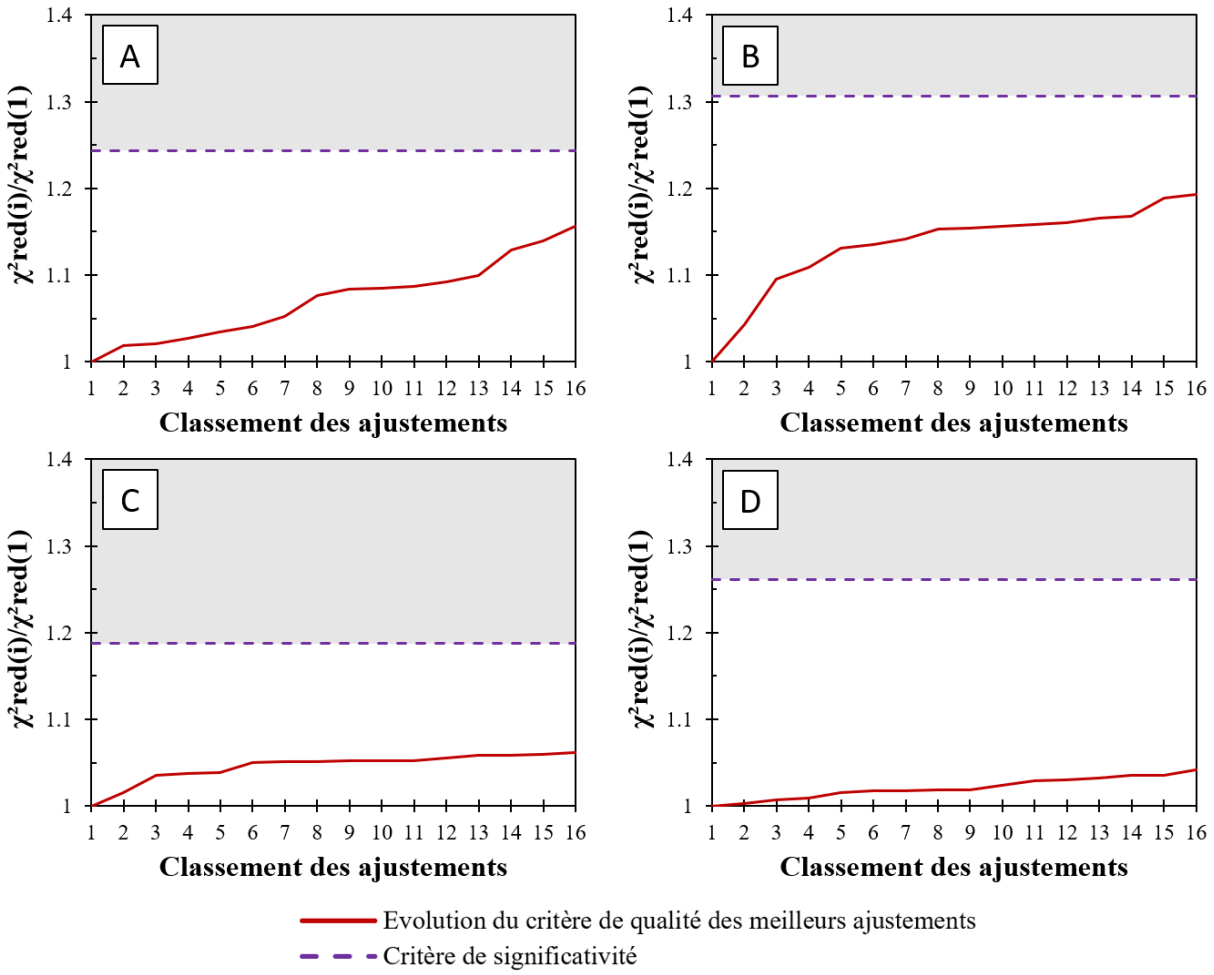


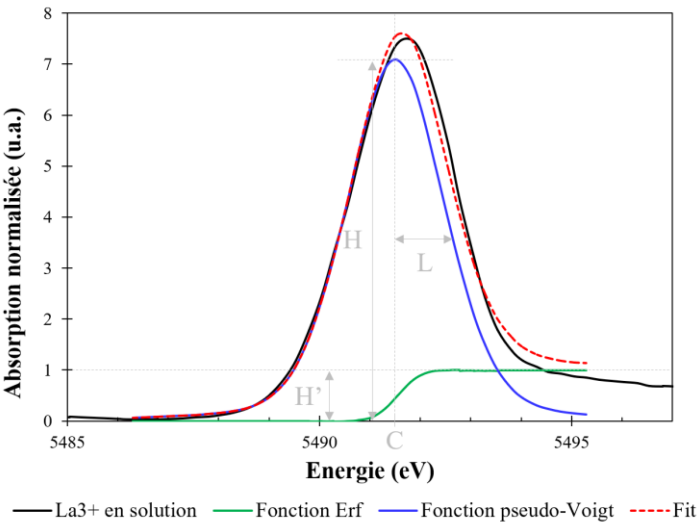
Figure III.26 : Évolution de la qualité des ajustements (reduced chi-square) par rapport au meilleur ajustement et seuil de significativité, pour les LCF (A) de la région XANES au seuil La, (B) de la raie blanche au seuil La, (C) de la région XANES au seuil Nd et (D) de la raie blanche au seuil Nd. Le seuil de significativité est basé sur la formule de Kelly et al. (2008).

Pour le La, si un composé majoritaire ne se démarque pas, on peut noter la présence récurrente des espèces adsorbées (cancrinite, goethite) et dopées (calcite, goethite), en cohérence avec les hypothèses de spéciation des REEs émises par Tóth et al. (2019). Cependant, aucune correspondance claire n'existe entre les ajustements de la région XANES et ceux de la raie blanche. L'analyse des résultats avec le Nd est encore plus difficile, les ajustements sont très semblables entre eux à cause du bruit et aucune hypothèse solide ne peut être émise.
Comme supposé, il est très difficile dans ce cas de se reposer sur la méthode par combinaison linéaire pour déterminer la spéciation présente dans l'échantillon **L-BR-Gar-E**.

Dans la suite, plusieurs démarches de développement méthodologique ont été entreprises afin d'aller plus loin dans l'examen de la spéciation des LREEs, et par exemple, d'être capables de discriminer certaines spéciations à défaut d'identifier la bonne.

(a)Déconvolution des raies blanches

La première démarche consiste à extraire les informations contenues dans les raies blanches des composés de référence et de l'échantillon afin de s'affranchir du bruit lié aux mesures.
Pour cela, on suggère que les différences de hauteur, largeur et centre de raies blanches sont réelles et non pas causées par des effets expérimentaux : saturation du signal, bruit ou décalage en énergie. Des standards (feuille de V métallique pour La et de feuille de Cr métallique pour Nd) ont été utilisés pour calibrer l'ensemble des spectres XANES et éviter ce dernier artefact.
Ensuite, les paramètres sont extraits par déconvolution des raies blanches en adaptant la méthode de Asakura et al. (2014b). Une fonction « ERF » (« erreur » ou « erreur de Gauss ») est utilisée pour simuler le saut électronique entre le niveau $2p_{3/2}$ et les états du continuum et une fonction « PV » (« pseudo-Voigt ») pour simuler la transition du niveau $2p_{3/2}$ vers le niveau 5d, correspondant aux états inoccupés des REEs (*Figure III.27*). Cette déconvolution a été effectuée avec le logiciel Fityk (v1.3.1) pour les spectres aux seuils La et Nd. Les paramètres de la fonction ERF (H', C', w) sont fixés pour tous les composés en supposant que le saut électronique est le même pour tous. Le paramètre « C' » est défini comme la moyenne des centroïdes expérimentaux des spectres (E lorsque la dérivée de μ(E) est égale à 0), le paramètre « H' » est fixé à 1, car les spectres sont normalisés et le paramètre « w » est arbitrairement fixé à 1. Les paramètres de la fonction PV sont libres sauf le paramètre F (=0,22), déterminant la forme plutôt gaussienne ou lorentzienne de PV, qui a été optimisée par rapport au spectre de l'échantillon (**L-BR-Gar-E**) et fixée pour tous les autres spectres.
Ainsi pour chaque déconvolution, les paramètres H, L et C de la fonction PV sont optimisés, en minimisant le résidu, et leur valeur est récupérée, ainsi que la valeur de R^2 attestant de la qualité de la déconvolution.



$$PV\ (x) = (1 - F) * Gauss(x) + F * Lor(x)$$

$$PV\ (x) = H * \left((1 - F) * e^{-\ln(2)\left(\frac{x-C}{L}\right)^2} + \frac{F}{1 + \left(\frac{x-C}{L}\right)^2} \right)$$

$$ERF(x) = H' * \frac{1 + erf\left(\frac{x - C'}{w}\right)}{2}$$

Avec :
- PV(x) : la fonction pseudo-Voigt
- Gauss(x) : la fonction Gaussienne
- Lor(x) : la fonction lorentzienne
- ERF(x) : la fonction d'erreur de Gauss
- F : le facteur de forme entre Gaussienne et Lorentzienne
- H et H': les amplitude respective des fonction PV et ERF
- L : la demi-largeur à mi hauteur
- C et C' : les centres respectifs des fonctions PV et ERF. C' est fixé sur la valeur des centroïdes moyen des spectres.
- w : un facteur arbitraire relatif à la largeur du saut dans la fonction ERF

Figure III.27 : Méthode de déconvolution des raies blanches illustrée avec le composé de référence La^{3+} en solution et équations des fonctions PV(x) et ERF(x) utilisées dans le logiciel Fityk.

Les paramètres de la fonction PV, modélisant la raie blanche, sont alors comparés entre les composés de référence et l'échantillon afin de discerner des ressemblances ou des différences. Le paramètre C n'a pas été jugé pertinent pour cela, car sa variation maximale c'est-à-dire le décalage en énergie de la position de la fonction PV est infime entre les spectres (±0,2 eV), de l'ordre de grandeur du pas en énergie de la ligne (0,25 eV).
Par contre, les paramètres H et L montrent des variations importantes qu'il convient d'analyser (*Figure III.28*).

La hauteur de la fonction PV varie du même ordre de grandeur pour La (4,1 à 7,1) et Nd (3,7 à 6,7) et la largeur à mi-hauteur (2*L) varie de 2,3 à 3,4 eV pour La et de 3,1 à 4,7 pour Nd. La largeur moyenne plus importante de la raie blanche au seuil Nd par rapport au seuil La est due à la structure fine plus étendue de la densité d'état des niveaux inoccupés 5d (Zasimov et al., 2022).

Dans les deux cas, une tendance décroissante de la hauteur (H) est observée en fonction de la largeur à mi-hauteur (L) des spectres, bien qu'il n'existe pas de relation linéaire entre tous les spectres. Néanmoins, dans les deux cas, tous les composés basés sur l'adsorption et le dopage sont presque alignés avec l'échantillon **L-BR-Gar-E**. Ceci signifie qu'ils ont des rapports H/L et donc des formes de raie blanche similaires, contrairement aux composés purs solides (hydroxyde, oxyde, carbonate, phosphates) qui se situent en dessous de cette droite. La faible hauteur de raie blanche de ces derniers est trop importante pour être liée à un effet d'auto-absorption, comme a pu le montrer une comparaison de certains composés à plusieurs concentrations en La (4000 ppm à 10000 ppm).

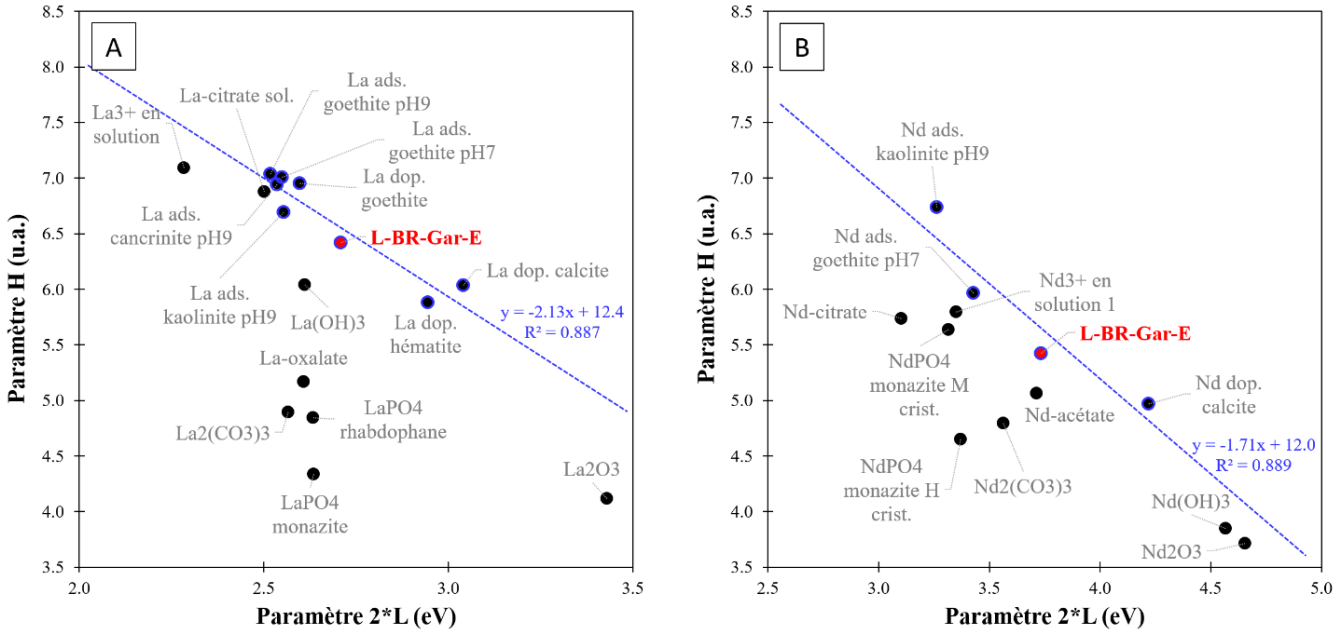


*Figure III.28 : Diagramme de dispersion entre les paramètres H (hauteur) et 2*L (largeur à mi-hauteur) des fonctions PV, après déconvolutions des raies blanches des spectres XANES (A) au seuil La et (B) au seuil Nd. Les courbes de tendance passent par les composés basés sur l'adsorption, le dopage et l'échantillon sont tracés (en bleu).*

Plus généralement, sur cette représentation l'écart entre l'échantillon et les autres composés de référence indique leur proximité en matière de forme et de dimension de la raie blanche. Dans les deux cas, l'échantillon est au centre du graphique. Pour La, l'échantillon est plus proche de tous les composés basés sur de l'adsorption ou du dopage, et des composés $La(OH)_3$ et La-citrate, que les autres. Ces observations rejoignent les résultats des combinaisons linéaires, pour lesquels la présence des espèces adsorbées (cancrinite, goethite) et dopées (calcite, goethite, hématite) était récurrente dans une majorité de bons ajustements (*Tableau III.6*).
Pour Nd, les composés les plus proches de l'échantillon sont Nd ads. goethite pH7, Nd^{3+} en solution 1, $NdPO_4$ monazite M crist., Nd-acétate et Nd-dop. calcite., c'est-à-dire toutes les grandes familles de composés de référence ce qui rend l'interprétation et la comparaison avec les combinaisons linéaires difficiles.
Dans les deux cas, les composés les plus éloignés de l'échantillon sur le graphique sont les oxydes, signifiant que leur forme et taille de raie blanche sont très différentes. En effet, l'élargissement de la raie blanche, pour les composés oxydes, est souvent observée dans la littérature (Aritani et al., 2001; Hirsch et al., 2015).

L'adéquation des déconvolutions avec les raies blanches des spectres a également été regardée par l'intermédiaire de la valeur des résidus des ajustements R^2 et l'étude détaillée des traits spécifiques des résidus. Si les R^2 sont dans l'ensemble bons ($R^2 > 0,98$), l'étude des résidus montre que dans les deux cas, les résidus des composés oxydes, et dans une moindre mesure les composés hydroxydes, montrent des oscillations plus intenses et en décalage avec les autres résidus. Cela indique que les paramètres de déconvolution

sont moins adaptés pour ces composés. Pour La, les résidus de deux autres composés sortent également du lot : La ads. kaolinite pH9 et La^{3+} en solution pour La et le composé $Nd(OH)_3$ pour Nd.

À l'aide de ce traitement, des tendances apparaissent, mais aucune spéciation évidente n'a pu être déterminée pour La et Nd dans l'échantillon **L-BR-Gar-E**. Néanmoins, plusieurs arguments permettent d'exclure la spéciation d'oxyde dans les deux cas.

(b) Comparaison avec les données cristallographiques

Une fois les paramètres des raies blanches extraits, une autre démarche consiste à les comparer avec les données cristallographiques associées aux composés de référence afin de trouver des corrélations.

Les paramètres cristallographiques sont récupérés à l'aide du Logiciel Crystalmaker (v10.7.1), à partir des fichiers de structures cristallographiques (.cif) accessibles dans les bases de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), COD (Crystallographic Open Database) ou materials project (Jain et al., 2013).
Afin de trouver les fichiers cristallographiques correspondant au mieux aux composés de références (groupe d'espace, paramètres de maille, etc.), des analyses DRX ont été réalisées. Seuls les composés purs de référence du La ont permis de retrouver des fiches cristallographiques exploitables et ayant une bonne correspondance avec les diffractogrammes expérimentaux (*Tableau III.8*).

Tableau III.8 : Fichiers cristallographiques choisis pour les composés de références exploitables.

Composés de référence	La_2O_3	$La(OH)_3$	$La_2(CO_3)_3$	$LaPO_4$ rhabdophane	$LaPO_4$ monazite
N°ICSD du fichier structure	24693	200090	22224	31564	79747

Les paramètres cristallographiques récupérés sont : le nombre de coordination, la position des atomes, les distances interatomiques et les angles de liaison entre l'atome de La et les premiers voisins, permettant de calculer le paramètre angulaire BAA simplifié (average bond angle analysis)(Ackland & Jones, 2006; Asakura et al., 2014a; Asakura et al., 2014b; Liu & Zhang, 2018). Ce dernier peut servir d'indicateur du désordre de la configuration locale du La dans les matériaux, et est relié au nombre de coordination.

Ensuite, des diagrammes de dispersion sont tracés entre les données de déconvolution et les paramètres cristallographiques pour trouver des corrélations (*Figure III.29*).

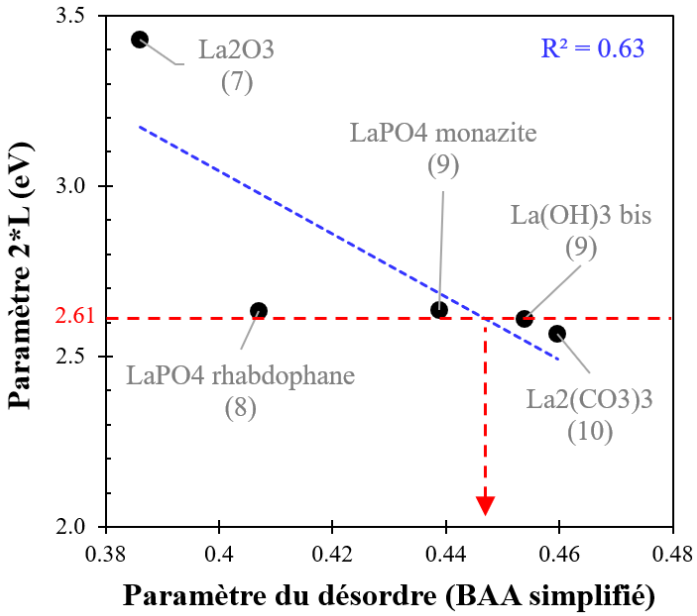


*Figure III.29 : Corrélation entre le paramètre BAA, lié au désordre structurel et la largeur à mi-hauteur de la fonction PV (2*L) (nombre de coordination entre parenthèses). La valeur du paramètre 2*L de l'échantillon L-BR-Gar-E est également reporté sur la figure (en rouge).*

Comme dans les articles de Asakura et al. (2014a; 2014b), une corrélation significative (R^2=0,63) est trouvée entre la largeur à mi-hauteur des spectres XANES, le paramètre BAA simplifié et le nombre de coordination. La valeur de la largeur à mi-hauteur trouvée pour l'échantillon **L-BR-Gar-E**, reportée sur le graphique, correspond à une valeur d'environ 0,45 pour le paramètre BAA et à des espèces de coordination 9. Encore une fois, l'échantillon se situe très loin de l'oxyde avec sa structure plutôt ordonnée et son nombre de coordination de 7.

(c) Simulations de spectres XANES théoriques

Au-delà de l'obtention des données cristallographiques, il est également possible de simuler des spectres XANES théoriques à partir des fichiers structures récupérés. Ces simulations ont deux objectifs : (i) vérifier que les observations expérimentales au niveau des raies blanches, sur lesquelles se basent les études précédentes, ne sont pas des artefacts de mesures et (ii) essayer de comprendre l'origine de ces variations. Les simulations XANES ont été réalisées avec le code FDMNES (Buna et al., 2021), sur un cluster de 5 Å autour de l'atome absorbeur (La), et avec une largeur de trou profond de 0,6 eV (exemple de script en Annexe J).

Dans l'ensemble, les simulations XANES reflètent bien les caractéristiques des spectres obtenus expérimentalement (*Figure III.30*).

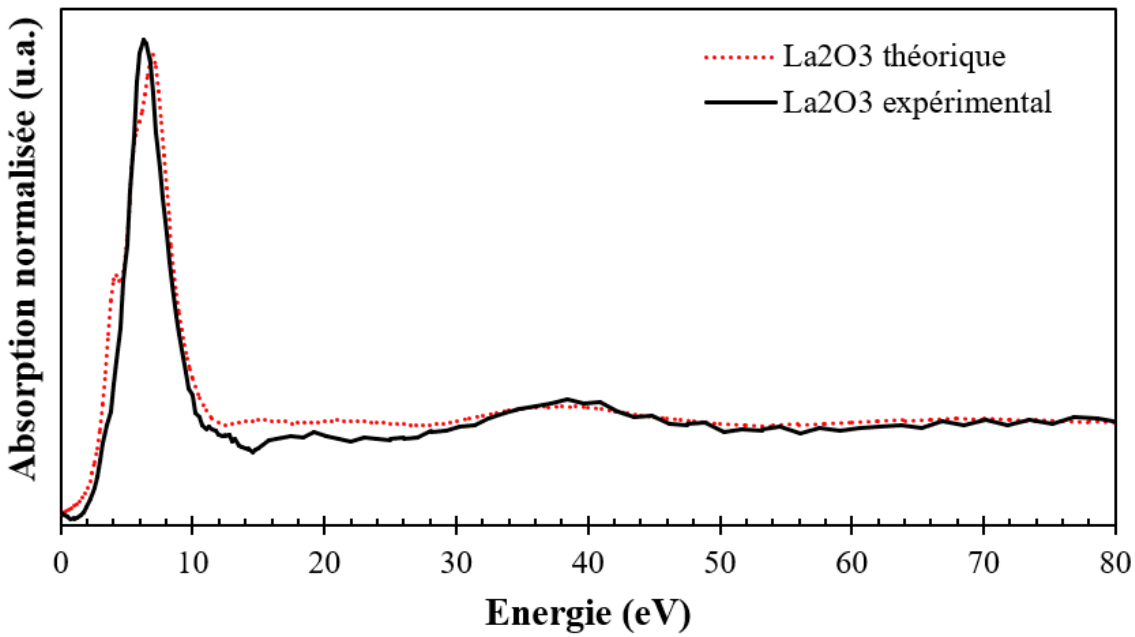


Figure III.30 : Superposition des spectres XANES théorique et expérimental, obtenus via FDMNES, au seuil L_3 du La (après décalage en énergie).

Il est également possible de récupérer l'information sur les densités d'états qui permet de savoir quelle orbitale est responsable des différents traits spécifiques du spectre XANES et d'améliorer la compréhension du système.
Néanmoins, dans les détails, les calculs effectués via FDMNES ne reproduisent pas de façon assez fiable les différences ténues sur lesquelles les études précédentes se basent (*Figure III.31*). Seule la largeur de la raie blanche du La_2O_3, plus importante que celles des autres spectres simulés, coïncide avec ce que l'on observe sur les spectres expérimentaux et semble correspondre à un véritable effet. D'après l'étude des densités d'états, cela serait dû à l'élargissement des niveaux d'énergie inoccupés 5d.

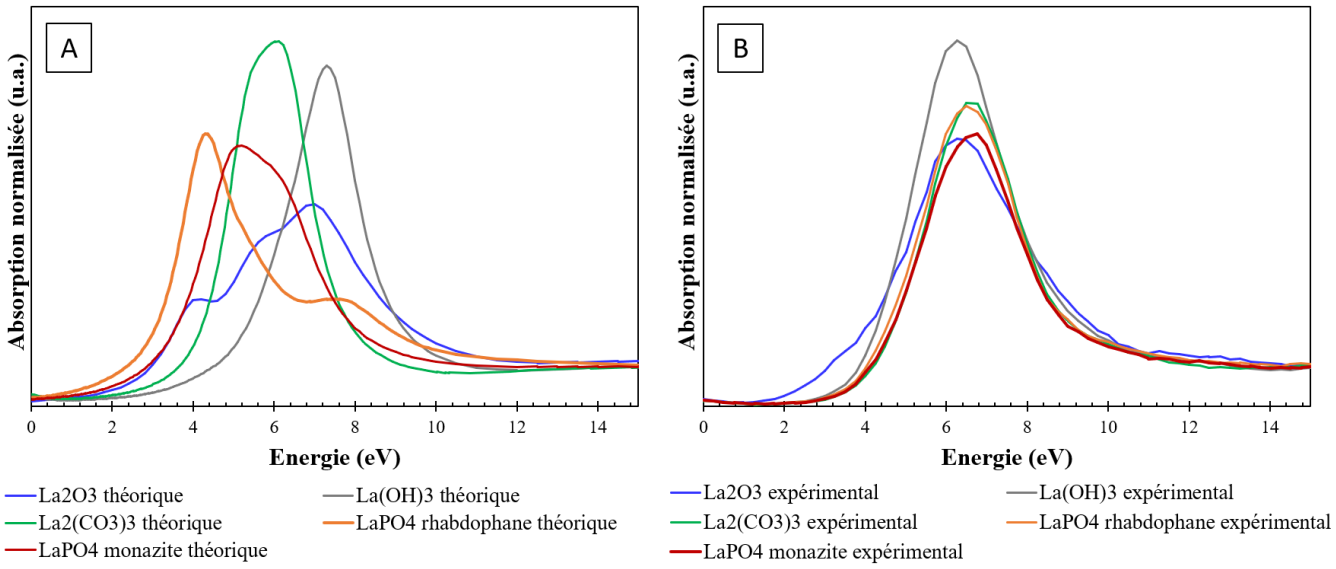


Figure III.31 : (A) Simulation des spectres XANES théoriques via le code FDMNES au niveau de la raie blanche, (B) Spectres XANES expérimentaux.

Pour le reste, il existe des décalages en énergie, pouvant être liés au positionnement de l'énergie de Fermi lors des itérations de calcul, des traits particuliers qui n'apparaissent pas expérimentalement ($LaPO_4$ rhabdophane), pouvant venir d'un fichier structure non correspondant ou d'un effet lié à la convolution, et des hauteurs de raies blanches qui ne correspondent pas au spectre expérimental ($La_2(CO_3)_3$), pouvant être dû à des imprécisions du calcul théorique.

Une étude approfondie du code FDMNES, nécessitant l'aide d'experts, de temps et de machine de calculs, serait nécessaire pour tenter de corriger certains artefacts, mais ce n'est pas l'objectif principal de cette thèse.

III.3.3.3. Limites et perspectives concernant la spéciation des LREEs

L'identification de la spéciation des LREEs dans les BRs, à travers les observations au MEB et les mesures XAS au synchrotron est partielle. En effet, dans les deux cas, des limites liées à l'échantillon, aux instruments ou aux techniques utilisées ont été rencontrées.
Dans le cas du MEB, les informations acquises ne sont, par nature, pas représentatives de l'ensemble de l'échantillon, mais permettent de faire des hypothèses qualitatives sur les différentes phases porteuses de LREEs. De plus, la limite de détection du spectromètre EDX (entre 0,1 à 0,8 wt%) n'a pas permis de repérer facilement la présence des LREEs qui, à part pour le Ce, ne sont que rarement concentrées dans les particules. La résolution spatiale du spectromètre EDX a sans doute aussi été une limitation au vu des tailles microscopiques, voire nanométriques, des particules en présence dans les BRs. En revanche, bien qu'il existe des interférences potentielles dans les raies d'émission entre Ti (K_α) et La (L_α), Ti (K_β) et Ce (L_α) ou encore Ce (L_β) et Nd (L_α), les dispositions prises lors du repérage et de l'analyse des particules ont permis de passer outre ces limitations (voir section III.3.3.1).
Outre l'amélioration drastique de la résolution spatiale et des limites de détection du MEB ou de l'EPMA, il semble peu probable dans le futur de pouvoir acquérir plus d'informations sur la spéciation grâce à ces techniques d'observation.

Dans le cas des analyses XAS, la nécessité d'utiliser le mode de détection HERFD à cause de la forte présence d'éléments interférant a engendré une difficulté d'obtenir un bon rapport signal/bruit, lié à la faible quantité de LREEs dans le matériau, aux fuites d'He dans l'enceinte lors des mesures, et au nombre restreint de cristaux analyseurs (dans le cas de Nd). Ce signal bruité n'a pas pu permettre l'étude de la région EXAFS, qui de toute façon, aurait été limité par la présence des seuils d'absorption L_2 du La et Nd (respectivement à 5891 eV et 6722 eV). Or, la région XANES au seuil L_3 des LREEs s'est montrée très peu sensible aux changements d'environnement atomique, tant que ceux-ci n'impliquent pas de changement de degré d'oxydation (Hu et al., 1997). Malgré des

tentatives de traitements de données variées, il n'a été possible que de discriminer certaines spéciations et d'émettre des hypothèses dans notre cas.
Néanmoins, ces limites atteintes au seuil L_3 semblent pouvoir être évitées avec l'étude du seuil L_1 des REEs, montrant des différences plus prononcées (Asakura et al., 2014a; Asakura et al., 2014b). L'étude au seuil K des REEs, bien que difficilement accessible au niveau instrumental (seuil ≥ 40 keV), permettrait également de s'affranchir des effets d'interférence des éléments majeurs et d'étudier plus facilement la région EXAFS du spectre XAS. Par contre, les traits caractéristiques de la région XANES au seuil K y sont à priori encore moins marqués qu'au seuil L, avec un élargissement du signal et une atténuation des oscillations (d'autant plus importants que le seuil est haut en énergie) du fait de l'élargissement en énergie du trou profond (ou de son temps de vie plus court) (D'Angelo et al., 2010; Nishihata et al., 1998).

Une publication récente de Nagasawa et al. (2023) montre qu'il est possible de combiner les deux approches à l'aide d'une technologie qui couple la spectroscopie d'absorption des rayons X et la spectroscopie de fluorescence des rayons X, le tout à l'échelle microscopique et à haute énergie à l'aide d'un rayonnement synchrotron (HE-μ-XRF-XAFS). Cette technique permet à la fois de détecter la distribution des LREEs dans la matrice, mais également de mesurer des spectres XAS ponctuels pour vérifier la spéciation. La différenciation des LREEs adsorbées sur les minéraux argileux et inclus dans les minéraux d'apatite a par exemple pu être établie dans un échantillon naturel de granite fortement altéré.

III.3.3.4. Étude préliminaire au seuil L_1 et K du Lanthane

Des analyses au seuil L_1 et au seuil K du La ont pu être réalisées lors de cette étude, mais seuls les spectres des composés modèles sont exploitables.

En effet, les échantillons BRs sont nécessairement passés en mode fluorescence en raison de la faible teneur en La.
Or, l'analyse au seuil L_1 du La (6266 eV) entraîne également l'excitation des éléments présents dans la matrice et dont les seuils sont légèrement inférieurs, à savoir les seuils K du Cr (5989 eV), V (5465 eV) et Ti (4966 eV), mais également les seuils L_2 du Ce (6164 eV) et La (5891 eV) et des seuils L_3 du Nd (6208 eV), Ce (5723 eV) et La (5483 eV), dont les concentrations sont non-négligeables dans les BRs. Par conséquent, de nombreuses raies d'émission se situent à proximité des raies 5138 eV ($L_{\beta3}$) et 5057 eV ($L_{\beta4}$) que l'on souhaite sonder, entre autres : $K_{\alpha2}$ et $K_{\alpha1}$ du Cr (5415 eV et 5405 eV), $L_{\beta4}$, $L_{\beta3}$ et $L_{\beta2}$ du Ce (5361 eV, 5274 eV et 5261 eV), $L_{\alpha1}$ et $L_{\alpha2}$ du Nd (5228 eV et 5204 eV), $L_{\beta2}$ du La (5038 eV), $K_{\alpha1}$ et $K_{\alpha2}$ du V (4953 eV et 4945 eV), K_{β} du Ti (4933 eV), $L_{\alpha1}$ et $L_{\alpha2}$ du Ce (4839 eV et 4820 eV) et enfin les raies $K_{\alpha1}$ et $K_{\alpha2}$ du Ti (4512 eV et 4506 eV).
Cette abondance de raies d'émission a deux effets néfastes : une saturation du signal du détecteur, essentiellement dû à la présence forte du Ti dans la matrice (>4 wt%), et des

interférences liées aux chevauchements des raies d'émission visées, dues à la résolution en énergie du détecteur (de l'ordre de 150-300 eV). De plus, le taux de fluorescence est relativement faible au seuil L_1 (5,5%). Il est alors impossible dans ces conditions de récupérer un signal d'absorption au seuil L_1 du La à partir du signal de fluorescence sans utiliser le mode HERFD, non disponible lors de ces tests.

L'analyse au seuil K du La (38925 eV) est largement moins problématique avec la fluorescence puisqu'aucun autre élément ne gêne à l'énergie de la raie d'émission $K_{\alpha 1}$ du La (33442 eV). Un signal a pu être collecté pour l'échantillon **L-BR-Mar-A**, mais celui-ci est trop bruité pour exploiter la région EXAFS, en raison des limites intrinsèques du détecteur de fluorescence installé sur la ligne et des teneurs relativement faibles en La dans l'échantillon sondé (385 ppm) (*Figure III.32*).

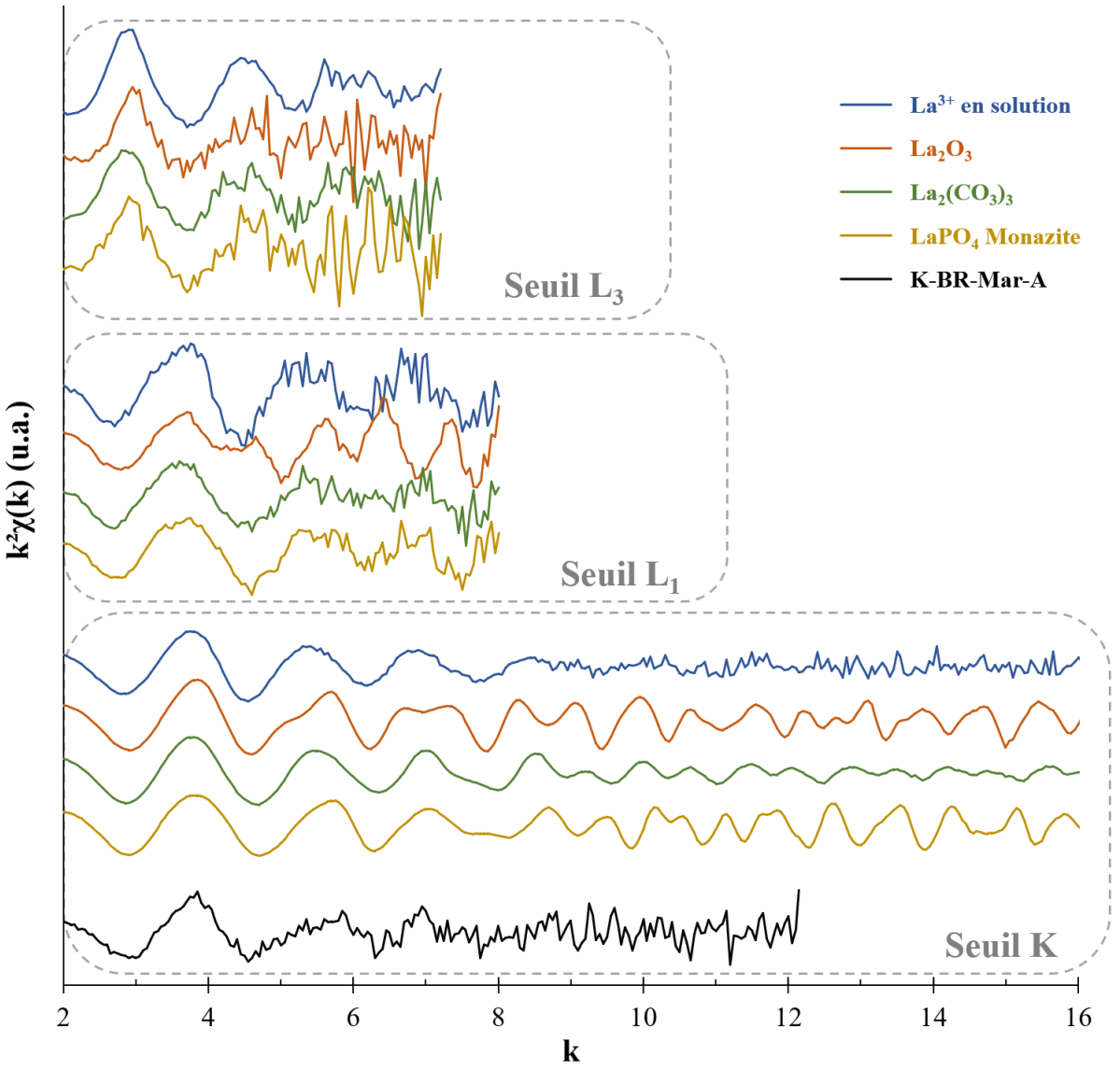


Figure III.32 : Spectres EXAFS de quatre composés modèles obtenus au seuil L du La, au seuil L_1 du La et au seuil K du La. Le spectre EXAFS de l'échantillon K-BR-Mar-A réalisé au seuil K du La est également présenté.

Néanmoins, la comparaison des spectres de la région XANES et EXAFS des composés modèles (ici La^{3+} en solution, La_2O_3, $La_2(CO_3)_3$ et $LaPO_4$ monazite) aux seuils L_3, L_1 et K permet de discuter des éventuelles perspectives pour récupérer davantage d'informations pour identifier la spéciation des LREEs dans les BRs par XAS (*Figure III.32, Figure III.33*).

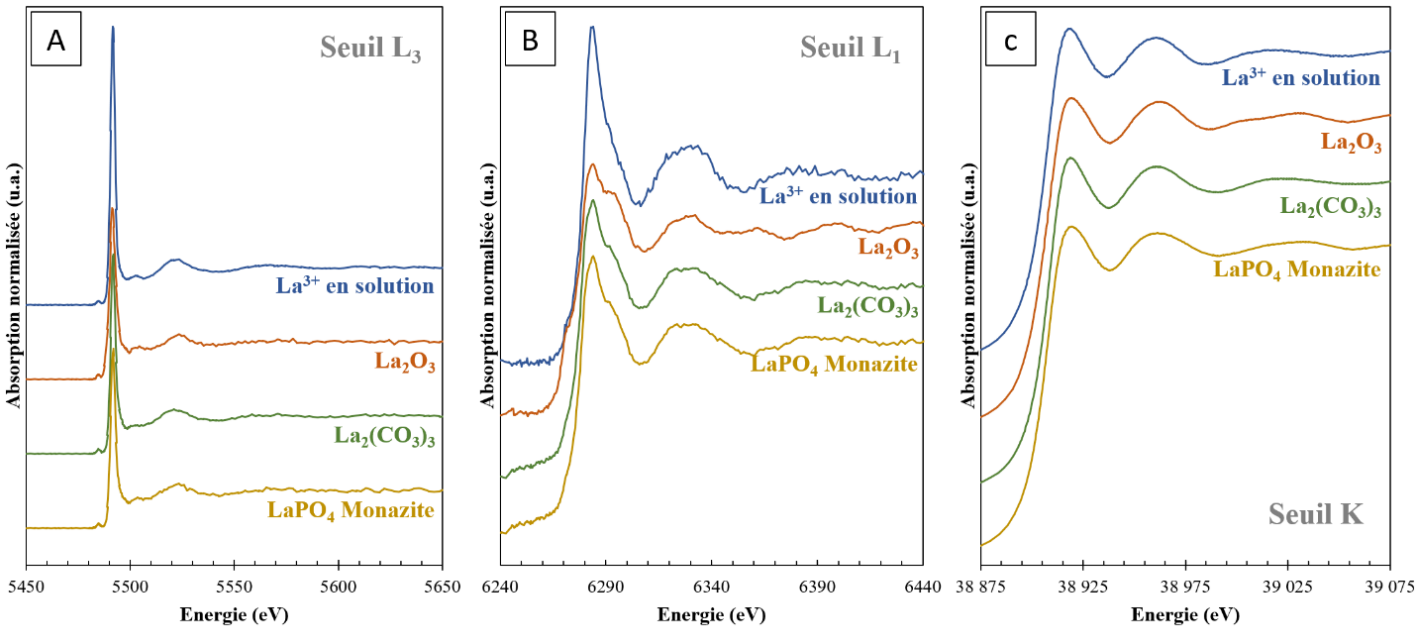


Figure III.33 : Spectres XANES normalisés de quatre composés modèles obtenus (A) au seuil L_3 du La, (B) au seuil L_1 du La, (C) au seuil K du La.

Concernant la région XANES, les spectres au seuil L_1 sont clairement ceux qui contiennent le plus de signatures différentes entre les composés et donc ceux qui permettraient une meilleure discrimination de la spéciation à l'aide d'ajustements par combinaison linéaire (LCF). De plus, le pré-pic du seuil L_1 des lanthanides contient également des informations sur la symétrie locale (Asakura et al., 2015). Les spectres XANES au seuil K présentent, comme attendu, encore moins de variation en fonction de la nature des composés modèles qu'au seuil L_3, et ne présentent donc pas d'intérêt pour les LCF.
Par contre, la région EXAFS au seuil K du La montre de nombreuses variations dans les signatures des spectres à partir de k=5 et n'est pas limitée comme dans le cas du seuil L_3 (présence du seuil L_2 qui empêche la collection du signal au-delà de k = 10 environ) (*Figure III.32*). De plus, le seuil K à l'avantage d'avoir un taux de fluorescence très élevée (93%), facilitant la collecte du signal dans le cas des matériaux peu concentrés en La, et aucun élément perturbateur aux mêmes énergies.

Pour résumer, les seuil L_3 et L_1 sont plus facilement accessibles en termes d'énergie (<7 Kev) que le seuil K. Par contre, les seuils L_3 et L_1 nécessitent le mode en fluorescence HERFD dans le cas des BRs à cause d'éléments qui interfèrent avec le signal en fluorescence. Par ailleurs, ce mode restreint, par définition, la quantité de photons récupérés (lié au trajet optique et l'utilisation de cristaux analyseurs) déjà très faible dans le cas des seuils L_3 et L_1 (taux de fluorescence respectifs de 10,3 et 5,5%), ce qui peut

compliquer l'acquisition d'un signal peu bruité, notamment dans la région EXAFS. Pour ces raisons, les seuils L_3 et L_1 sont plutôt destinés à l'étude de la région XANES avec les matrices complexes et diluées. Si ces défis techniques sont contournés, le seuil L_1 semble être le plus adapté pour étudier la région XANES, car le signal y est plus structuré.
Pour l'analyse de la région EXAFS, le seuil K est davantage recommandé pour les matrices complexes et diluées, car la fluorescence sera plus facile à collecter (ne nécessite pas le mode HERFD, fort taux de fluorescence) bien que loin d'être triviale. À haute énergie, l'élargissement du trou profond provoque l'écrasement des oscillations (Nishihata et al., 1998). L'obtention de spectres EXAFS exploitables à un k (vecteur d'onde) suffisamment élevé nécessite alors une ligne optimisée pour la fluorescence et des détecteurs de très haute qualité.

III.4. Conclusion du chapitre III

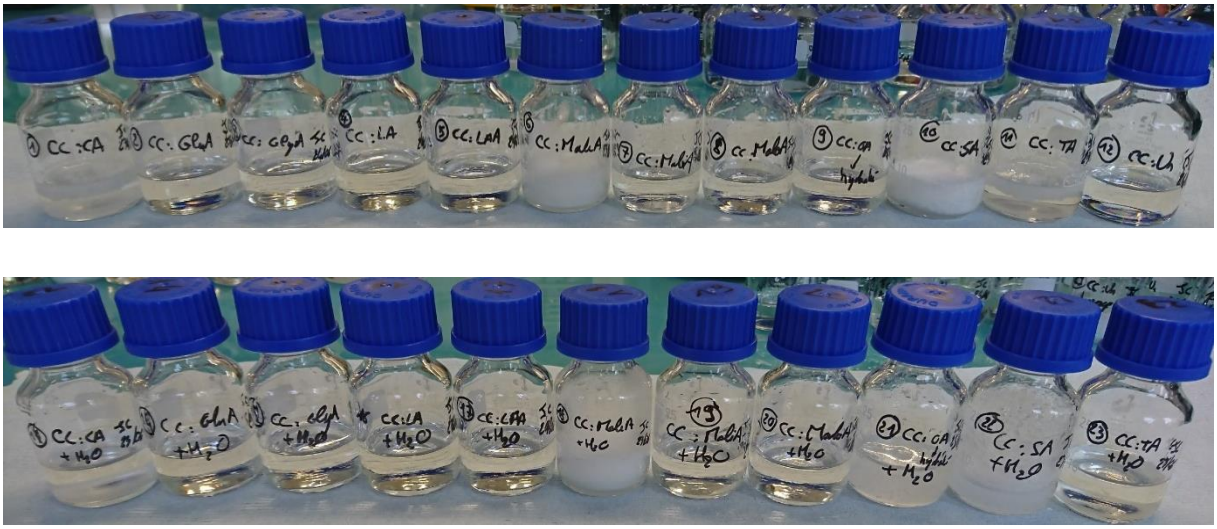
Dans ce chapitre, la caractérisation minéralogique et chimique de résidus de l'industrie minière marocaine n'a pas permis de révéler de nouvelles sources secondaires de REEs à fort potentiel. Néanmoins, puisque les phosphogypses sont couramment cités comme source de REEs et que l'échantillon **R-Phos-1** est le plus intéressant parmi les matériaux sondés, avec un enrichissement en Y et en HREEs par rapport à la croûte terrestre, il fera dans la suite l'objet d'expérience en lixiviation. L'échantillon **R-Plomb-1**, quant à lui, apparaît comme une potentielle source de CRMs (Cu, Co, As), mais ne sera pas étudié dans la suite de cette étude.

La caractérisation multi-échelle de différents BRs d'origine, de temps et de conditions de stockage variables a permis d'améliorer la connaissance fine de ces matrices et de déceler des causes probables de la forte variation des propriétés physico-chimiques des BRs à travers le monde. Il a notamment été établi qu'en plus de la concentration, la spéciation des REEs était sensible à l'origine karstique ou latéritique du minerai de bauxite d'origine, mais n'était pas influencée par les conditions de stockage ou par l'âge des BRs. Plus précisément, les HREEs se trouvent essentiellement sous la forme de particules de phosphate pures et cristallisées (xénotime) dans les BRs d'origine latéritique, tandis qu'ils présentent une spéciation majoritaire plus complexe dans les BRs karstiques. En effet, si une minorité des HREEs ont été repérées sous forme de particules de phosphate (xénotime), la majorité du signal XAS indique que les HREEs sont, probablement adsorbés ou incorporés dans d'autres minéraux (oxyhydroxydes de fer, hydroxyapatites, hydroxydes, aluminosilicates). De plus, cette catégorisation en 2 types de BRs est néanmoins à nuancer puisqu'une variabilité d'ordre géographique (en lien avec le contexte géologique local) impactant la spéciation des HREEs a été détectée concernant les BRs karstiques.

La spéciation des LREEs a également été sondée dans les échantillons de BR. Trois catégories de particules ont été repérées au niveau microscopique, dont une principale constituée exclusivement d'oxyde de Ce (cérianite), présente seulement dans les BRs d'origine karstique. La majorité des autres LREEs, au vu de la composition chimique, ne se présentent pas sous la forme de particules pures, mais sont disséminés dans d'autres phases. Des mesures XAS ont été entreprises sur un BR latéritique (**L-BR-Gar-E**) mais n'ont pas directement permis de déterminer leur spéciation exacte. Une démarche originale de traitement de données approfondie, basée sur l'analyse des variations mineures des spectres XAS, sur l'utilisation de données cristallographiques et de simulations théoriques a ensuite été entreprise. Des indices ont été trouvés pour écarter la présence d'oxyde de La/Nd et privilégier la présence de LREEs adsorbés ou incorporés dans les phases de Fe ou Ca en majorité. Ces hypothèses sont néanmoins suffisantes pour affirmer qu'il existe bien une différence de spéciation entre LREEs et HREEs dans les BRs d'origine latéritique. Enfin, cette étude a également permis d'identifier certaines limites et perspectives dans la détermination de la spéciation des REEs dans ces matrices faiblement concentrées et complexes.

Ces études de caractérisation ont pour objectif d'acquérir des informations permettant de mieux comprendre et anticiper les comportements des REEs dans les procédés de lixiviation sélective des résidus issus de l'industrie minière. En effet, l'idée est de vérifier l'hypothèse selon laquelle la spéciation des REEs est le principal moteur du taux de récupération des REEs par ces protocoles de lixiviation avec un même solvant. Par exemple, au vu des résultats de caractérisation, il semble important de comparer l'efficacité des procédés de lixiviation en fonction de l'origine latéritique ou karstique des BRs. Ces études permettent également de s'interroger sur le type de solvants à explorer pour favoriser la récupération sélective des REEs dans les matériaux étudiés, en fonction de leur affinité avec les phases porteuses des REEs ou la nature des REEs.

IV. CHAPITRE IV : ÉLUDE PRELIMINAIRE : FAISABILITÉ DE L'UTILISATION DES SOLVANTS EUTECTIQUES PROFONDS (DESs) POUR LA LIXIVIATION SÉLECTIVE DES ÉLÉMENTS DE TERRES RARES (REEs) DANS LES RÉSIDUS



IV.1. Introduction

Dans l'objectif de récupérer les éléments de terres rares (REEs) présentes dans les différents résidus identifiés comme des sources potentielles de REEs, des procédés chimiques basés sur l'hydrométallurgie ont été envisagés. Les procédés hydrométallurgiques comportent trois grandes étapes : la lixiviation (mise en solution des différents métaux par l'action d'un solvant), la purification (séparation et concentration des métaux), et le raffinage (récupération des métaux sous leur forme finale : pure ou oxydée). Des prétraitements basés sur des phénomènes physiques ou chimiques peuvent également être réalisés pour concentrer le matériau en REEs ou faciliter l'étape de lixiviation. Dans ce chapitre, seule l'étape de lixiviation est abordée et sans traitement préalable. Des tentatives de prétraitements qui n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants ont néanmoins été testées en marge de l'étude et sont présentées dans l'Annexe K.

Les expériences de lixiviation ont été menées dans une démarche de minimisation des impacts environnementaux, avec une visée de sobriété et de sélectivité. La démarche de sobriété consiste à minimiser la quantité d'énergie apportée au système, en privilégiant des protocoles proches de la température et de la pression ambiantes. La démarche de sélectivité consiste à dissoudre un maximum d'éléments visés (REEs) en minimisant les autres éléments et en particulier les éléments majeurs. Cette lixiviation sélective à deux principaux bénéfices : (i) la diminution de la quantité et/ou la force des réactifs utilisés pour la lixiviation (pas de dissolution complète de la matrice) ainsi que leurs impacts associés (corrosion, traitement d'effluents…) ; (ii) la combinaison d'une étape de purification à la lixiviation permettant de faciliter et/ou de réduire le nombre d'étapes (et la quantité de réactifs utilisés) pour effectuer la séparation entre les REEs et les impuretés. Une étude précédente sur les résidus de bauxite (BRs) a montré qu'une lixiviation sélective des REEs par rapport au Fe était possible à l'aide d'acides organiques (Lallemand et al., 2022). Cependant, cette étude a montré des limites sur le plan des pourcentages de dissolution des HREEs qui restent faibles (de 10 à 20%), et de la sélectivité vis-à-vis de l'Al.

Dans la littérature, de plus en plus de recherches portent sur l'utilisation de solvants ioniques en hydrométallurgie, que ce soit pour l'étape de lixiviation ou de purification, en raison de leurs propriétés modulables, leur non-inflammabilité et non-volatilité (Abbott et al., 2011; Arrachart et al., 2021). Parmi eux, les solvants eutectiques profonds (DESs) à base d'acide carboxylique (ou acide organique) ont démontré leur efficacité pour solubiliser des oxydes métalliques (Abbott et al., 2005, 2006), pour dissoudre des matrices complexes (Zürner & Frisch, 2019), y compris contenant des REEs (Entezari-Zarandi & Larachi, 2019; Pateli et al., 2020a), et ont même montré de très bonnes sélectivités entre les REEs et le Fe (Liu et al., 2020).

Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier la faisabilité et le potentiel de l'utilisation des DESs, comme alternative aux solvants plus classiques, pour la lixiviation sélective des REEs, présents en faible teneur (<1 wt%) dans deux matrices complexes : l'échantillon **R-**

Phos-1 et l'échantillon **L-Br-Gar-E**. Il s'agit d'un chapitre préliminaire, basé sur des protocoles expérimentaux en constante évolution (Annexe B), mais dont les résultats ont leur importance puisqu'ils ont permis d'orienter les recherches pour la suite de l'étude (Chapitre V). Une première étape de screening a été effectuée sur de nombreux systèmes DESs puis des résultats plus approfondis ont été obtenus sur trois systèmes sélectionnés.

Rappel des abréviations utilisées pour les composants des DESs :

- **ChCl** : chlorure de choline
- **CA** : acide citrique
- **GluA** : acide glutarique
- **GlyA** : acide glycolique
- **LA** : acide lactique (DL) (solution à 90 wt%)
- **LAA** : acide lactique anhydre (L+)
- **MaleA** : acide maléique
- **MaliA** : acide malique (DL)
- **MaloA** : acide malonique
- **OA** : acide oxalique dihydraté
- **SA** : acide succinique
- **TA** : acide tartique (L+)
- **Ur** : urée

IV.2. Choix des solvants eutectiques profonds (DESs) étudiés

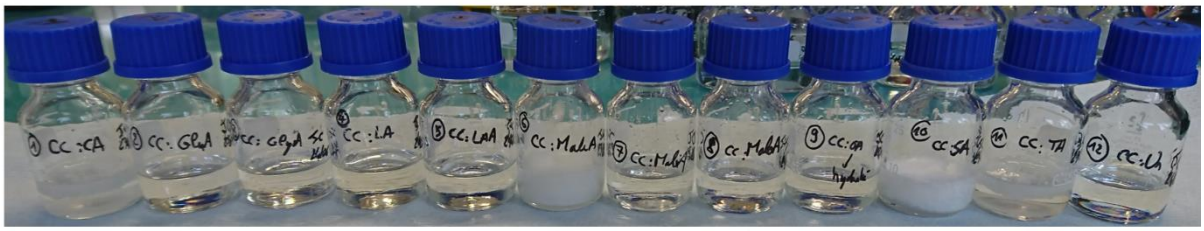
Les DESs constituent un ensemble presque illimité de solvants très variés (Schaeffer et al., 2020). Afin de restreindre l'étude, une première sélection a été réalisée à l'aide de la littérature avec comme critère principal, l'identification des familles de DESs capables de dissoudre les métaux. Cette étude bibliographique a permis d'orienter le choix vers les DESs de type III, constitués d'un sel d'ammonium quaternaire jouant le rôle d'accepteur de liaisons hydrogène (HBA) et d'une molécule organique jouant le rôle de donneur de liaisons hydrogène (HBD). Plus particulièrement, les DESs de type acide de Brønsted (BADES) montrent d'excellentes propriétés de dissolution dues à leur capacité de donner des protons et/ou à accepter des électrons pour former des liaisons hydrogène, et peuvent être sélectifs en fonction de la différence de solubilité des métaux (Qin et al., 2020). Les plus utilisés dans la littérature sont les DESs formés à partir du chlorure de choline (ChCl) et de diverses molécules organiques contenant les groupes fonctionnels -COOH, -$CONH_2$ ou -OH.

Parmi cet ensemble possible de DESs, le premier choix de sélection a été de s'appuyer sur 9 DESs à base de ChCl et d'acide organique caractérisés en détail par Crespo et al., puisqu'il s'agit souvent d'un point crucial dans la compréhension des résultats (Crespo et al., 2018). L'acide lactique L(+) anhydre (LAA) a été ajouté aux acides étudiés pour mieux correspondre au produit utilisé par Amphlett et al. (2022) et pour pouvoir étudier l'impact de la présence d'eau. L'acide maléique (MaleA) a été ajouté à visée exploratoire (très peu associé au ChCl à des fins de dissolution) et, parce qu'il a été utilisé dans un DES en combinaison avec l'éthylène glycol montrant une très bonne dissolution des oxydes de REEs, notamment La et Eu (Chen et al., 2019). Enfin, le mélange ChCl:urée a également été étudié bien qu'il ne s'agisse pas d'un BADES, mais parce qu'il reste le système DES le plus connu, utilisé et caractérisé.

Bien que les DESs ne soient pas définis par une stœchiométrie précise, mais plus par une fenêtre de composition molaire où le mélange forme un liquide à basse température (avec une température de fusion inférieure à celle d'un mélange idéal), les compositions des DESs ont été fixées pour les besoins de l'étude. Les compositions choisies sont celles où la température de fusion est minimale dans les études de Crespo et al. (2018) et Meng et al. (2016) afin de minimiser la viscosité des DESs, pouvant gêner les procédés de lixiviation (section II.3.1.1). Seul le mélange ChCl:MaleA a fait l'objet d'une recherche du point minimal de fusion (Annexe B).
Les mélanges ont tous été effectués sans et avec ajout d'H_2O à hauteur théorique de 10 wt% (en tenant en compte de l'eau présente dans les composés). En effet, l'ajout d'eau tend à diminuer la viscosité des DESs et à améliorer les rendements de lixiviation (Pateli et al., 2020a; Riaño et al., 2017; Rodriguez Rodriguez et al., 2020). La teneur de 10 wt% en H_2O a été choisie, car elle est inférieure au seuil de 30/40 wt% à partir duquel le DES perd sa structure particulière et devient totalement solvaté en phase aqueuse (De María et al., 2019; O. S. Hammond et al., 2017; Roldán-Ruiz et al., 2019), mais suffisante pour être plus facilement manipulable.
Ainsi, un ensemble de 24 mélanges a été formulé comme première approche lors du screening pour repérer les systèmes les plus prometteurs.

IV.3. Formulation des DESs

Les formulations des DESs au bain-marie ont permis de mettre en évidence que certains systèmes ne seraient pas adaptés au protocole de lixiviation. En effet, parmi les 12 DESs formulés sans ajout d'eau, quatre se sont figés lors du refroidissement à température ambiante : ChCl:CA, ChCl:MaleA, ChCl:SA et ChCl:TA. Les DESs ChCl:MaleA et ChCl:SA ont cristallisé, de sorte qu'ils apparaissent blancs tandis que les DESs ChCl:CA et ChCl:TA, ont simplement durci en gardant en partie leur aspect transparent (cristallisation en surface) (*Figure IV.1*).



DES	ChCl: CA	ChCl: GluA	ChCl: GlyA	ChCl: LA	ChCl: LAA	ChCl: MaleA	ChCl: MaliA	ChCl: MaloA	ChCl: OA	ChCl: SA	ChCl: TA	ChCl: Ur
T_{fus}^{th} (K)	336	305	278	265	265	/	330	274	309	322	306	298
$\eta_{25°C}^{exp}$ (Pa.s)	N/A	77,40	1,70	1,50	1,69	N/A	222,50	1,66	1,45	N/A	N/A	1,90
Aspect	Figé					Figé				Figé	Figé	

Figure IV.1 : Photographie des mélanges DESs formulés (sans ajout d'eau), viscosités expérimentales à 25°C (η) et températures de fusion théoriques associées (Crespo et al., 2018; Meng et al., 2016).

Ces systèmes restent figés ou trop visqueux, même après une mise à l'étuve à 50°C, donc ils seront inutilisables pour le protocole de lixiviation. Ces observations sont dans l'ensemble cohérentes avec les températures de fusion théoriques et les mesures de viscosité dynamique réalisées à l'aide du rhéomètre. En effet, les systèmes figés sont également ceux ayant les températures de fusion les plus élevées (>300 K), exception faite des systèmes ChCl:GluA et ChCl:MaliA, mais dont les viscosités sont très élevées : respectivement 77,4 et 222,5 Pa.s (par comparaison, la viscosité d'un miel liquide est de l'ordre de 10 Pa.s). Dans le cas du mélange ChCl:OA, la faible viscosité et l'aspect liquide transparent peuvent s'expliquer par la présence d'H_2O dans la structure de l'acide (acide oxalique dihydraté). Ces expériences permettent également de montrer que la température de fusion du DES ChCl:MaleA, non répertoriée à notre connaissance, est supérieure à 300 K. Le DES ChCl:Ur finit lui aussi par cristalliser à température ambiante (≈25°C), mais redevient liquide dès que la température augmente, ce qui est cohérent avec sa température de fusion théorique (298 K). Les autres mélanges restent sous forme de liquide plus ou moins visqueux et transparent à température ambiante. Dans l'ensemble, les viscosités mesurées suivent les valeurs trouvées par Crespo et al. (2018).

Après ajout d'eau (10 wt%) dans les mélanges, les DESs ChCl:MaleA et ChCl:SA, qui avaient très vite cristallisé, forment un liquide trouble qui finit par décanter. Au contraire, les DESs CChCl:CA et ChCl:TA deviennent liquides et homogènes et leur viscosité, respectivement de 54,4 et 2,1 Pa.s, concordent avec les valeurs de température de fusion (respectivement 336 K et 306 K) (*Figure IV.2*). À l'exception du DES ChCl:OA formant en partie un gel au contact de l'eau et empêchant la mesure de la viscosité, les mélanges déjà liquides et transparents le sont restés avec l'ajout d'eau et leur viscosité a systématiquement diminué, bien qu'assez inégalement en fonction des mélanges. Par

exemple, les mélanges les moins visqueux sont ceux à base d'acide lactique (LA et LAA) avec une viscosité respective de 0,16 et 0,14 Pa.s après ajout d'eau.



DES	ChCl: CA + H_2O	ChCl: GluA + H_2O	ChCl: GlyA + H_2O	ChCl: LA + H_2O	ChCl: LAA + H_2O	ChCl: MaleA + H_2O	ChCl: MaliA + H_2O	ChCl: MaloA + H_2O	ChCl: OA + H_2O	ChCl: SA + H_2O	ChCl: TA + H_2O	ChCl: Ur + H_2O
$\eta_{25°C}^{exp}$ (Pa.s)	54,40	1.51	1,09	0,16	0,14	N/A	1,78	1,49	N/A	?	2,09	0,89
Aspect						Liquide trouble			Liquide + gel	Liquide trouble		

Figure IV.2 : Photographie des mélanges DESs formulés (avec ajout d'eau) et viscosités expérimentales à 25°C associées.

Néanmoins, les valeurs de viscosité obtenues avec le rhéomètre, bien que relativement cohérentes sont assez élevées par rapport à la littérature sur les DESs à base d'acide organique (le plus souvent entre 0,1 et 1 Pa.s sans ajout d'eau) (Crespo et al., 2018; Florindo et al., 2014; García et al., 2015). Ceci peut s'expliquer par le fait que le rhéomètre est plutôt destiné à mesurer des viscosités élevées. Par exemple, des tests réalisés avec le viscosimètre à bille sur le DES ChCl:GluA avec ajout d'eau donnent une viscosité de 0,24 Pa.s, plus cohérente que la valeur de 1,51 Pa.s obtenue avec le rhéomètre.

Les mélanges ont ensuite été placés dans une étuve à 50°C, afin de savoir lesquels pourraient être utilisables pour les expériences de lixiviation. Parmi ceux dont l'aspect n'était pas liquide et transparent, seul le DES ChCl:OA + H_2O parait utilisable, le gel ayant disparu sous l'effet de la température. Ainsi parmi, les 24 systèmes étudiés, seuls les 18 systèmes restants ont été utilisés pour les expériences de screening.

IV.4. Screening : premiers tests qualitatifs de lixiviation des résidus

Pour l'étape de screening, les DESs (3 mL) ont été mis en contact pendant 24 h, à 50°C avec deux résidus (60 mg) très différents : l'échantillon **R-Phos-1** et l'échantillon **L-BR-Gar-E**. Cette étape de sélection préliminaire a été réalisée dans des conditions expérimentales particulières (système d'agitation peu performant, contamination du

blanc) qui ne permettent pas de montrer des résultats quantitatifs fiables, mais seulement des tendances qualitatives. Deux critères nous semblent importants pour sélectionner les meilleurs systèmes : le pourcentage de dissolution des REEs dans le DES et la sélectivité par rapport à l'élément majoritaire (Ca pour **R-Phos-1** et Fe pour **L-BR-Gar-E**).

Dans le cas de la lixiviation avec l'échantillon **R-Phos-1**, l'analyse est difficile car très peu de REEs sont mis en solution. Aucun système DES ne sort du lot et les analyses ne sont pas assez fiables pour considérer les différences observées. Ici, l'élément majeur (Ca), est solubilisé en quantité significative par les DESs et seuls les systèmes DESs à base de GluA et d'OA semblent en solubiliser des quantités très faibles.

Dans le cas de la lixiviation avec l'échantillon **L-BR-Gar-E**, une augmentation assez nette de la capacité de dissolution est observée pour les DESs quand de l'eau est ajoutée. Pour tous les systèmes, les LREEs sont, en pourcentage, davantage dissoutes que les HREEs. Les systèmes qui lixivient le mieux les REEs sont dans l'ordre :

ChCl:GlyA + H_2O = ChCl:LA + H_2O > ChCl:GlyA > ChCl:LAA + H_2O = ChCl:GluA + H_2O

Si la viscosité des DESs et la présence d'H_2O semblent jouer un rôle de premier ordre dans ces résultats, l'acidité de l'acide carboxylique du DES ne semble pas être un facteur primordial dans la dissolution des REEs. En effet, MA, CA, MaliA ont des pKa plus faibles (respectivement 2,8, 3,1, 3,5) que GlyA, LA ou GluA (respectivement, 3,8, 3,9, 4,3). Parmi ceux-ci, aucun ne dissout de Fe de façon significative. Parmi les autres éléments majeurs, le Ti est dans l'ensemble assez peu dissout, voire presque pas solubilisé dans le cas de ChCl:GluA + H_2O. Le DES ChCl:GluA + H_2O est également plus sélectif par rapport à Al que les autres alors que ChCl:LA + H_2O et ChCl:LAA + H_2O sont moins sélectifs que les autres par rapport au Ca. Néanmoins, dans le cas de l'Al et du Ca, une part importante est mise en solution. Les 3 systèmes préférés pour la suite des expériences sont donc les DESs **ChCl:GlyA + H_2O** et **ChCl:LA + H_2O**, pour leur capacité à dissoudre les REEs, avec une préférence pour le premier système au vu de la plus petite part de Ca solubilisé et **ChCl:GluA + H_2O** pour la meilleure sélectivité vis-à-vis du Ti.

Parmi tous les systèmes étudiés, il est à noter que le système qui sort le plus du lot est le DES ChCl:OA + H_2O, car il permet une mise en solution de beaucoup plus d'éléments que la majorité des autres DESs, sans doute grâce à la forte acidité de OA (pkA = 1,2), sauf pour le Ca et les REEs. En effet, OA est connu pour très bien complexer et précipiter avec les REEs et le Ca (Han, 2020; O'Kennedy et al., 2021).

IV.5. Screening : exploration de la lixiviation des résidus avec les trois systèmes DESs sélectionnés

Les expériences de lixiviation des échantillons **R-Phos-1** et **L-BR-Gar-E** ont été reproduites en trois réplicas avec les systèmes DESs sélectionnés : ChCl:GluA + H_2O, ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O. Les résultats sont présentés pour les principaux éléments majeurs (>1 wt% dans les matériaux, sauf Na et Si qui n'ont pas été mesurés) et les REEs après lixiviation des échantillons **R-Phos-1** et **L-BR-Gar-E** respectivement sur les *Figure IV.3* et *Figure IV.4*.

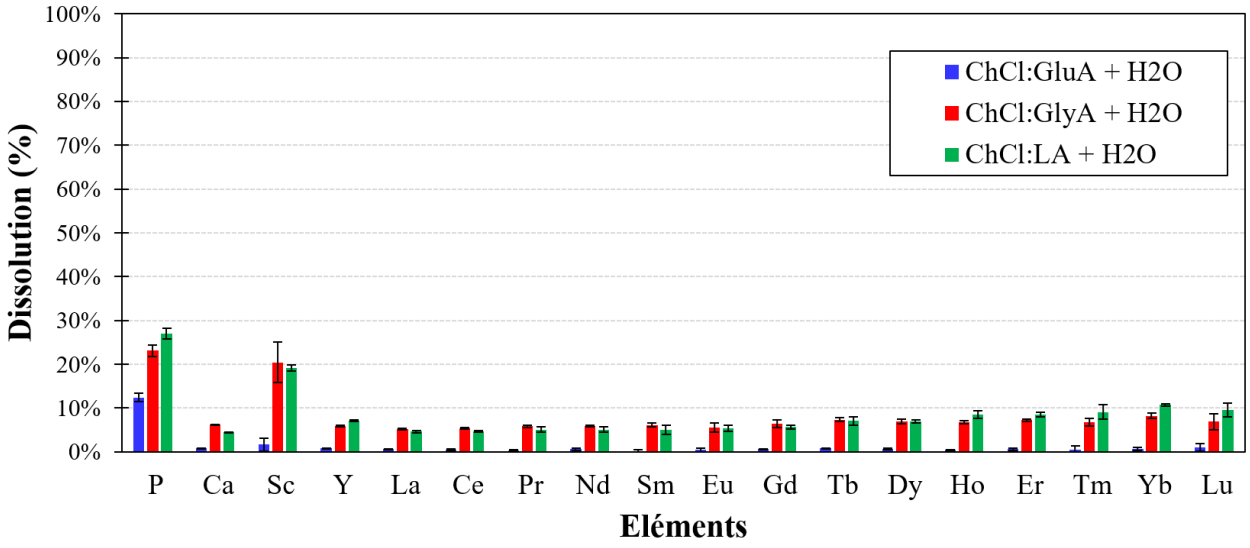


Figure IV.3 : Résultats de lixiviation de l'échantillon R-Phos-1 avec les trois systèmes DESs sélectionnés : ChCl:GluA + H_2O, ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O.

Comme lors des premiers tests de screening, la lixiviation des REEs dans l'échantillon **R-Phos-1** est très faible pour les trois systèmes (<10% de dissolution), bien que le taux de dissolution des HREEs semble légèrement plus fort que pour les LREEs. Dans le cas du DES ChCl:GluA + H_2O, aucune dissolution de REEs n'est observée. Dans le cas des DESs ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O, la dissolution du Sc à hauteur de 20% est à nuancer avec le fait qu'il y en a très peu dans la matrice initiale (2,0 mg/kg). De plus, le Ca qui est de loin la phase majoritaire dans le résidu (30,1 wt%) est solubilisé à hauteur de 6,2% et 4,5% respectivement. Aucune lixiviation sélective et efficace des REEs dans l'échantillon **R-Phos-1** n'est donc à attendre du côté de ces systèmes, notamment concernant l'Y et les HREEs qui constituent l'essentiel du potentiel de l'échantillon **R-Phos-1** en tant que source secondaire de REEs. Parmi les autres éléments, les DESs ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O permettent la mise en solution significative d'environ 50% de Mg, 17%

d'Al, 25% de P et 33% de Fe pour des teneurs dans la matrice de 1669, 3754, 19267 et 1888 mg/kg.

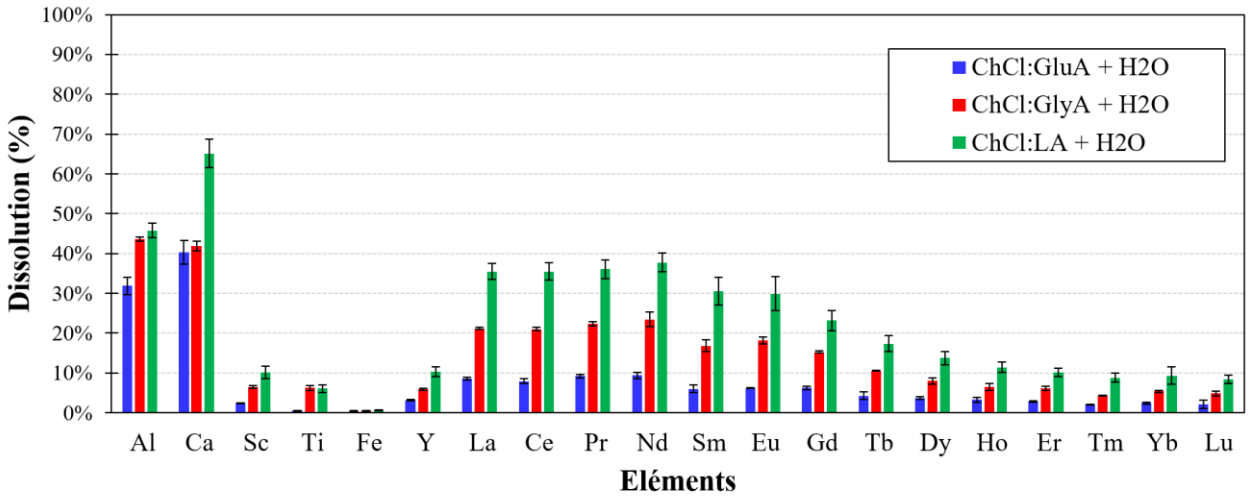


Figure IV.4 : Résultats de lixiviation de l'échantillon L-BR-Gar-E avec les trois systèmes DESs sélectionnés : ChCl:GluA + H_2O, ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O.

La lixiviation de l'échantillon **L-BR-Gar-E** par les DESs montre des résultats plus intéressants. Comme lors des tests précédents, la dissolution des LREEs est toujours supérieure (sauf pour Sc) à celle des HREEs pour les trois systèmes, bien que ceux-ci se différentient sur leur capacité absolue de dissolution des REEs. La dissolution des LREEs est d'environ 9% pour ChCl:GluA + H_2O, 21% pour ChCl:GlyA + H_2O et atteint 36% pour ChCl:LA + H_2O. Pour la grande majorité des éléments sondés, cet ordre dans la capacité de dissolution est respecté, indiquant surement le rôle d'un paramètre propre au solvant, comme la viscosité ou le pH. Ici, plus la viscosité du DESs diminue (valeur issue de la *Figure IV.2*), plus sa capacité de dissolution augmente. Concernant le pH, la relation est moins évidente car les DESs ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O ont des pH très proches avant et après lixiviation (respectivement pH ≈ 0,5 et pH ≈ 1,2). Dans tous les cas, la lixiviation est assez sélective du Fe (<0,7%), ainsi que du Ti dans le cas du DES ChCl:GluA + H_2O, confirmant les premières expériences de screening. Par contre, la dissolution de l'Al et du Ca, dont les teneurs dans la matrice sont de 5,6% et 4,3%, est assez élevée (30-60%). Les facteurs de sélectivité les plus élevés sont tout de même obtenus pour le système ChCl:LA + H_2O avec un enrichissement des LREEs d'environ 50 par rapport au Fe, et de 2,8 par rapport aux majeurs (Fe+Ti+Al+Ca). Parmi les autres éléments solubilisés, on peut noter une dissolution significative du Mg (26-33%) pour les 3 DESs, ainsi que du P (28-39%) et du V (19%) avec ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O, pour des teneurs respectives dans la matrice initiale de 793, 1894 et 1563 mg/kg.

Il existe une différence importante de comportement de lixiviation entre les deux résidus. Si la lixiviation de l'échantillon **L-BR-Gar-E** avec les DESs semble être envisageable, avec des taux de dissolution et des sélectivités convenables, ce n'est pas le cas pour l'échantillon **R-Phos-1** pour lequel les REEs sont très peu solubles et de façon non

sélective vis-à-vis du Ca, l'élément majeur, dans les conditions testées. Dans la suite, des tests à visée exploratoire ont été menés pour mieux comprendre les résultats de lixiviation obtenus et fournir des pistes d'amélioration du protocole expérimental afin de maximiser les taux de dissolution et de sélectivité.

IV.5.1. Cinétiques de dissolution

Une étude cinétique de la lixiviation de **R-Phos-1** et **L-BR-Gar-E** avec le DES ChCl:LA + H_2O a été réalisée en mesurant le taux de dissolution au bout de 1 h, 3 h, 8 h et 24 h (*Figure IV.5*).

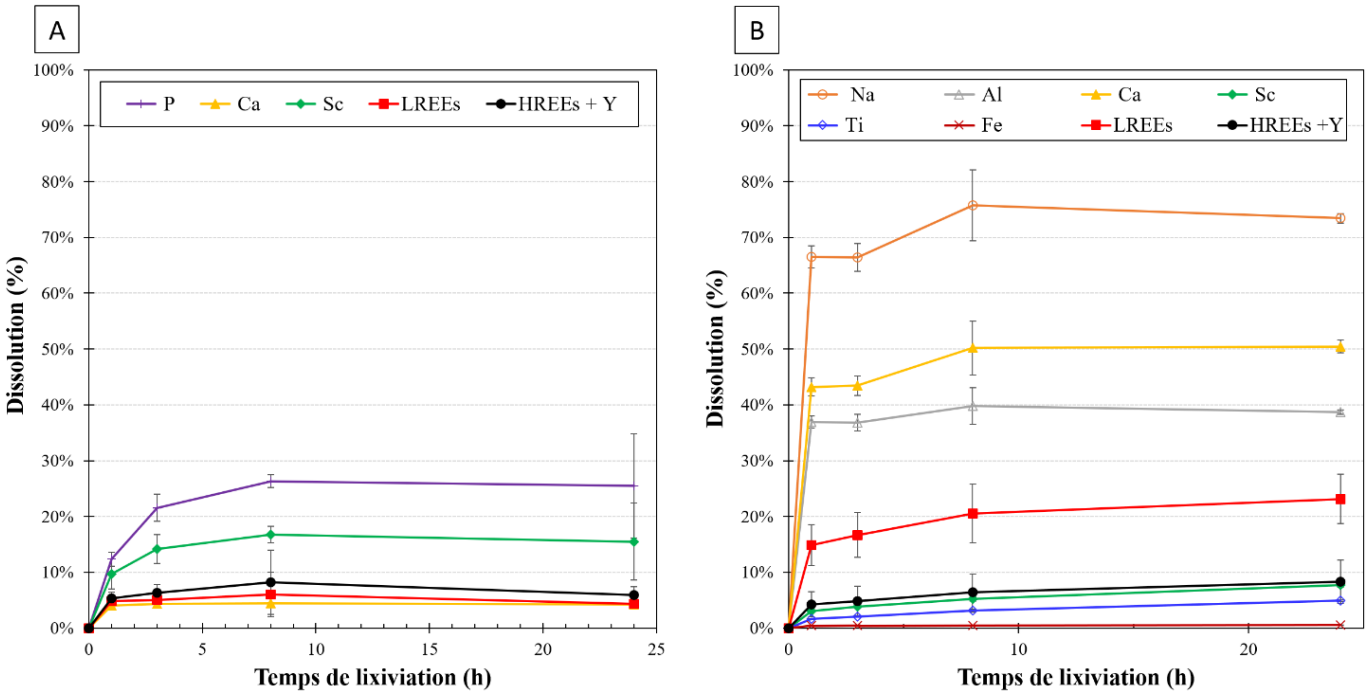


Figure IV.5 : Cinétiques de dissolution des éléments majeurs (>1 wt%) et des REEs durant une lixiviation de 24 h avec ChCl:LA + H_2O pour l'échantillon (A) R-Phos-1 et (B) L-BR-Gar-E.

Dans le cas de l'échantillon **R-Phos-1** (*Figure IV.5* A), les taux de dissolution obtenus après 24 h sont similaires à ceux obtenus lors de l'expérience précédente. La cinétique sur 24 h montre un maximum de dissolution atteint dès 8 h de réaction pour la majorité des éléments étudiés. Le Ca montre un taux de dissolution constant (entre 4,1% et 4,4%) de 1 h à 24 h de lixiviation correspondant potentiellement à un niveau d'équilibre atteint rapidement. Le maximum de solubilité semble également être atteint rapidement (en 1 h) pour les REEs. Le P, le Sc et une majorité des autres éléments voient leur taux de dissolution croitre jusqu'à 8 h avant de se stabiliser.

Dans le cas de l'échantillon **L-BR-Gar-E** (*Figure IV.5* B), les taux de dissolution absolus obtenus après 24 h pour tous les éléments sont nettement inférieurs à ceux qui ont été

obtenus précédemment (en moyenne 33% de baisse voir 50% pour les REEs), indiquant probablement des erreurs d'ordre expérimental lors de l'une ou l'autre série. Néanmoins, les observations relatives entre éléments sont similaires. À noter que le Na a pu être mesuré ici. La cinétique sur 24 h montre ici deux comportements différents. Certains éléments majeurs comme le Na, Al, ou Ca atteignent une limite de dissolution après 8 h de lixiviation environ alors que les taux de dissolution des REEs, du Fe et du Ti continuent de croitre. Cela indique que la réaction de dissolution n'est pas finie au bout de 24 h et qu'il convient peut-être d'augmenter le temps de réaction pour obtenir de meilleurs résultats en matière de taux de dissolution des REEs et de sélectivité.

IV.5.2. Effet de la filtration

Des analyses chimiques ont été réalisées sur les surnageants des expériences précédentes avec une étape supplémentaire de filtration à 0,2 et 0,45 µm (filtre-seringue). Si la manipulation s'est parfois avérée difficile à cause de la viscosité des DESs chargés en éléments solubilisés, les variations de concentrations détectées sont inférieures à l'écart-type des réplicas sans filtration. Par conséquent, l'étape de séparation par centrifugation est suffisante pour ces protocoles et il n'y a pas de particule micrométrique en suspension dans les surnageants.
Néanmoins, pour différencier les espèces totalement dissoutes des nanoparticules en suspension, une étape d'ultrafiltration, avec des seuils de coupure de 3 à 100 kDa par exemple, pourrait être intéressante bien que difficile à mettre en place au vu de la viscosité des DESs.

IV.5.3. Effet du chauffage par micro-ondes

Dans l'objectif de résoudre des problématiques de reproductibilité des expériences, liée à une mauvaise agitation et au mauvais contrôle de la température, le réacteur à micro-ondes (Discover 2.0 CEM) a été testé comme source de chauffage pour les expériences de lixiviation. Le chauffage par micro-ondes est également censé réduire drastiquement les temps de réaction et la quantité d'énergie utilisée par l'action d'un chauffage interne et non de surface, en accord avec la démarche de sobriété souhaitée (Ghanemi et al., 2014; Zhu & Hang, 2013).

Basé sur les paramètres des publications de plusieurs travaux (Chen & Wan, 2018; Ghanemi et al., 2014; Ma et al., 2021), un premier test de lixiviation de l'échantillon **L-BR-Gar-E** a été effectué à 150°C et maintenu pendant 5 min pour comparer les trois DESs entre eux (*Figure IV.6*). Puis, l'effet de la température (100°C, 130°C, 150°C) et l'effet du temps de réaction (1 min, 5 min, 15 min, 1 h) ont été étudiés avec le DES ChCl:GlyA (*Figure IV.7*). Une rampe de température de 2 min est appliquée dans chaque cas pour atteindre la température cible progressivement avec une puissance maximale à ne pas

dépasser. S'il est reconnu que les DESs absorbent les micro-ondes de façon très efficace, grâce à la nature ionique et/ou polaire de ces composés, les puissances appliquées dans la littérature sont très variables (10 à 1500 W) et dépendent du DES utilisé et du volume à chauffer (Chen & Wan, 2018; Duan et al., 2023; Ghanemi et al., 2014; Gomez et al., 2018; González-Rivera et al., 2020). Dans notre cas la puissance maximale a été d'abord fixée à 100 W, puis diminuée jusqu'à 30 W, ce qui restait suffisant pour atteindre des températures >100°C en 2 min dans les trois cas.

La *Figure IV.6* présente une comparaison entre le protocole classique (bain-marie, 50°C, 24 h) et le protocole avec chauffage par micro-ondes (150°C, 5 min) pour les trois systèmes DESs.

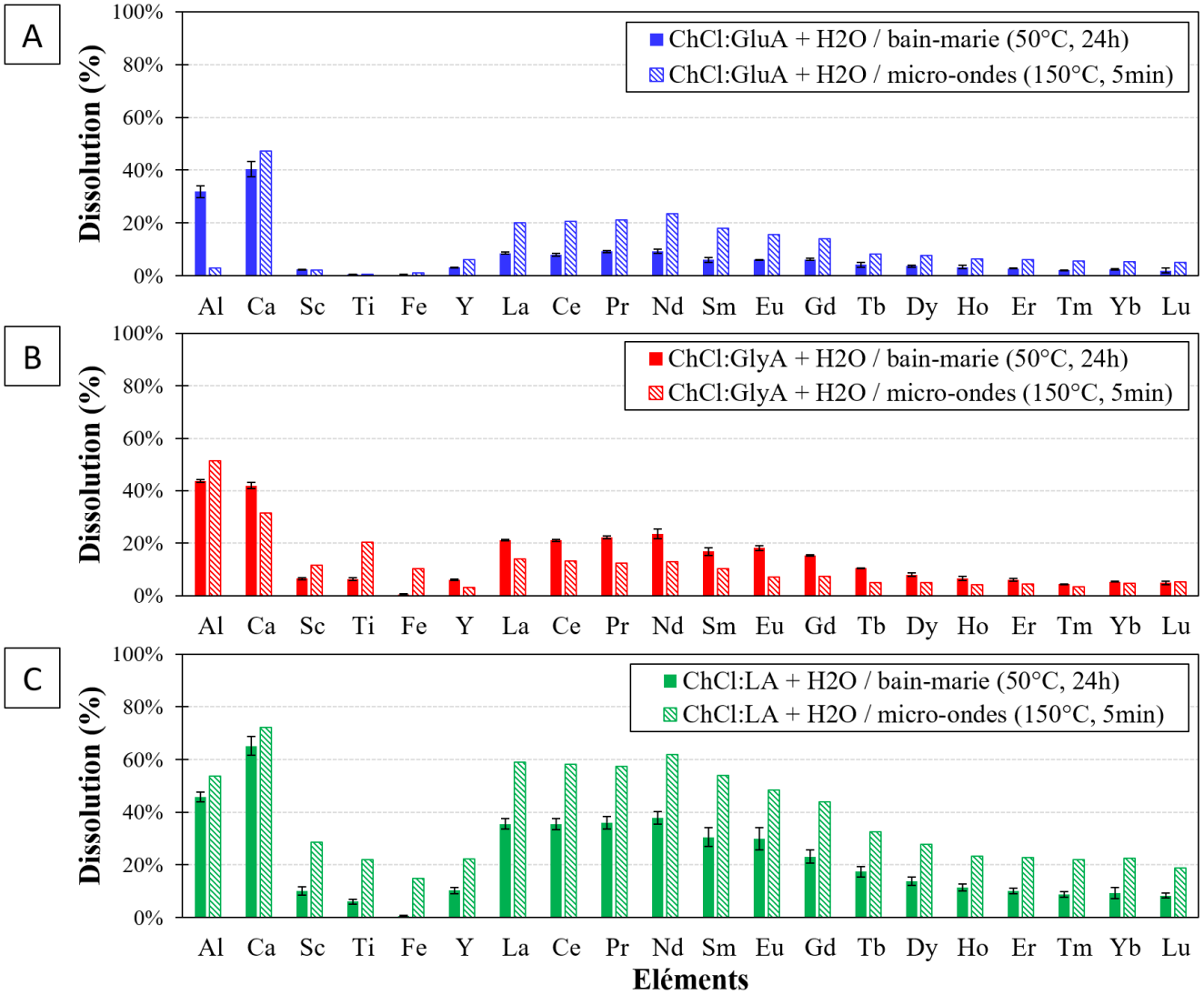


Figure IV.6 : Comparaison des résultats de lixiviation de l'échantillon L-BR-Gar-E entre le protocole au bain-marie (50°C, 24 h) et celui avec le réacteur à micro-ondes (150°C, 5 min) pour les trois systèmes DESs sélectionnés : (A) ChCl:GluA + H_2O, (B) ChCl:GlyA + H_2O et (C) ChCl:LA + H_2O.

Après 5 min de réaction, le protocole sous micro-ondes permet une dissolution du même ordre que le protocole classique en 24 h, mais son efficacité semble varier en fonction du type de DES.

- Dans le cas de ChCl:GluA + H_2O, une augmentation de la dissolution de presque tous les éléments est observée par rapport au protocole classique. Notamment, le taux de dissolution des REEs (à part le Sc) a augmenté d'un facteur 2,3 en moyenne, pour atteindre environ 20% de dissolution pour les LREEs. Concernant les éléments majeurs, les dissolutions du Fe, Ti et Ca ont augmenté respectivement d'un facteur 2.5, 1,3 et 1,2, quant à l'Al, son taux de dissolution a chuté d'un facteur 10. Par conséquent, si la sélectivité par rapport au Fe n'est pas améliorée dans ce cas, la sélectivité vis-à-vis de l'ensemble des majeurs (Al, Ca, Ti, Fe) est meilleure pour le protocole classique.

- Dans le cas de ChCl:GlyA + H_2O, les taux de dissolution des REEs et du Ca sont inférieurs à ceux du protocole classique, alors que ceux de l'Al, Ti et Fe ont augmenté. Notamment, le taux de dissolution du Fe a été multiplié par un facteur 17,5 pour atteindre 10%, rendant ce protocole inefficace et non sélectif.

- Dans le cas de ChCl:LA + H_2O, tous les éléments étudiés ont été mieux dissouts qu'avec le protocole classique. Notamment, les taux de dissolution des REEs ont augmenté d'un facteur 1,6 à 2,5 selon les REEs, jusqu'à atteindre environ 60% pour les LREEs. Néanmoins, l'Al, le Ca, le Ti et le Fe ont augmenté respectivement d'un facteur 1,2, 1,1, 3,6 et 21,9. Le taux de dissolution du Fe atteignant 15% dans ce cas tue toute sélectivité possible. Un autre point d'attention spécifique dans ce cas est la dissolution non négligeable de 36% de Th (125 mg/kg dans le matériau) et qui a augmenté d'un facteur 2,6 par rapport au protocole au bain-marie. L'enrichissement en élément radioactif, bien que limité ici, peut néanmoins poser problème en hydrométallurgie.

Malgré les différences entre les systèmes, le Ca et les REEs varient toujours dans le même sens et le profil de dissolution des REEs avec l'échantillon **L-BR-Gar-E** ne change pas : la dissolution des LREEs est toujours plus élevée que les HREEs dans les DESs.

Si les résultats des tests réalisés à l'aide du réacteur à micro-ondes sont bien différents du procédé classique, l'origine de ces effets ne peut pas directement être identifiée. L'action des micro-ondes, une meilleure mise en contact entre le matériau et le DES, le temps de réaction ou encore la température peuvent être à l'origine de ces changements. La variation des paramètres de température et de temps de réaction lors de la lixiviation de l'échantillon **L-BR-Gar-E** avec ChCl:GlyA + H_2O a été étudiée et les résultats sont présentés sur la *Figure IV.7*.

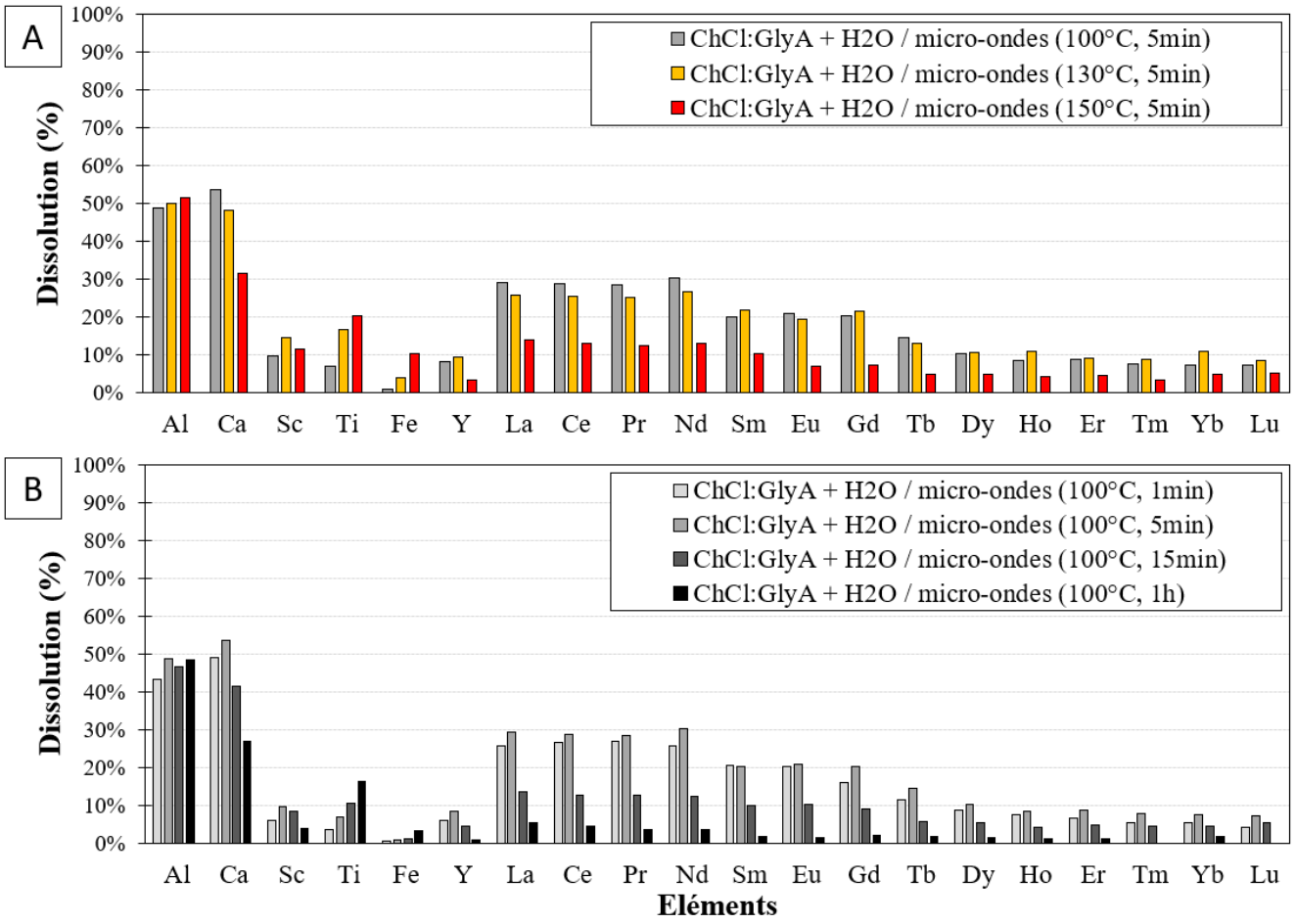


Figure IV.7 : Variation (A) de la température (100°C, 130°C, 150°C) et (B) du temps (1 min, 5 min, 15 min, 1 h) du protocole de lixiviation de L-BR-Gar-E avec le DES ChCl:GlyA + H_2O sous micro-ondes.

Le paramètre de température (pour un temps de réaction constant de 5 min) joue un rôle important pour les taux de dissolution, mais de façon différentiée selon les éléments. En effet, le passage de 100°C à 150°C a pour effet de diminuer drastiquement la dissolution des LREEs et du Ca au profit du Fe (augmentation d'un facteur 12,7), du Ti (augmentation d'un facteur 2.9). La dissolution du Th est également favorisée à plus haute température. L'effet est plus nuancé pour les HREEs et le Sc où un maximum semble être atteint à 130°C puis une nette diminution à 150°C. Enfin, le paramètre de température dans ces gammes n'a que très peu d'influence sur le taux de dissolution de l'Al. Une exploration de la température <100°C est nécessaire pour maximiser la dissolution des REEs et la minimisation du Fe et du Ti.

Le paramètre de temps de réaction (pour une température constante de 100°C) montre les mêmes évolutions. Le passage de 1 min à 1 h a pour effet de diminuer la dissolution des REEs (<5%) et du Ca et d'augmenter celle du Ti et du Fe. Encore une fois, l'Al est moins concerné par ces variations. Dans ce cas, si le maximum de dissolution des REEs semble atteint autour de 5 min, la sélectivité vis-à-vis du Fe augmente encore à 1 min. Cette dépendance forte de la température et du temps de réaction vis-à-vis de la dissolution du

Fe et de la sélectivité REE/Fe a déjà été observée lors de la lixiviation d'aimants permanents (NdFeB) à l'aide d'un DES (Liu et al., 2020).

Ces expériences montrent que les paramètres de réaction vont avoir un rôle très important dans l'efficacité et la sélectivité des procédés sous micro-ondes. En effet, dans le cas du DES ChCl:GlyA + H_2O, un ajustement des paramètres permet un gain de dissolution des REEs pour une sélectivité vis-à-vis du Fe relativement comparable à celle du procédé au bain-marie, de tout de façon beaucoup plus rapide.
La baisse des performances de lixiviation avec le DES ChCl:GlyA + H_2O, lorsque le temps et la température de réaction augmentent, peut également souligner une dégradation progressive du solvant. En effet, si les températures de dégradation des DESs ChCl:GluA + H_2O, ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O (respectivement 235, 218, 173°C) sont supérieures à la température des procédés sous micro-ondes, il a été montré qu'une dégradation par estérification pouvait avoir lieu même à des températures bien inférieures (Rodriguez Rodriguez et al., 2019). Dans cette étude, le DES à base de GlyA montre d'ailleurs un plus fort taux d'estérification que ceux à base de GluA ou LA, et ce taux augmente avec la température et le temps. Ceci pourrait expliquer les différences de comportement entre les deux protocoles selon le DES utilisé.

Ces expériences préliminaires à l'aide du réacteur à micro-ondes ont montré qu'il était possible d'obtenir des résultats comparables, voire meilleurs qu'avec le bain-marie, dans un environnement beaucoup mieux contrôlé, avec des temps de réaction et une consommation d'énergie beaucoup plus faibles. Le temps de réaction et la température ont été identifiés comme des paramètres clefs pouvant contrôler l'efficacité et la sélectivité de la lixiviation des REEs, bien que la dégradation des DESs semble pouvoir aussi jouer un rôle. Au vu de ces conclusions, les étapes de formulation des DESs et de lixiviation sont réalisées sous micro-ondes à partir du chapitre 5, en tentant de minimiser les effets de dégradation des DESs.

IV.5.4. Comparaison entre DES et solution d'acide organique

Les expériences précédentes ont montré la faisabilité de l'utilisation des DESs comme solvant de lixiviation. Cependant, afin d'avoir un aperçu du potentiel et de l'intérêt des DESs par rapport à d'autres solvants plus classiques, il est intéressant de les comparer avec les solvants correspondants à base d'acide organique en solution. Pour cela, une comparaison entre le DES ChCl:LA + H_2O et une solution aqueuse de LA (acide lactique) à 9,3 mol/L, utilisés comme solvants de lixiviation de l'échantillon **R-Phos-1** et **L-BR-Gar-E** a été réalisée (en trois réplicas) (*Figure IV.8*). La concentration de la solution de LA a été choisie pour que le nombre de moles de LA dans la solution corresponde au nombre de moles des composés HBA et HBD dans le DES.

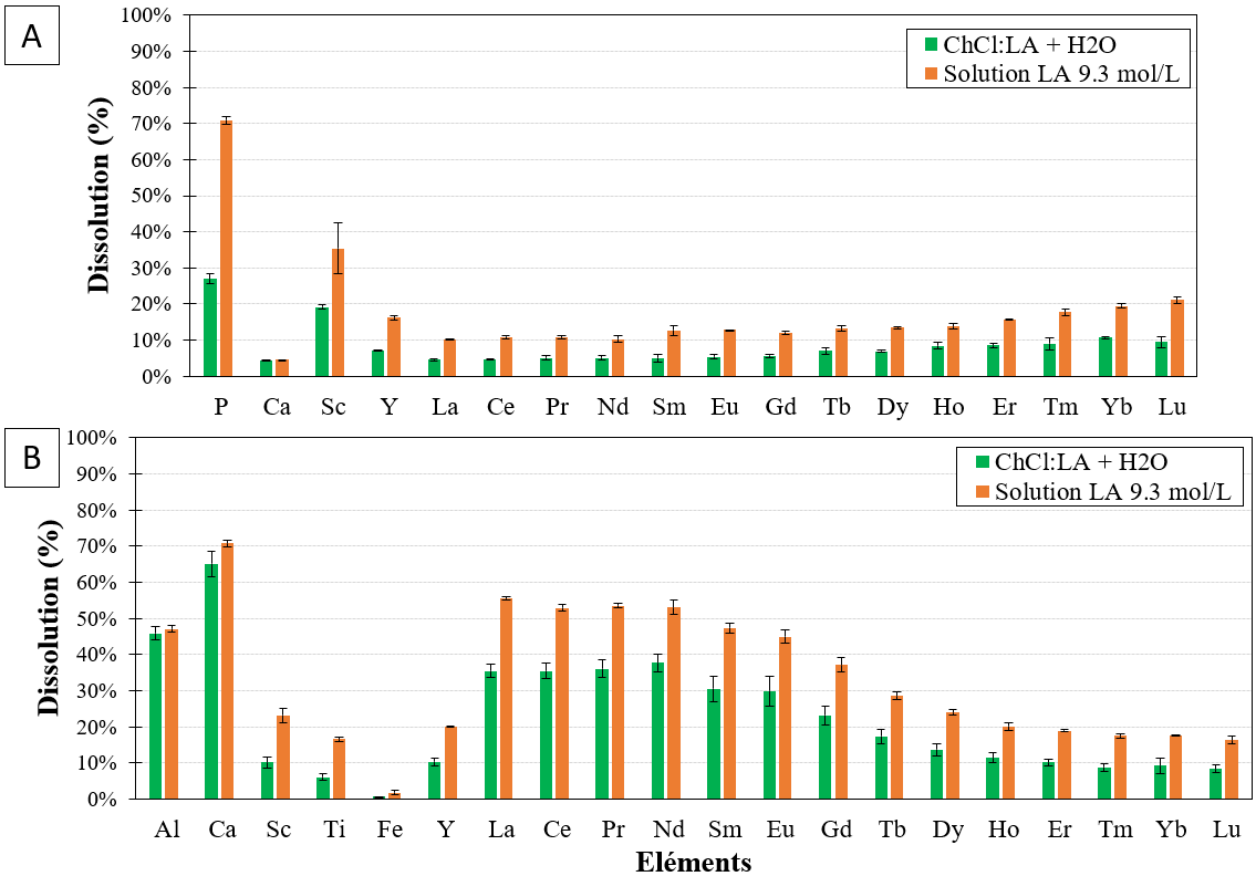


Figure IV.8 : Comparaison entre le DES ChCl:LA + H_2O et la solution aqueuse LA (9,3 mol/L) dans le cas de la lixiviation (bain-marie, 24 h, 50°C) (A) de l'échantillon R-Phos-1 et (B) de l'échantillon L-BR-Gar-E.

Pour les deux échantillons, le même constat peut être fait. Le profil de dissolution reste inchangé, mais une augmentation générale du taux de dissolution des éléments est observée dans le cas de l'utilisation de la solution aqueuse de LA par rapport au DES ChCl:LA + H_2O. Dans le cas de **R-Phos-1**, la dissolution des REEs augmente en moyenne d'un facteur 2,1, alors que l'élément majeur, Ca, reste pratiquement constant (augmentation d'un facteur 1,02), ce qui entraine une amélioration de la sélectivité. Dans le cas de **L-BR-Gar-E**, la dissolution des REEs augmente en moyenne d'un facteur 1,7, atteignant plus de 50% pour les LREEs, mais le Fe augmente d'un facteur 2,7, diminuant alors la sélectivité par rapport au Fe.

Puisqu'aucun changement notable du profil de dissolution n'apparait, il semble naturel de penser que les mécanismes réactionnels sont similaires. Les différences de taux de lixiviation pourraient alors être dues à des différences de viscosité entre les deux solvants, la solution aqueuse qui semble moins visqueuse visuellement peut garantir une meilleure mise en contact avec l'échantillon lors du procédé au bain-marie. Ces différences pourraient également être dues aux différences de concentration de LA dans les solvants. Néanmoins, cela signifierait que la capacité de dissolution du système DES est seulement guidée par la partie HBD. Cela signifierait également qu'il n'existe pas d'effet favorable au

DES par rapport à un solvant aqueux à base d'acide organique. Si l'effet synergique recherché lors de l'ajout de la partie HBA (ChCl) et la création de liaisons hydrogène n'est pas atteint, il n'y aurait pas de réel intérêt à privilégier le système DES à une solution aqueuse contenant seulement le HBD.
Dans la littérature, peu d'études s'attachent à comparer le système DES avec son équivalent d'acide organique en solution. Les quelques études comparatives identifiées proches de notre étude ne permettent pas d'avoir un avis définitif quant à l'efficacité des DESs. Zürner & Frisch (2019) montrent que le DES ChCl:OA (1:1, 15 wt% H_2O) est plus efficace que les solutions d'OA (0,33, 0,66 et 1 mol/L) pour la lixiviation complète d'un résidu de l'industrie du zinc (50 et 70°C, L/S=10, 24 h). Rodriguez Rodriguez et al. (2020) ont trouvé que le DES ChCl:acide lévulinique (1:2) était plus efficace et sélectif (Zn/Fe) que les solutions d'acide lévulinique (à wt% H_2O équivalent) lors de la lixiviation d'un autre résidu issu de l'industrie du zinc. (30°C, L/S=10, 2 h). Au contraire, Pateli et al. (2020a) reporte sur le même système DES ChCl:acide lévulinique une efficacité et une sélectivité (Y/Ca) inférieure pour le DES par rapport à l'acide en solution (à wt% H_2O équivalent) lors de la lixiviation d'un résidu de lampe phosphore. Enfin, Liu et al. (2020) montrent que le DES Guc:LA (1:2) est bien plus efficace et sélectif (Nd/Fe) que le LA pur (90 wt%) pour dissoudre les phases commerciales de Nd_2O_3 et Fe_2O_3 (50°C, L/S=50, 24 h). Dans ces comparaisons, lorsque le DES est meilleur que la solution d'acide organique, la quantité d'eau présente dans cette dernière est très faible (<10 wt%) pour correspondre à celle du DES, mais aucune information n'est donnée sur la viscosité de tels systèmes. Dans le cas de Zürner & Frisch (2019), l'efficacité plus faible de la solution aqueuse semble en fait venir de la meilleure stabilisation de l'oxalate dans le DES, défavorisant la précipitation des espèces dans le DES par rapport à la solution aqueuse.

De nombreuses incertitudes subsistent quant à la compréhension des mécanismes régissant la lixiviation utilisant les systèmes DESs ainsi que leur avantage ou non par rapport aux solutions aqueuses d'acide organique.

IV.6. Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, une vingtaine de DESs à base de ChCl et d'acide organique ont été formulés et testés comme solvant de lixiviation sélectif des REEs sur les échantillons **R-Phos-1** et **L-BR-Gar-E**, caractérisés au chapitre 3. Ces expériences ont permis de mettre en évidence les 3 systèmes DESs les plus prometteurs (ChCl:GluA + H_2O, ChCl:GlyA + H_2O et ChCl:LA + H_2O), sur lesquels divers tests ont été réalisés.

Les résultats de lixiviation sur les échantillons montrent que dans certains cas, il est possible d'envisager les DESs à base d'acide organique comme solvant de lixiviation sélective des REEs, pour des matériaux complexes ayant des teneurs en REEs <1 wt%.

Concernant l'échantillon **L-BR-Gar-E**, parmi les 3 DESs sélectionnés, deux d'entre eux ont permis la dissolution de plus de 20% de REEs tout en restant sélectif du Fe (<0,7%), constituant l'élément majeur de la matrice, le tout sans optimisation de protocole. Le système ChCl:LA + 10 wt% H_2O a été le plus efficace, avec près de 40% de LREEs solubilisés.
Contrairement à l'échantillon **L-BR-Gar-E**, aucune dissolution de REE supérieure à 10% n'a été observée dans le cas l'échantillon **R-Phos-1**. De plus, aucune sélectivité vis-à-vis de l'élément majeur (Ca) n'a pu être obtenue avec les DESs. L'utilisation des DESs comme solvant de lixiviation est donc très dépendante de la nature du matériau, soulignant ainsi l'importance de la caractérisation fine des résidus, réalisée au chapitre 3, et de la compréhension des mécanismes réactionnels en jeu lors de la lixiviation.

Les divers tests réalisés lors de cette étude montrent également des pistes d'améliorations du protocole de lixiviation.
Si des différences de cinétique de dissolution ont pu être observées entre les éléments, aucune sélectivité importante ne semble pouvoir être atteinte de cette façon. L'utilisation des micro-ondes comme système de chauffage pour la lixiviation semble très intéressante. En effet, les DESs étant très sensibles à l'absorption des micro-ondes, l'énergie utilisée pour chauffer le système est minimisée et la possibilité de coupler une agitation magnétique permet une très bonne mise en contact entre le résidu et le solvant. Une hausse des taux de dissolution des REEs pour chaque système DES a ainsi été possible, jusqu'à près de 60% LREEs dissouts avec le système ChCl:LA + H_2O à 150°C dans le cas de l'échantillon **L-BR-Gar-E**, le tout dans un temps très court (5 min) par rapport au protocole classique au bain-marie (50°C, 24 h). Néanmoins, dans ces conditions, la sélectivité vis-à-vis de l'élément majeur s'est avérée fortement réduite. En effet, ces expériences ont également montré l'importance des paramètres de temps et de température de réaction sur les résultats. Des lixiviations longues, mais surtout à des températures élevées sous micro-ondes favorisent la lixiviation du Fe dans l'échantillon **L-BR-Gar-E**, au détriment des REEs et du Ca. De plus, des températures élevées sont également la cause probable d'une dégradation du DES par réaction d'estérification notamment. Ainsi des températures de lixiviation <100°C semblent plus indiquées dans la suite.

Enfin, ces études préliminaires soulèvent également de nombreuses questions quant aux mécanismes réactionnels en présence avec les DESs.
La lixiviation de l'échantillon **L-BR-Gar-E** avec les DESs montre toujours les mêmes profils de dissolution des REEs malgré les changements de paramètres réactionnels et la nature des DESs. La dissolution des LREEs est forte et constante du La jusqu'à Nd, puis subit une diminution progressive entre le Sm et le Dy, pour enfin terminer sur un plateau ou les derniers HREEs, de Ho au Lu, sont assez peu dissoutes. L'Y, possédant un rayon ionique similaire à Ho a également le même comportement de dissolution. Ce comportement peut traduire d'une affinité chimique des HREEs différente de celle des LREEs avec les DESs. Néanmoins, ce schéma de dissolution des REEs est identique lors de l'utilisation de divers

acides organiques en solution, comme le montre la *Figure IV.9*, montrant en partie les résultats de Lallemand (2023).

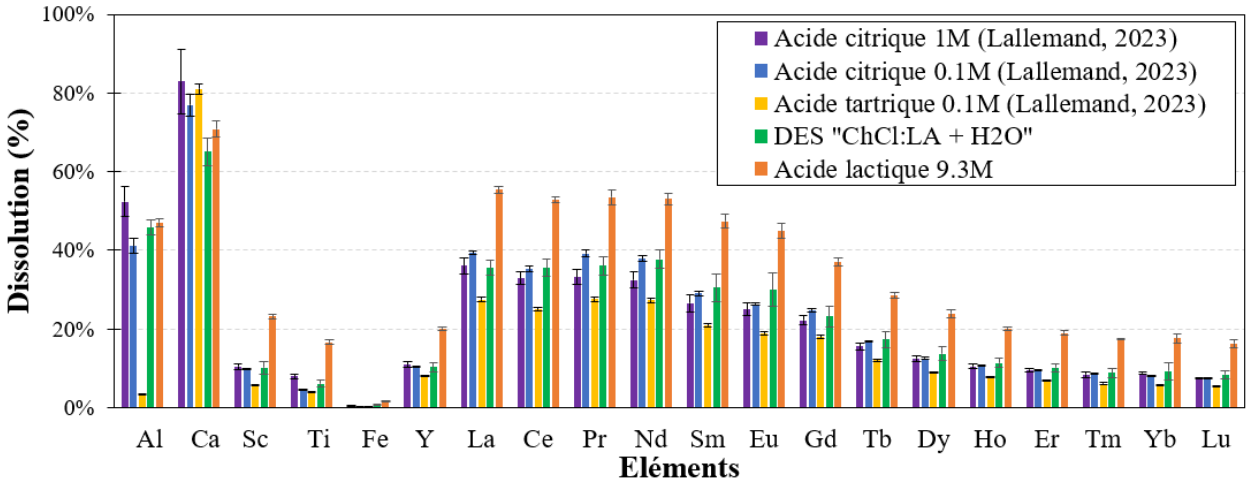
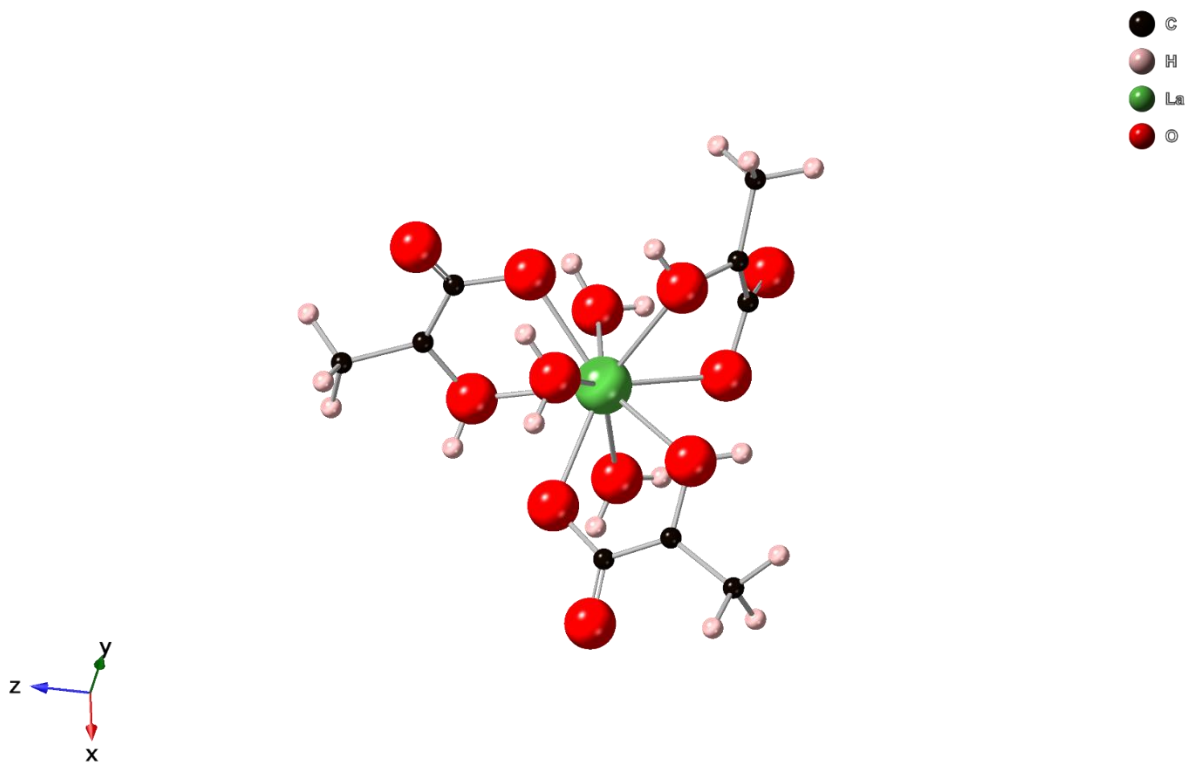


Figure IV.9 : Taux de dissolution des REEs, et des principaux éléments majeurs, obtenus avec le DES ChCl:LA + H_2O (L/S = 50, 24 h, 50°C) et l'acide lactique (9,3M, L/S = 50, 24 h, 50°C) comparés aux résultats obtenus par Lallemand (2023) avec les acides citrique (1 et 0,1M, L/S = 50, 48 h, Tamb) et tartrique (0,1M, L/S = 50, 48 h, Tamb) sur le même matériau (L-BR-Gar-E).

La différence se retrouve alors dans le taux de dissolution, plus ou moins élevé selon la nature, la concentration ou la viscosité des solvants utilisés. Le fait qu'il n'existe pas de différence de profil de dissolution des REEs peut signifier que la nature du matériau influence majoritairement les résultats de lixiviation. D'un autre côté, puisque les DESs à base d'acide organique se comportent de la même manière que les acides organiques en solution, l'étude des mécanismes réactionnels devient alors nécessaire.

À la lumière de ces résultats, et du peu d'information de caractérisation obtenu sur le matériau **R-Phos-1** au chapitre 3, celui-ci a définitivement été écarté de l'étude et ne sera donc plus étudié dans la suite du manuscrit, contrairement aux échantillons de BRs.
Le système ChCl:LA + H_2O étant le plus efficace et notamment lors du chauffage par micro-ondes, le reste de l'étude sera focalisé autour de ce système.
Finalement, la suite de l'étude sera tournée autour des questions suivantes : (i) Est-ce que la spéciation des REEs influence les comportements de lixiviation en présence de DESs à base d'acide organique et de solutions aqueuses d'acide organique correspondant ? (ii) Quelles différences de mécanismes réactionnels existent entre ces deux types de solvants, permettant la dissolution des REEs ? (iii) Quel est l'intérêt d'un solvant de type DES, qui viendrait complexifier la structure de l'acide organique correspondant (apport de la partie HBA et formation de liaisons hydrogène), pour la récupération des REEs à partir de sources secondaires ?

V. CHAPITRE V : EXPLORATION DU POTENTIEL ET DE LA COMPRÉHENSION DES SYSTÈMES CHIMIQUES À BASE DE SOLVANTS EUTECTIQUES PROFONDS (DESs) POUR LA DISSOLUTION DES ÉLÉMENTS DE TERRES RARES (REEs)



V.1. Introduction

Le chapitre précédent a confirmé la faisabilité d'utiliser les solvants eutectiques profonds (DESs) comme solvant de lixiviation des résidus de bauxite (BRs) dans le but de récupérer des éléments de terres rares (REEs) de manière sélective. Néanmoins, les résultats de ces tests préliminaires avec les DESs ont soulevé des questions (i) de compréhension sur l'influence de la spéciation des REEs dans les résultats de lixiviation, (ii) sur les mécanismes réactionnels à l'œuvre et (iii) sur l'apport d'un solvant de type DES par rapport à une solution aqueuse d'acide organique correspondant.

Afin d'explorer plus en détail ces questionnements, ce chapitre propose d'aborder le lien entre spéciation des REEs et résultats de lixiviation à travers deux stratégies.
La première stratégie consiste à étudier le comportement de dissolution de phases synthétiques de REEs (REXs), de spéciation connue, dans plusieurs types de solvants. Cette stratégie permet donc de se placer dans des conditions contrôlées en étudiant indépendamment chaque REE et en s'affranchissant des effets potentiels des matrices complexes, étudiées jusqu'à présent. De plus, elle permet de travailler à des concentrations en REEs beaucoup plus importantes que dans le cas des BRs, facilitant les analyses et la compréhension des mécanismes réactionnels à l'œuvre.
La deuxième stratégie consiste à s'appuyer sur les résultats de caractérisation obtenus au chapitre 3, pour comparer, avec différents solvants, le comportement de lixiviation de deux BRs, semblables sur le plan des éléments majeurs, mais dont la spéciation des HREEs a été identifiée comme différente (BRs latéritiques vs karstiques). Cette stratégie à l'avantage d'étudier l'effet de la variabilité de la spéciation des REEs sur les rendements de lixiviation dans des cas réels de matrices complexes, et peu concentrées en REEs, tout en faisant un parallèle avec le cas théorique de la première stratégie.

Dans les deux cas, l'objectif est de réaliser une étude comparative entre trois types de solvant : de l'H_2O pure, une solution aqueuse d'acide organique, et un DES basé sur le même acide organique, comme HBD. L'idée est ainsi d'identifier le rôle et l'intérêt de chaque composant présent dans le DES en complexifiant peu à peu le système. Parmi les DESs étudiés au chapitre précédent, le système ChCl:LA + 10wt% H_2O s'est révélé le plus prometteur pour lixivier les REEs dans les BRs de façon sélective, et a donc été choisi comme système principal d'étude, servant de fil conducteur à ce chapitre (bien que d'autres systèmes aient également été étudiés). Dans la suite, ce DES sera abrégé **DES LA** et sera comparé à des solutions aqueuses d'acide lactique (LA), abrégées **Sol LA**, pour des raisons de simplicité.

V.2. Caractérisation détaillée des DESs à base de LA

Dans un premier temps les systèmes DESs ont été caractérisés avec comme objectif de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu entre le solvant et les REEs. Le DES LA, comme la plupart des autres DESs à base d'acide organique qui ont été étudiés, a déjà été caractérisé en détail par Crespo et al. (2018). Néanmoins, les propriétés des DESs sont fortement dépendantes de l'étape de formulation. Or, si les ratios molaires HBA:HBD (accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène) ont été reproduits à partir des compositions eutectiques de l'étude de Crespo et al., des différences importantes en matière de formulation ont eu lieu. Notamment, le LA n'a pas été déshydraté avant utilisation et les DESs n'ont pas été formulés sous atmosphère inerte, ni au bain-marie, mais à l'aide d'un réacteur à micro-ondes à 70°C, en contact avec l'air. De plus, une quantité d'eau a été rajoutée lors de cette étape de formulation si bien que les propriétés des DESs ont nécessairement été impactées (Meng et al., 2016).
Afin d'étudier l'influence de l'H_2O sur les propriétés des DESs, des variantes du DES LA contenant entre 0 et 20 wt% d'H_2O ont donc été caractérisées et les résultats ont été comparés avec l'étude de Crespo et al. (2018), prise comme référence.

V.2.1. Diagrammes de phase solide-liquide (SLE)

Afin de vérifier que les ratios molaires choisis correspondent à une composition proche de la composition eutectique du mélange, y compris avec la présence d'H_2O, des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») ont été réalisées sur les mélanges DES à base de chlorure de choline (ChCl) et d'acide lactique (LA) avec et sans ajout d'H_2O (10 wt%) (dans la gamme x_{HBD} = 0,5-0,9).

Néanmoins, aucun phénomène de cristallisation ni fusion n'est observable sur les courbes DSC obtenues, si bien qu'il n'est pas possible de déterminer de température de fusion ni d'établir le diagramme de phase solide-liquide (SLE) dans le cas du DES LA (Annexe L). Seules quelques faibles variations (de l'ordre de 0,1 $W.g^{-1}$) apparaissent entre -93 et -76°C, pouvant correspondre à une transition vitreuse du mélange. L'ajout H_2O dans le mélange a tendance à faire diminuer cette valeur, avec en moyenne -80,6°C ± 2,8 pour les mélanges sans H_2O et -86,6°C ± 6,6 pour les mélanges avec H_2O (mesure au maximum du pic), de façon cohérente à l'effet attendu de l'ajout d'H_2O sur T_g (Jani et al., 2020). De plus, le DES à base de LAA (acide lactique anhydre) (x_{HBD} = 0,6), théoriquement sans présence d'H_2O, confirme cette tendance avec une valeur de T_g = -73,8°C.

Cette absence de cristallisation empêchant la tracé du diagramme SLE a déjà été observée concernant les DESs (De Almeida Pontes et al., 2021) et notamment dans le cas du DES à

base de ChCl et LA (dans la gamme x_{HBD} = 0,5-0,9) dans l'étude de Crespo et al. (2018). Pour contourner ce problème, les auteurs s'appuient sur des modélisations pour compléter le diagramme (*Figure V.1*). Une étude spécifique serait nécessaire pour mieux caractériser les mélanges ici formulés, mais en l'absence de données exploitables de DSC, on considère ici que ces mélanges suivent le même diagramme SLE modélisé, potentiellement décalé vers les basses températures à cause de la présence d'H_2O.

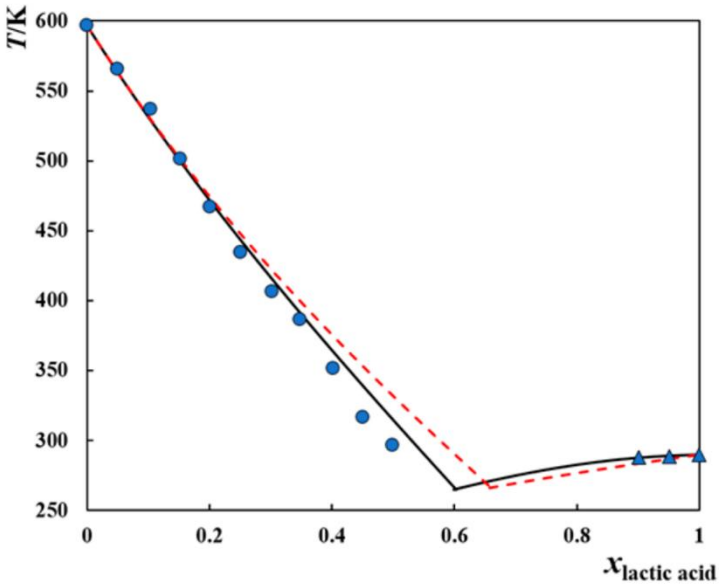


Figure V.1 : Diagramme de phase solide-liquide du mélange ChCl + acide lactique (LA) réalisé par Crespo et al. (2018). Données expérimentales (en bleu), modélisation PC-SAFT (en noir) et comportement du mélange idéal (en pointillé rouge).

V.2.2. Caractérisation physico-chimique des DESs

Le *Tableau V.1* résume les résultats de la caractérisation physico-chimique effectuée sur les différents DESs à base de ChCl (HBA) et LA ou de LAA (acide lactique anhydre) comme HBD. Tous ces mélanges ont été réalisés à la composition eutectique définie par Crespo et al. (2018), soit un ratio molaire HBA:HBD de 0,4:0,6 (ou 1:1,5) (*Figure V.1*). La teneur en H_2O théorique tient compte de l'eau présente dans les composés initiaux (par exemple la solution commerciale de LA contient 10 wt% d'H_2O) et de la quantité rajoutée pour atteindre une teneur précise entre 0 et 20 wt% H_2O dans le mélange.

Le pourcentage d'H_2O mesuré par titration Karl-Fisher pour le DES LAA, supposé anhydre, est de 1,43 wt% pour le DES LAA. Cette valeur apparait cohérente vis-à-vis des données issues de la littérature (1,33 wt%) et s'explique par la nature très hygroscopique du mélange, même lorsqu'il est réalisé sous atmosphère inerte (Crespo et al., 2018). Par contre, concernant les autres mélanges, les teneurs en H_2O mesurées sont toujours supérieures (environ 2-2,5 wt%) à la quantité visée, de façon anormale puisque l'hygroscopicité ne devrait plus avoir d'effet une fois un certain pourcentage d'eau atteint.

Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques des DESs à base de LA ou LAA, mesurées et comparées avec les données de Crespo et al. (2018), en jaune italique dans le tableau.

Nom du DES	HBA	HBD	wt% H_2O théorique	wt% H_2O réel	Viscosité à 25°C (mPa.s)	Densité à 25°C (g/cm^3)	pH
DES LAA	ChCl	LAA	0,0	1,43 ± 0,10	548,1 ± 2,7	1,172	1,22
DES LA (sans ajout)	ChCl	LA	5,2	7,35 ± 0,22	222,0 ± 6,0	1,165	0,91
DES LA	ChCl	LA	10,0	12,17 ± 0,13	97,3 ± 2,7	1,158	0,96 ± 0,14
DES LA (20 wt% H_2O)	ChCl	LA	20,0	22,54 ± 0,37	27,1 ± 2,6	1,141	1,10
DES ChCl:LA (Crespo2018)	ChCl	LA	*0,0*	*1,33*	*225,4*	*1,158*	*/*

Le taux d'hydratation de la solution commerciale de LA (90 wt%) a également été mesuré, et une valeur de 13,41 (± 0,16) wt% d'H_2O a été obtenue au lieu des 10 wt% théorique. Après correction, les teneurs théoriques en H_2O contenues dans DES LA (sans ajout), DES LA et DES LA (20wt% H_2O) devraient respectivement être de 6,9 wt%, 11,7 wt% et 21,5 wt% (soit 31 mol%, 45 mol% et 63 mol%), ce qui explique en grande partie les écarts observés avec les valeurs obtenues réellement. Dans la suite, les teneurs théoriques présentes dans ce tableau continuent d'être utilisées pour nommer les DESs, bien que les teneurs réelles soient légèrement différentes.

Les valeurs obtenues pour la viscosité dynamique à 25°C (au rhéomètre pour un cisaillement de 100 s^{-1}) sont relativement cohérentes avec les DESs présentant une nature et des teneurs en H_2O similaires. Une viscosité de 225 mPa.s est mesurée pour un DES équivalent au DES LAA (Crespo et al., 2018), tandis que des viscosités de 245 mPa.s (teneur réelle en H_2O inconnue) et 156 mPa.s (13 wt% H_2O) ont été trouvées pour des équivalents au DES LA (sans ajout) et DES LA, mais avec un ratio HBA:HBD de 1:2 (Riaño et al., 2017; Yan et al., 2021).
Les mesures de densités sont également équivalentes à celles trouvées dans la littérature. En effet, la densité des DESs est le plus souvent bien supérieure à celle de l'H_2O et traduit la présence de nombreuses liaisons hydrogène qui diminuent le volume libre disponible dans le solvant (Hansen et al., 2021). Par exemple, Fanali et al. (2021) ont mesuré des densités allant de 1,18 à 1,11 $g.cm^{-3}$ pour le DES ChCl:LA (ratio 1:2), de façon inversement proportionnelle avec la quantité d'H_2O ajouté au mélange (de 0 vol% à 35 vol%).
Dans notre cas, l'effet de l'augmentation de la proportion d'H_2O dans le système (de 1,4 à 22,5 wt%) est bien visible sur les propriétés physico-chimiques du DES, entraînant une diminution progressive de la densité (de 1,17 à 1,14 $g.cm^{-3}$) et de la viscosité (de 548 à 27 $mPA.s^{-1}$). La viscosité relativement élevée des DESs par rapport à d'autres solvants (ex : 1 $mPa.s^{-1}$ pour l'H_2O pure) est souvent un frein à leur utilisation, notamment dans les applications où le transport de masse est primordial comme c'est le cas pour la

dissolution. L'ajout d'H_2O, s'il ne perturbe pas les propriétés intrinsèques du DES, est donc un bon moyen d'améliorer les capacités de dissolution.

Ici, l'H_2O ne semble pas directement influencer les mesures de pH puisque tous les DES se situent autour de pH = 1, indiquant un milieu fortement acide et propice à la dissolution. Ces valeurs restent cependant à prendre avec précaution puisque le pH-mètre est étalonné avec des solutions aqueuses et très peu visqueuses, ne correspondant pas au milieu des DESs. Les seules données de pH trouvées dans la littérature ne sont pas comparables, car elles ont été mesurées après dilution du DES dans de l'eau (Fanali et al., 2021).

V.2.3. Formation des liaisons hydrogène

Des analyses RMN ^{1}H et ^{13}C ainsi que des spectroscopies FT-IR ont permis de vérifier la bonne formation du DES LA sans et avec ajout d'H_2O afin d'atteindre 10 wt% et 20 wt% d'H_2O.

En effet, la *Figure V.2* présente les spectres d'absorption FT-IR des composés de base (LA et ChCl), ainsi que ceux des DESs LA formulés avec différentes teneurs en eau. La zone entre 3200 et 3600 cm^{-1} correspond à la présence du groupement O-H (bande d'absorption liée à l'élongation de la liaison O-H) dans les composés. La nature large de cette bande indique la présence de liaisons hydrogène. Il est alors intéressant de noter que des liaisons hydrogène sont déjà présentes dans le composé LA (large bande centrée autour de 3400 cm^{-1}), dû à l'interaction entre l'eau (environ 10 wt%) et le groupe O-H de la fonction carbonyle. Dans le cas de ChCl, les liaisons hydrogène sont moins présentes, car le Cl^- est avant tout impliqué dans une liaison ionique avec la choline.

Dans le cas des DESs, un décalage ainsi qu'une intensification de la bande d'absorption liée au groupement O-H de la fonction carbonyle est observé par rapport à celui du composé LA (large bande centrée en 3300 cm^{-1}). Ce décalage et cette intensification indiquent donc une transformation du réseau de liaisons hydrogène par l'ajout du composé ChCl et l'interaction avec le groupement Cl^-. Par ailleurs, on peut noter que le DES LA à 20 wt% d'H_2O diffère légèrement des deux autres, avec une bande d'absorption plutôt centrée autour de 3340 cm^{-1}. La forte présence de l'eau doit en effet privilégier les liaisons hydrogène entre le groupement O-H et H_2O, plutôt qu'avec Cl^-.
La bande d'absorption intense, correspondant à la liaison C=O de la fonction carbonyle liée à l'acide lactique est, elle aussi, légèrement décalée dans le cas des trois DESs par rapport au LA (1730 cm^{-1} contre 1715 cm^{-1}). Ces décalages sont typiques de la formation des DESs à base d'acide organique (Fanali et al., 2021; Thorat et al., 2018).

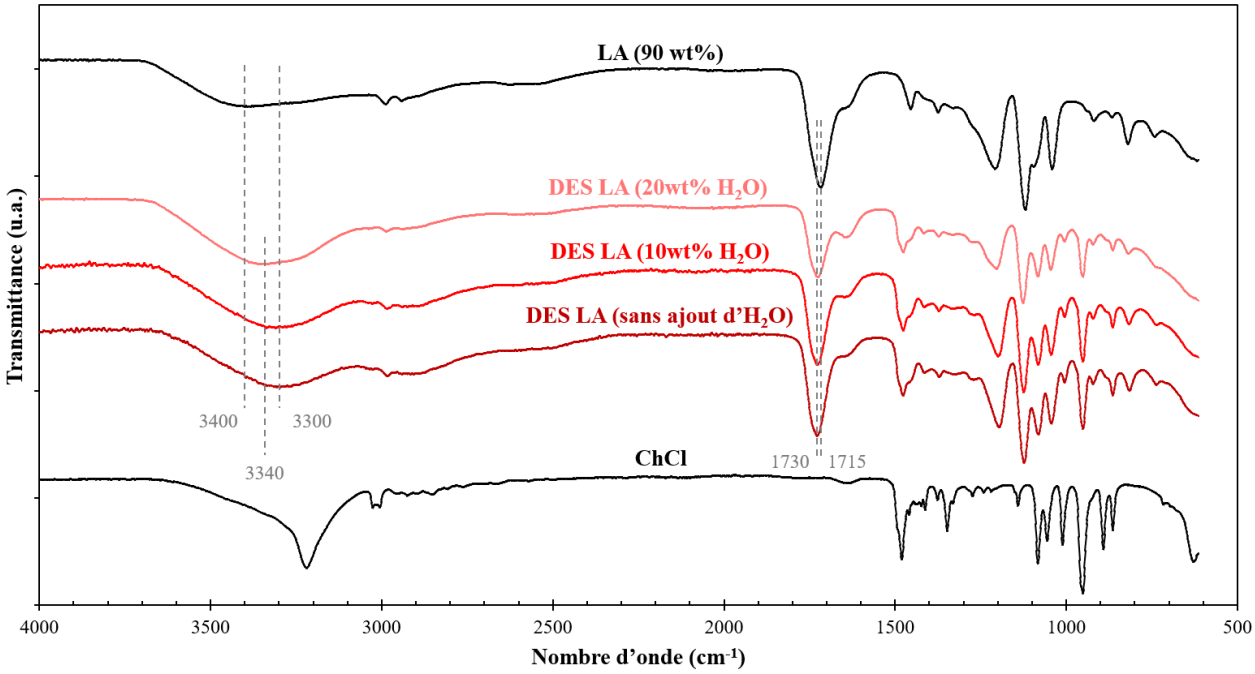


Figure V.2 : Spectres FT-IR de trois DESs LA (ratio HBA:HBD = 0,4:0,6) avec des teneurs différentes en H_2O (sans ajout d'H_2O, avec ajout jusqu'à 10 wt% et 20 wt% d'H2O) et de leurs composés de départ : solution d'acide lactique commerciale (LA (90 wt%)) et chlorure de choline (ChCl).

V.2.4. Dégradation des DESs

Un risque de dégradation par estérification des DESs à base d'acide organique, entre les fractions choline et acide carboxylique, a été identifié et bien caractérisé par Rodriguez Rodriguez et al. (2019). Cette dégradation est favorisée lorsque le DES est soumis à une température élevée, mais également lorsque le DES est stocké un certain temps à température ambiante (>25 mol% du ChCl a subi une estérification 11 mois après la formulation du DES ChCl:LA). Néanmoins, ce phénomène serait atténué par la présence d'H_2O en décalant l'équilibre de la réaction d'estérification (Équation (V.1)(II.1)).

$$RCOOH + OHC_5H_{13}ClN \leftrightharpoons RCOOC_5H_{13}ClN + H_2O \qquad \text{(V.1)}$$

Dans notre cas, les analyses par spectroscopie FT-IR ou RMN ^1H et ^{13}C sur les DESs LA contenant entre 7,4 à 22,5 wt% H_2O, n'ont pas permis de mettre en évidence de phénomène de dégradation des DESs, après différentes conditions de formulation sous micro-ondes. Par contre, une forte odeur a été détectée lors de la formulation rapide et intense d'un DES LA (12,2 wt% H_2O) au micro-onde (30 s, puissance fixée à 100 W, >150°C) sans doute liée à la présence d'un des produits de dégradation de l'acide lactique (acide acrylique, propionique ou acétaldéhyde), puisque celui-ci à se dégrade entre 166 et 186°C (Komesu et al., 2017; Rodriguez Rodriguez et al., 2019).

Au vu du temps de formulation court, de la température relativement modérée (70°C) des étapes de formulation et de dissolution des procédés retenus, ainsi que de la présence importante d'H_2O initiale dans les composés, ces effets de dégradation sont sûrement limités. Néanmoins, afin d'atténuer au maximum le phénomène d'estérification des DESs dans le temps, ces derniers ont été formulés avant chaque expérience et utilisés en moins d'une semaine.

V.3. Étude de la dissolution de phases synthétiques de REEs (REXs)

Les BRs sont des matériaux très complexes, comprenant presque tous les éléments de la classification périodique, dans des phases minéralogiques et des granulométries variées. Tous ces éléments peuvent fortement influencer les résultats de lixiviation des REEs et perturber la compréhension du système. De plus, avec les BRs, l'influence de la spéciation et de la nature des REEs sur les résultats de lixiviation s'entremêlent. En effet, les informations obtenues au chapitre 3 ont pu montrer que les REEs étaient souvent colocalisés, que la spéciation pouvait varier en fonction de la nature des REEs (entre LREEs et HREEs par exemple) et que plusieurs spéciations pouvaient coexister pour un même élément (exemple des particules contenant du Ce). Enfin, les REEs, sont individuellement présents en relativement faibles quantités dans les BRs (<0,1 wt%), rendant difficiles les techniques d'analyse des lixiviats (XAS, ICP-OES, spectroscopie de masse).
Afin d'étudier de manière indépendante les interactions entre chaque REE, sous plusieurs spéciations et les différents solvants, une étude de la dissolution de phases pures et synthétiques de REEs (REXs) a été dans un premier temps réalisée.

V.3.1. Définition des paramètres de dissolution

Les résultats au chapitre 4 ont montré l'importance de la température des protocoles de lixiviation sous micro-ondes avec les DESs, sur les résultats de dissolution des REEs (section IV.5.2 et IV.5.3). Comme mentionné précédemment, ces variations peuvent potentiellement être dues à des phénomènes de dégradation des DESs. Dans le but de minimiser ces effets délétères, la température du protocole de dissolution a été fixée à 70°C, correspondant également à la température de formulation des DESs.

De la même manière, la durée du protocole de lixiviation s'est avérée être un paramètre primordial pour garantir une bonne mise en solution. Afin de définir le temps de

fonctionnement du protocole de dissolution des REXs au réacteur à micro-ondes, des tests à 70°C pendant différentes durées ont été réalisés sur la phase $La(OH)_3$ (*Figure V.3* A). Comme lors des expériences préliminaires de lixiviation, la capacité de dissolution des REEs augmente dans un premier temps puis diminue. Ici, le temps de réaction optimal semble être d'environ 15 min, là où le pourcentage de dissolution de $La(OH)_3$ est le plus élevé. La durée des expériences a donc été fixé à 15 min pour la suite.
Par ailleurs, la *Figure V.3* B montre qu'après dissolution du $La(OH)_3$ par le DES, la solution continue d'évoluer à température ambiante, et se trouble progressivement. Plus le temps d'attente est élevé, plus la solution se trouble, plus la concentration en La dans le lixiviat diminue et plus le culot devient important après centrifugation (*Figure V.3* C). Cela a conduit la modification du protocole pour privilégier une filtration immédiate à chaud (0,2 µm, 50°C) directement après l'arrêt du réacteur à micro-ondes, pour que les résultats prennent en compte seulement l'effet de la dissolution sous micro-ondes et non pas d'éventuels effets d'évolution du système à température ambiante.

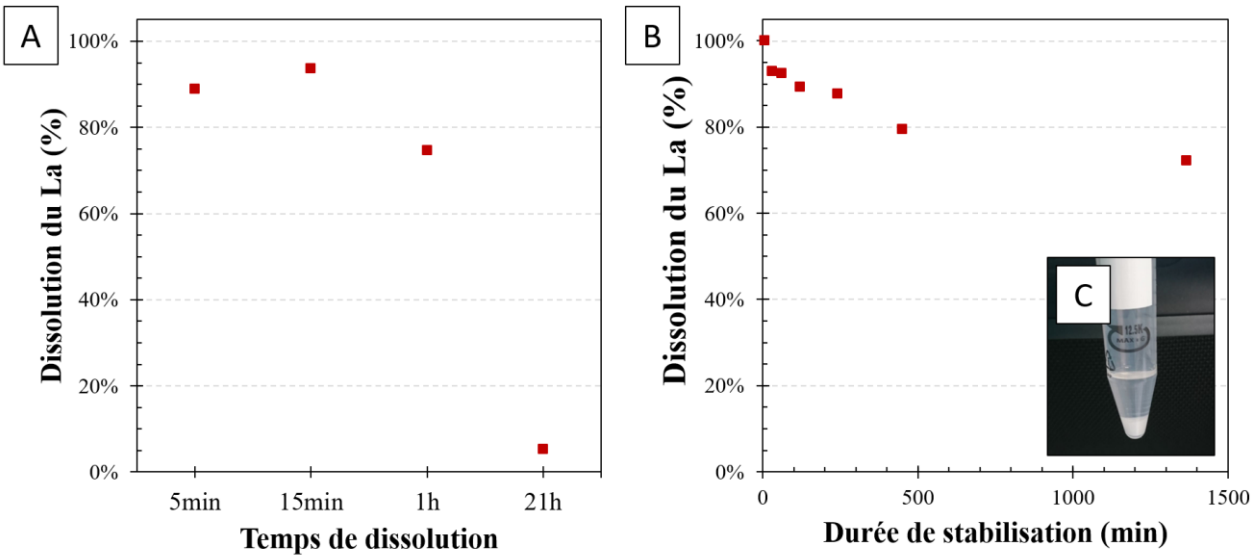


Figure V.3 : (A) Variation de la durée de dissolution du $La(OH)_3$ dans le DES LA sous micro-ondes (70°C, 0,2 mmol REE, 2 mL DES LA, 100 min d'attente à T_{amb} avant séparation) et (B) variation du temps d'attente à T_{amb} avant séparation par centrifugation (15 min, 70°C, 0,2 mmol REE, 2 mL DES LA). (C) Photographie d'un culot se formant lors de la séparation après une plusieurs jours de stabilisation.

Ces expériences ont également été mises en œuvre pour qu'une quantité molaire fixe de REE (0,2 mmol) soit introduite dans un volume constant de solvant (2 mL), soit une concentration de 0,1 mol/L de REE afin de faciliter l'interprétation des résultats. Cela, peu importe les masses molaires des REXs et la densité des solvants.
La concentration d'acide lactique (LA) dans la solution aqueuse a été fixée à 1 mol/L afin de se placer en excès de LA (10 fois la concentration en REEs) pour favoriser la formation de complexes avec plusieurs ligands.

Ces paramètres ont été fixés pour l'ensemble des expériences de dissolution.

V.3.2. Caractérisation des phases synthétiques de REEs

Dans la plupart des cas, les REXs à solubiliser sont des produits commerciaux avec une pureté >99,9 wt%. Néanmoins, les phosphates de Nd, Gd, Dy et Yb ont dû être synthétisés. Leurs diffractogrammes présentés dans l'Annexe M montrent une bonne pureté et une cristallisation sous forme de monazite dans le cas du Nd et Gd et du xénotime pour Dy et Yb.
Certaines REXs de types hydroxyde et nitrate ont également été solubilisées, mais puisque les tests préliminaires montraient des résultats similaires obtenus respectivement avec les oxydes et les chlorures, et que les phases hydroxydes commerciales n'étaient pas toutes disponibles, elles ont été écartées de l'étude finale afin de réduire le nombre d'expériences.

Les taux d'hydratation des REXs sont essentiels pour connaitre précisément le pourcentage de dissolution des REEs par les solvants étudiés. En effet, le taux d'hydratation va impacter les masses molaires des composés pesés et donc faire varier le calcul de la quantité de REE introduite pour chaque expérience. C'est pourquoi les taux d'hydratation des REXs ont été mesurés par ATG (*Tableau V.2*, Annexe N). Ceux-ci ont également été mesurés pour vérifier les informations commerciales des composés.

Dans l'ensemble, les valeurs d'hydratation commerciales, lorsqu'elles sont connues, sont assez proches de celles mesurées expérimentalement. Néanmoins, les taux hydratation calculés à partir des profils des courbes de décomposition thermiques sont parfois difficiles à obtenir précisément, notamment lorsque l'H_2O représente une faible part dans la masse molaire des composés (ex : carbonates, nitrates). Cependant, dans le cas des carbonates, les valeurs expérimentales sont proches des informations commerciales disponibles (ex : 4,5 au lieu de 4 pour $Dy_2(CO_3)_3$) ou des valeurs d'hydratation que l'on peut trouver dans la littérature (5,2 pour le $La_2(CO_3)_3$, proche de 5 décrit dans Çiftçi et al. (2022)). Les valeurs d'hydratation issues des mesures ATG semblent être correctes et ont donc été sélectionnées pour corriger les masses molaires des REXs introduites, excepté dans le cas des oxydes de La et Nd.
En effet, dans ces deux cas, le calcul des taux d'hydratation donne des valeurs très éloignées des valeurs théoriques et les profils des courbes de décomposition thermique sont très différents des autres oxydes de REE (*Figure V.4*). Deux paliers de décomposition sont visibles alors que les oxydes ne sont pas censés se décomposer. Ce type de profil est caractéristique des composés hydroxydes comme le montre la comparaison entre La_2O_3 et $La(OH)_3$.
Des analyses DRX ont permis de montrer la transformation progressive et irréversible du La_2O_3 en $La(OH)_3$ dans l'air et sa transformation totale à température ambiante dans l'H_2O (ou l'éthanol), validant les observations faites avec les mesures ATG (réalisées après plusieurs jours à l'air puis 24 h sous dessiccateur) (*Figure V.5*).

Tableau V.2 : taux d'hydratation commerciaux et expérimentaux pour toutes les REXs utilisées.

REX	Donnée commerciale	Hydratation calculée	Commentaires
La_2O_3	0	3,1	Se comporte comme un hydroxyde
Nd_2O_3	0	2,6	Se comporte comme un hydroxyde
Gd_2O_3	0	0,1	Proche donnée commerciale
Dy_2O_3	0	0,0	Proche donnée commerciale
Yb_2O_3	0	0,1	Proche donnée commerciale
Y_2O_3	0	0,0	Proche donnée commerciale
$La_2(CO_3)_3$	x	5,2	Cohérent avec la valeur de Çiftçi et al. (2022)
$Nd_2(CO_3)_3$	x	5,1	
$Gd_2(CO_3)_3$	x	2,8	
$Dy_2(CO_3)_3$	4	4,5	Proche donnée commerciale
$Yb_2(CO_3)_3$	x	11,1	
$Y_2(CO_3)_3$	x	2,0	
$LaPO_4$	x	1,0	
$NdPO_4$	/	0,0	Synthèse anhydre
$GdPO_4$	/	0,0	Synthèse anhydre
$DyPO_4$	/	0,0	Synthèse anhydre
$YbPO_4$	/	0,0	Synthèse anhydre
YPO_4	x	1,6	
$LaCl_3$	7	7,0	Proche donnée commerciale
$NdCl_3$	6	6,2	Proche donnée commerciale
$GdCl_3$	6	6,2	Proche donnée commerciale
$DyCl_3$	x	6,3	
$YbCl_3$	≈6	6,2	Proche donnée commerciale
YCl_3	x	6,7	

Si cet effet n'est pas amplement décrit dans la littérature, une étude a montré qu'une transformation des oxydes de La et Nd en hydroxydes est observée dans l'eau à 25°C contrairement aux oxydes de Eu et Tm (Moniruzzaman et al., 2020). D'autres études ont également révélé que le La_2O_3 est sujet à la transformation rapide (environ 24 h) en hydroxyde, voire à une carbonatation au contact de l'air à température ambiante, respectivement lié à la présence d'H_2O et de CO_2 (Bernal et al., 1985; Fleming et al., 2010; Walter et al., 2019).

Bien que le produit ait pu évoluer au cours de cette étude, le choix a été fait de s'appuyer sur les résultats de l'affinement Rietveld, issu de l'analyse DRX réalisée directement après mise sous dessiccateur pendant 24 h des produits commerciaux, plutôt que ceux de l'ATG afin de corriger les masses molaires des phases La_2O_3 et Nd_2O_3 introduites.

Ainsi, ces produits sont considérés comme ayant un taux d'hydratation nul, mais comme étant constitués d'un mélange entre l'oxyde et l'hydroxyde (49,2% pour La et 84,4% pour Nd) (*Figure V.5* et Annexe O). Néanmoins, les termes « La_2O_3 » et « Nd_2O_3 » continuent à être utilisés pour designer ces REXs dans la suite du chapitre.

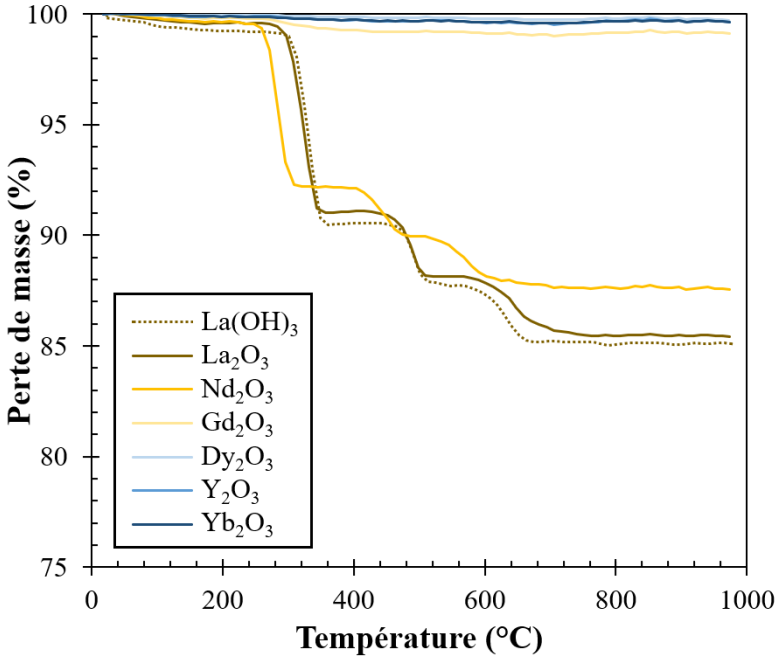


Figure V.4 : Courbes de décomposition thermique par ATG (5 °C.min^{-1}) des oxydes de REE. La courbe de décomposition du composé $La(OH)_3$ est présentée (en pointillé) à titre de comparaison.

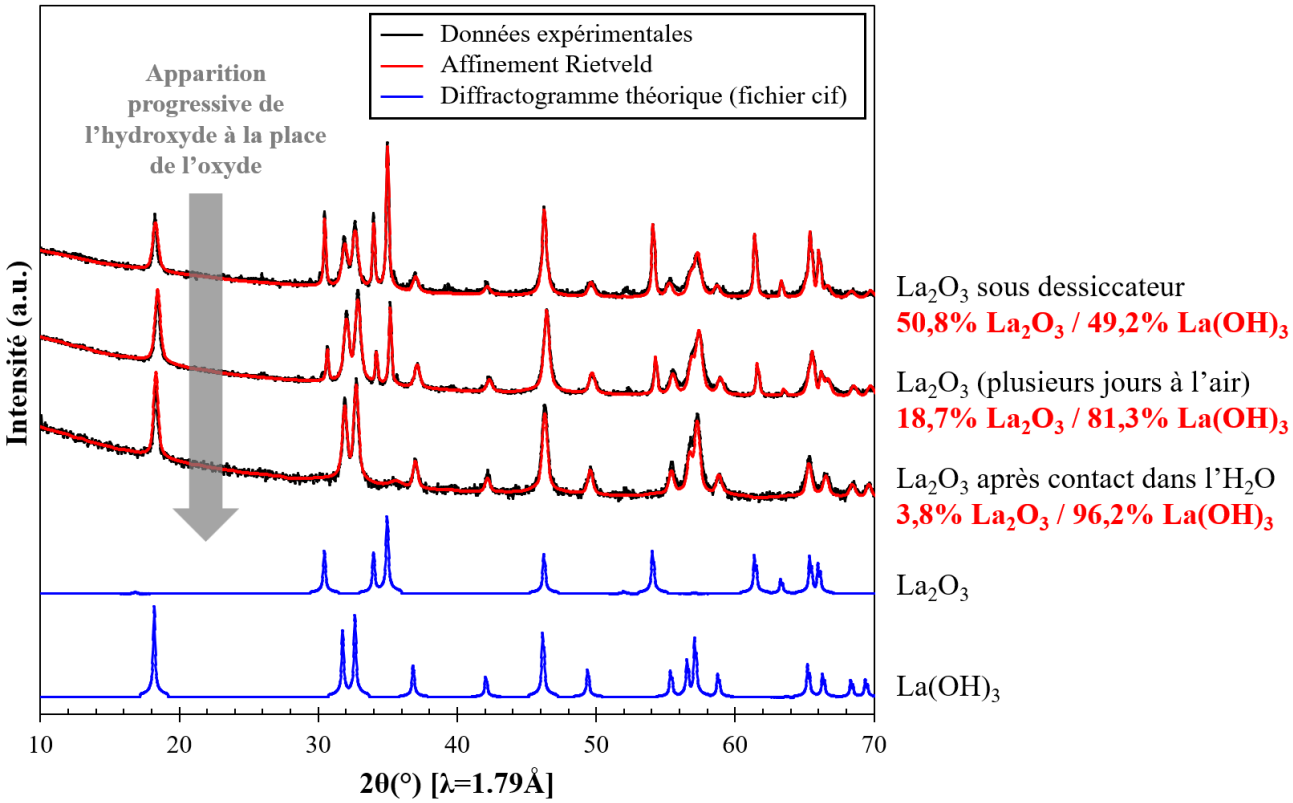


Figure V.5 : Diffractogrammes de La_2O_3 après 24 h sous dessiccateur, après plusieurs jours à l'air et après contact avec l'H_2O. Comparaison avec les signaux théoriques des structures La_2O_3 et $La(OH)_3$ (ICSD 24693 et 200090) et analyse semi-quantitative par affinement Rietveld.

V.3.3. Résultats de dissolution des REXs

V.3.3.1. Résultats dans l'H_2O

Les résultats de dissolution des REXs varient en fonction des solvants. Dans le cas de l'H_2O, les sels de chlorure se dissocient parfaitement et les REEs sont solubilisés à 100%, peu importe leur nature (*Figure V.6*). À l'inverse, aucune autre REX n'est soluble dans l'H_2O sous l'action du chauffage micro-ondes à 70°C.

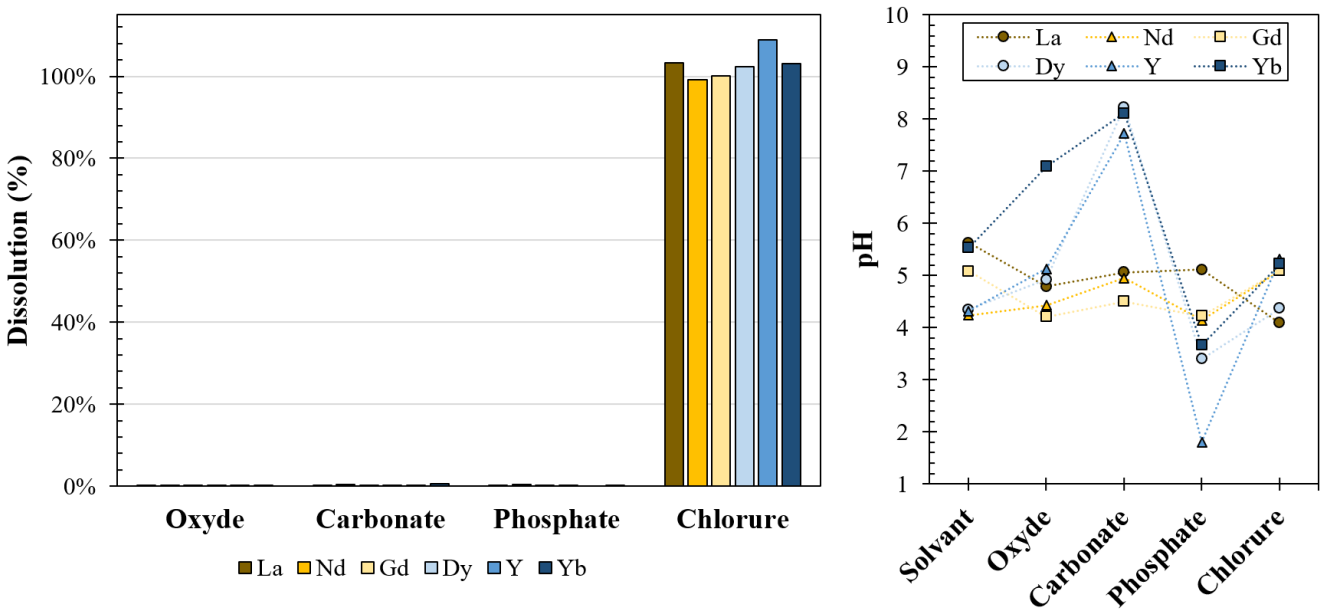


Figure V.6 : Résultats de la dissolution des REXs dans l'H_2O sous micro-ondes (15 min, 70°C, [REE] = 0,1 mol/L) et pH des lixiviats associés.

Le pH des lixiviats reste dans l'ensemble proche de la valeur de l'eau milliQ (entre 4 et 6). Néanmoins, au contact de certaines phases le pH est impacté positivement ou négativement malgré le fait qu'aucune dissolution n'ait lieu, comme c'est le cas avec YPO_4 par exemple. Cela peut s'expliquer par la présence d'impuretés liées au procédé de synthèse, comme de l'acide phosphorique dans le cas de YPO_4. Par contre, le fait qu'aucune variation du pH ne soit observée lors de la dissolution des chlorures montre que les protons H^+ ne prennent pas part à la réaction.

Par la suite, ces résultats sont discutés au regard de la stabilité thermodynamique des phases en présence. Dans l'H_2O pure (sans présence d'ion), la stabilité d'un solide dépend essentiellement de sa nature (type et force des liaisons chimiques, cristallinité), puisque les conditions de température, de pression ou de concentration ne varient pas ici. La produit de solubilité (K_{sp}) est la constante qui caractérise l'équilibre de dissolution d'un solide dans l'H_2O à une température et force ionique donnée. Ces équilibres sont définis, pour les phases en présence, par les Équations (V.2)-(V.5) :

$$(REE)_2O_3(s) + 6H^+ \leftrightharpoons 2(REE)^{3+} + 3H_2O \quad \text{(V.2)}$$

$$(REE)_2(CO_3)_3(s) + 3H^+ \leftrightharpoons 2(REE)^{3+} + 3HCO_3^- \quad \text{(V.3)}$$

$$(REE)PO_4(s) + H^+ \leftrightharpoons (REE)^{3+} + HPO_4^{2-} \quad \text{(V.4)}$$

$$(REE)Cl_3(s) \leftrightharpoons (REE)^{3+} + 3Cl^- \quad \text{(V.5)}$$

Avec :
(REE) = La, Nd, Gd, Dy, Y ou Yb

Et pour une réaction générale :

$$A_mB_n(s) \leftrightharpoons mA^{p+} + nB^{q-} \quad \text{(V.6)}$$

Le K_{sp} associé à cette réaction peut s'exprimer ainsi :

$$K_{sp} = [A^{p+}]^m + [B^{q-}]^n \quad \text{(V.7)}$$

Et :

$$pK_{sp} = -logK_{sp} \quad \text{(V.8)}$$

Plus le pK_{sp} est petit (donc K_{sp} est grand), plus les produits de dissolution sont favorisés à l'équilibre et donc plus le solide initial est soluble. Si les valeurs de pK_{sp} (25°C) pour les carbonates, phosphates ou chlorures sont cohérentes avec les résultats obtenus, celles des oxydes de REEs sont fortement négatives, indiquant une très grande solubilité dans l'eau, qui n'est pas observée expérimentalement (*Tableau V.3*).

Tableau V.3 : Rayon ionique des ions REE^{3+} et produits de solubilité des REXs dans l'eau à 25°C. Origine des données : [a] (Shannon, 1976), [b] (Spahiu & Bruno, 1995), [c] (Mioduski et al., 2008, 2009a, 2009b).

REE	**Rayon ionique (pm)** [a] *(3^+/coordination : 6)*	**pK_{sp} Oxyde**[b] *$(REE)_2O_3$*	**pK_{sp} Hydroxyde**[b] $(REE)(OH)_3$	**pK_{sp} Carbonate**[b] *$(REE)_2(CO_3)_3$*	**pK_{sp} Phosphate**[b] *$(REE)PO_4$*	**pK_{sp} Chlorure**[c] *$(REE)Cl_3$*
La	103,2	-66,2	21,7	35,3	24,7	-3,5
Nd	98,3	-58,6	23,9	34,7	24,5	-3,6
Gd	93,8	-53,8	26,4	34,7	24,3	-3,4
Dy	91,2	-47,0	26,1	34,0	24,3	-3,5
Y	90,0	46,4	24,5	32,8	24,2	-3,6
Yb	86,8	-47,8	27,3	33,3	24,1	-3,6

Cependant, la comparaison des pK_{sp} n'est pas si simple. En effet, le calcul de la solubilité (quantité maximale de solide dissout) fait intervenir, selon le type de réaction de dissolution, la température, le pH, la stœchiométrie, mais surtout l'ensemble des autres

réactions chimiques associées en fonction des espèces en présence (nature, concentration). Ces calculs nécessitent des logiciels de modélisation géochimique, comme Phreeqc, dans lesquels on retrouve des bases de données, ici llnl (Lawrence Livermore National Laboratory), contenant les valeurs de K_{sp}.
Afin de se rapprocher au plus près des conditions expérimentales et de prendre en compte ces effets, la dissolution de 0,1 mol/L d'oxyde (et d'hydroxyde à titre indicatif), de carbonate, de phosphate et de chlorure de La dans l'H_2O à 70°C a été modélisée avec le logiciel Phreeqc (*Figure V.7*).

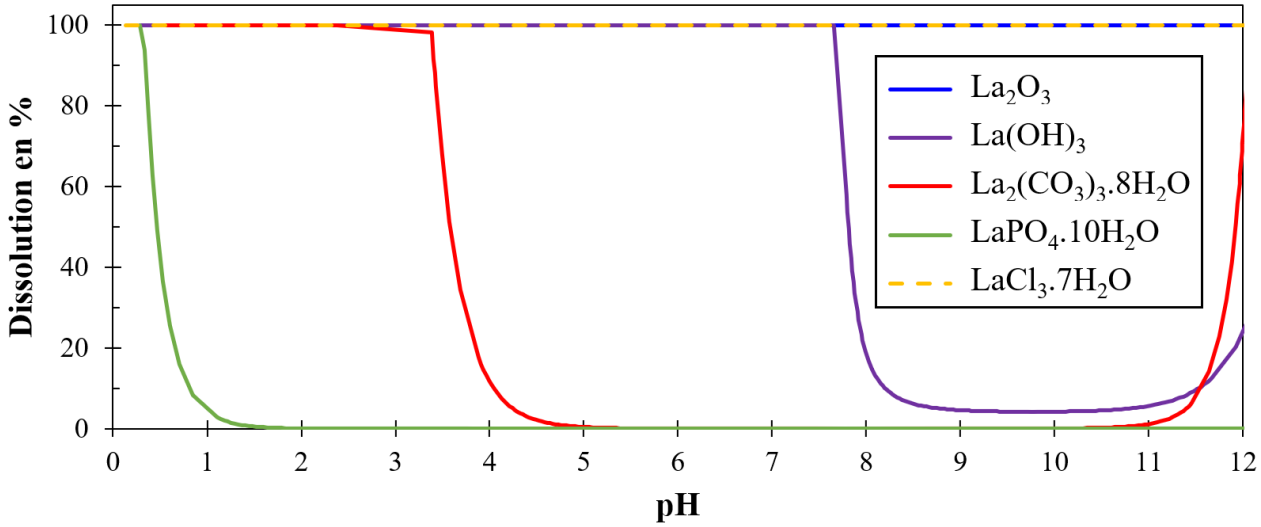


Figure V.7 : Modélisations de la dissolution des phases La_2O_3, $La(OH)_3$, $La_2(CO_3)_3.8H_2O$, $LaPO_4.10H_2O$ et $LaCl_3.7H_2O$, dans l'H_2O à 70°C en fonction du pH (contrôlé par NaOH et HCl), réalisées avec le logiciel Phreeqc (base de données llnl). Chaque composé fait l'objet d'un calcul différent.

Ces simulations montrent bien la dépendance au pH dans la dissolution de certaines phases (carbonate, phosphate, hydroxyde), liée à la présence de réactions acido-basiques associées aux phases en présence. Aux pH mesurés expérimentalement dans les lixiviats les calculs de solubilité avec Phreeqc à 70°C montrent bien l'absence de dissolution pour le carbonate ou phosphate de La et la dissolution complète du chlorure de La, en cohérence avec les résultats obtenus (*Figure V.6*). Cette dernière ne semble pas dépendre du pH, en cohérence avec l'Équation (V.5). Les solutés REE^{3+} et Cl^- sont simplement stabilisés par interaction ion-dipôle avec l'H_2O.
Néanmoins, sur toute la gamme de pH, à 70°C, le La_2O_3 est totalement dissout dans l'H_2O, et le $La(OH)_3$ est soluble au pH mesuré dans le lixiviat (≈ 5), contrairement aux résultats expérimentaux.
Cependant, ces simulations restent indicatives, car elles sont purement thermodynamiques et ne prennent pas en compte des aspects cinétiques qui pourraient potentiellement expliquer les différences observées. À titre d'exemple, Moniruzzaman et al. (2020) ont montré que l'équilibre de dissolution des phases La_2O_3 et $La(OH)_3$ était atteint au bout de 8 semaines. De plus, il est à noter que ces simulations sont soumises à

certaines limites théoriques ou liées à la base de données utilisée : correspondance des phases en présence (taux d'hydratation, cristallinité), enthalpies de formation de ces phases manquantes, précision et origine des valeurs de K_{sp}, modèle de correction lié à la force ionique, etc.

Si aucune dissolution des REXs, à part les sels de chlorure, n'est observée dans l'H_2O, les simulations avec Phreeqc indiquent que la diminution du pH (<4) devrait conduire, à l'équilibre, à une dissolution des phases carbonates, voire des phosphates si le pH est très bas (<1). Les résultats concernant les oxydes restent compliqués à prévoir notamment dû à leur transformation en hydroxyde pour certains REEs.

V.3.3.2. Résultats dans la solution LA 1M

Dans le cas de Sol LA 1M (*Figure V.8*) les sels de chlorure sont, comme dans l'H_2O pure, parfaitement solubilisés, mais une dissolution partielle apparait concernant les phases d'oxydes et de carbonates. Aucun phosphate n'est cependant solubilisé.

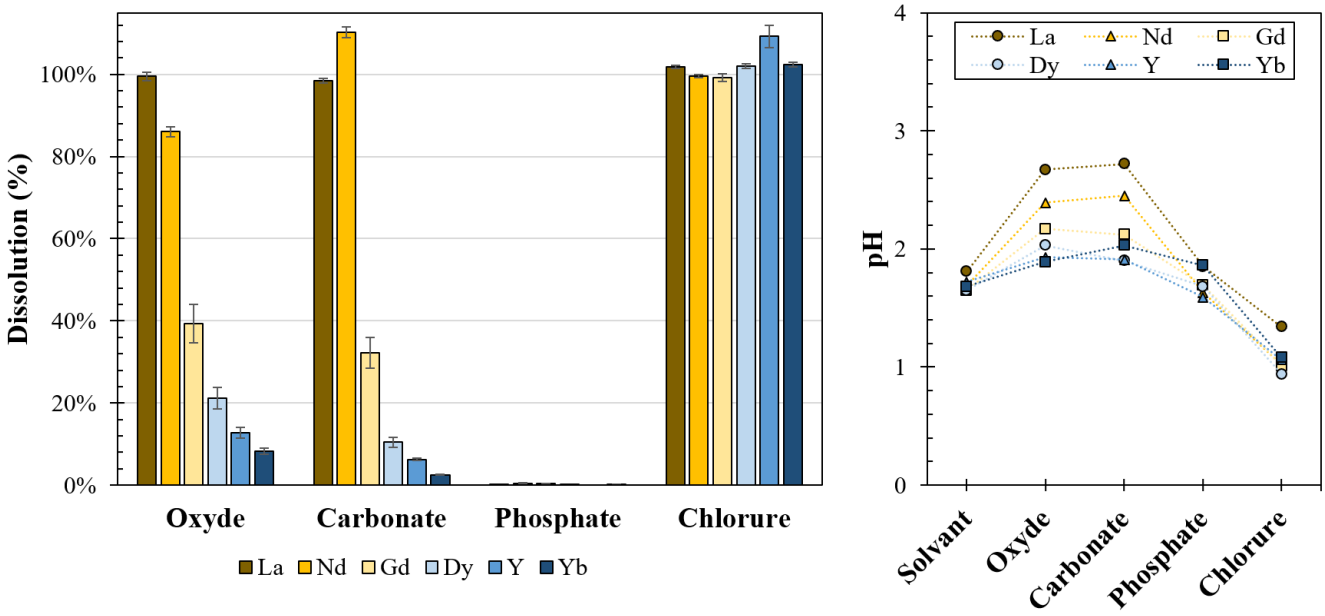


Figure V.8 : Résultats de la dissolution des REXs dans Sol LA 1M sous micro-ondes (15 min, 70°C, [REE] = 0,1 mol/L) et pH des lixiviats associés.

Dans ce cas, l'action de l'eau (hydrolyse) n'est plus la seule cause pouvant expliquer la dissolution ou non d'une phase solide. En l'absence de réaction d'oxydo-réduction, les autres principaux mécanismes sont liés à l'action du proton H^+ (acidolyse), à travers la valeur du pH, et éventuellement l'action des ligands pouvant favoriser la dissolution par des réactions de complexation (complexolyse).

Le couple « acide lactique/lactate » ou « lactH/lact⁻ » ($C_3H_6O_3/C_3H_5O_3^-$) est défini par l'équilibre acido-basique :

$$lactH \leftrightharpoons lact^- + H^+ \quad \text{(V.9)}$$

C'est un acide faible (pK_a = 3,9) et sa forme protonée (lactH) est largement majoritaire pour un pH < 3. Les réactions de complexation de l'acide lactique avec les REEs à pH acide s'écrivent alors sous la forme :

$$(REE)^{3+} + nlactH \leftrightharpoons [(REE)lact_n]^{(3-n)+} + nH^+ \quad \text{(V.10)}$$

Avec :
n = 1, 2 ou 3 et un équilibre décrit par les constantes de complexation respectives β_n.

La formation de ces complexes, s'ils sont favorables, consomme les ions REE^{3+} en solution, entraînant un décalage de l'équilibre des réactions (Équation ((V.2-(V.5)), favorisant la dissolution de davantage de solide (Lallemand et al., 2022).

Comme prévu par les simulations, le pH joue bien un rôle important dans la dissolution des REXs. En effet, dans le cas des oxydes et des carbonates, plus les REXs sont dissoutes et solubilisées par le solvant, plus le pH du lixiviat augmente par rapport au pH initial de la solution acide (1,70 ± 0,06). Cela indique que les réactions de dissolution et éventuellement de complexation, impliquent au total une consommation de protons H^+. Le pH de la solution initiale n'est cependant pas assez bas (>1) pour fragiliser les liaisons très stables des phosphates de REEs, comme attendu d'après la simulation précédente (*Figure V.7*). En effet, aucune variation du pH n'a eu lieu lors de la mise en contact des phosphates de REEs avec Sol LA 1M, n'indiquant aucune réaction d'acidolyse. À l'inverse, une diminution du pH (1,08 ± 0,14) est observée lors de la dissolution totale des chlorures dans Sol LA 1M. Nous avons vu précédemment que celle-ci ne dépendait pas du pH. Par contre, la réaction de complexation des ions REE^{3+} entraîne une libération de protons H^+ (Équation (V.10)) et donc une diminution du pH. Cela prouve que dans ces conditions, des complexes se forment en solution et qu'il faut intégrer cet aspect dans la compréhension du système.
Les oxydes et carbonates de REEs présentent un schéma de dissolution similaire qui semble être dicté essentiellement par la nature des REEs. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre en se basant sur les produits de solubilité des REXs (*Tableau V.3*), la solubilité décroit lorsque le rayon ionique des REEs diminue. De plus, les simulations de dissolution des carbonates dans l'H_2O à 70°C avec Phreeqc montrent qu'aux pH des expérimentations (entre 1,9 et 2,7) ces phases sont totalement solubles, quel que soit l'élément considéré (*Figure V.9*). De manière plus générale, une plus faible solubilité des LREEs par rapport aux HREEs est même observée pour des pH allant de 3 à 12.
Une hypothèse pour expliquer cette variation de solubilité des oxydes et carbonates selon la nature de la REE dans ces conditions expérimentales pourrait donc se trouver dans le rôle de l'acide lactique en tant que ligand, comme décrit par Lallemand et al. (2023; 2022).

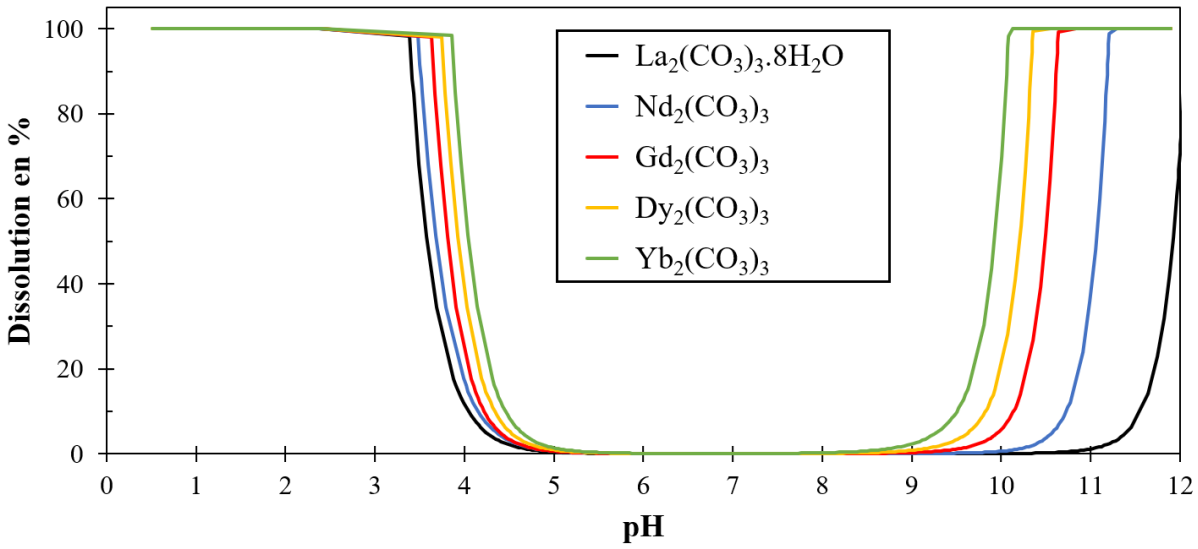


Figure V.9 : Modélisations de la dissolution des carbonates de REE (La, Nd, Gd, Dy, Yb) dans l'H_2O à 70°C en fonction du pH, réalisées avec le logiciel Phreeqc (base de données llnl, composé $Y_2(CO_3)_3$ non présent). Chaque composé fait l'objet d'un calcul différent.

L'évolution des valeurs de constante de complexation β_n (25°C) de l'acide lactique avec les REEs indique une stabilité plutôt accrue pour les complexes de HREEs par rapport aux LREEs (*Figure V.10*).

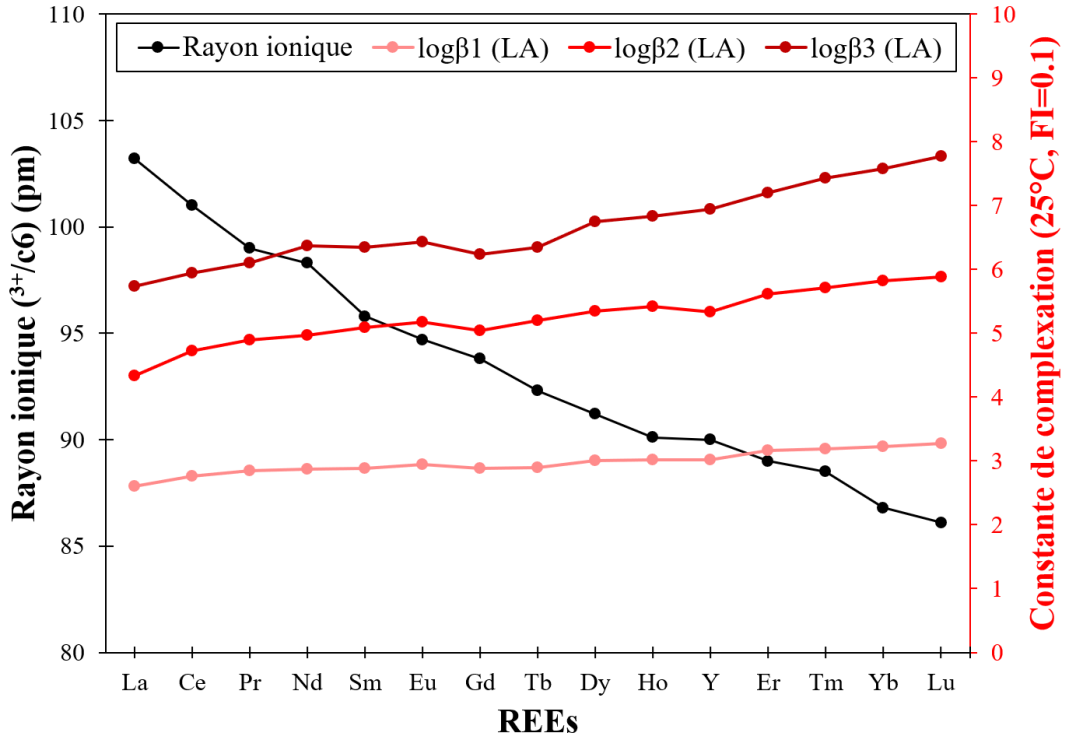


Figure V.10 : Évolution du rayon ionique des REEs (Shannon, 1976) et des constantes de complexation ($\log\beta_n$) avec l'acide lactique (LA) associées (Martell & Smith, 1977). La lettre n correspond au nombre de ligands dans le complexe.

Cela devrait donc se traduire par une dissolution accrue des REXs de HREEs par rapport aux LREEs. C'est pourtant l'inverse qui est observé.
Cependant, il est possible d'envisager qu'à ce pH, les phases d'oxydes et de carbonates soient totalement solubilisées par acidolyse, comme le suggère la *Figure V.9*, mais que la diminution finale de la concentration des REEs en solution, lorsque le rayon ionique diminue, provienne d'un phénomène de précipitation des complexes REE-lactate(s). Par contre, seule la précipitation des complexes tri-lactates non chargés (n = 3) peut intervenir, car les complexes chargés (n = 1 ou 2) seront facilement stabilisés en solution par la nature dipolaire de la molécule d'H_2O. La précipitation serait alors davantage favorisée (à constante de précipitation égale) dans le cas des HREEs, si ceux-ci forment davantage de complexes tri-lactates que les LREEs dans les conditions considérées.

Des calculs de spéciation des ions REE^{3+} en présence du ligand lactate, ont été effectués avec le logiciel Spana, dans les conditions de concentration des expériences de dissolution des REXs (1 mol/L de ligands lactates et 0,1 mol/L d'ions REE^{3+}). Il apparait d'abord qu'aux pH mesurés dans les lixiviats (entre 1 et 3), les REEs ne sont pas entièrement sous la forme de complexe tri-lactates (de 0% à 83%) (*Figure V.11*). De plus, il y a bien un décalage entre LREEs (La^{3+}) et HREEs (Yb^{3+}), ces derniers étant davantage sous forme de complexes tri-lactates à pH similaire (83% contre 65% à pH = 3 et 32% contre 10% à pH = 2).

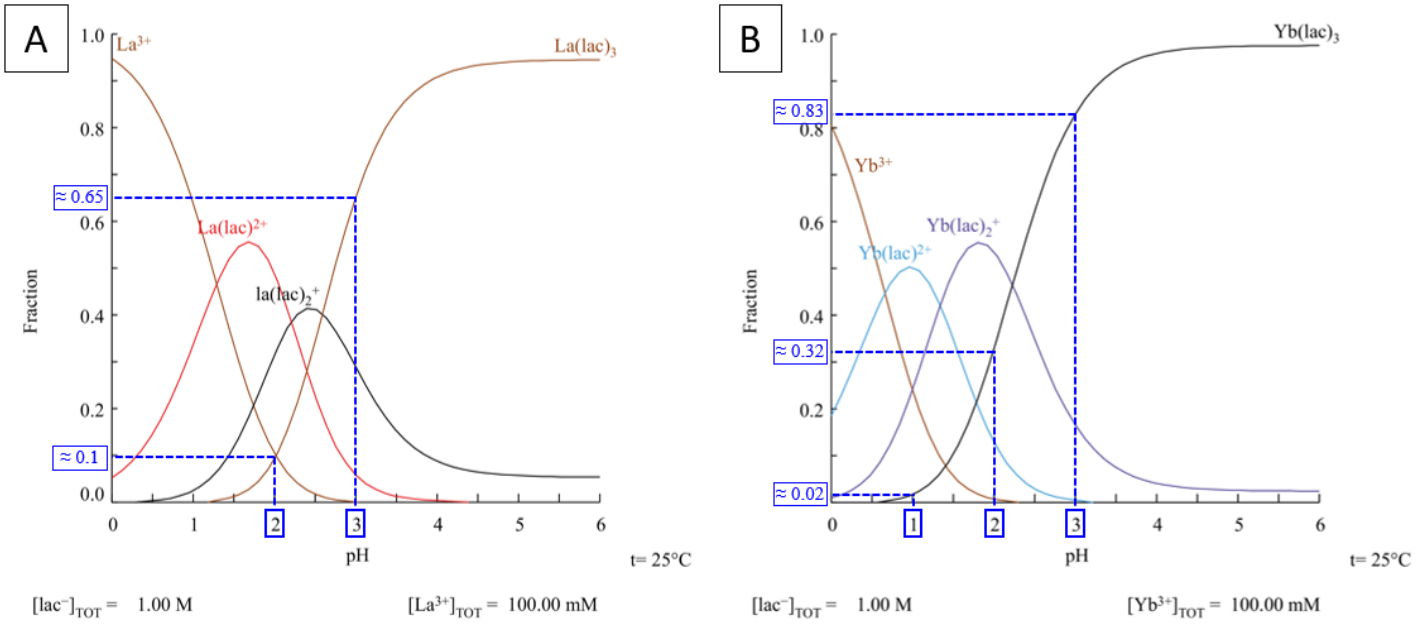


Figure V.11 : Diagrammes de spéciation (A) du La^{3+} et (B) du Yb^{3+} en présence du ligand lactate. Calculs effectués avec le logiciel Spana, à 25°C sans prise en compte de la force ionique et dans les conditions de concentration des expériences de dissolution des REXs.

Ces informations permettent de mieux comprendre les résultats de dissolution des REXs dans la Sol LA 1M (*Figure V.8*).

Dans le cas des oxydes, carbonates et chlorures, les solides sont à priori entièrement dissouts et les REEs complexent plus ou moins avec le ligand lactate.

- Les lixiviats des phases de chlorures présentent un pH très acide, autour de 1, et les REEs en solution sont présents dans un mélange d'ions REE^{3+}, $[(REE)lact]^{2+}$ et $[(REE)lact_2]^{+}$. Tous ces ions sont solubles dans l'H_2O donc la dissolution observée est de 100%, ce qui est cohérent avec nos résultats.

- Les lixiviats des phases d'oxyde et de carbonate présentes des pH entre 1,9 et 2,7. Dans cette gamme, les REEs se présentent en partie sous forme de complexes neutres $[(REE)lact_3]$. Plus le rayon ionique des REEs diminue, plus la proportion de complexes tri-lactates augmente (à pH équivalent). La diminution observée de la dissolution pourrait donc correspondre à la précipitation de ces complexes au-delà d'une certaine concentration.

- Par ailleurs, la faible proportion de complexes tri-lactates avec les LREEs explique également que le pH se stabilise à plus haute valeur dans le lixiviat. En effet, les réactions de complexation mono- ou bi-lactate(s) génèrent moins de protons H^+ que la formation de complexes tri-lactates (Équation (V.10)).

Néanmoins, comme pour les simulations avec Phreeqc, ces calculs de spéciation comportent des limites et doivent être utilisés seulement comme une tendance générale pour expliquer les résultats. En effet, les calculs ont été réalisés à 25°C (en accord avec les constantes de complexation) avec une force ionique nulle. De plus, la présence des contre-ions issus de la dissolution peut influencer les équilibres de réaction de complexation, en raison de la valeur de la force ionique ou de diverses réactions chimiques (Annexe P).

Dans la littérature, des phénomènes de précipitation ou de cristallisation de lactates de REEs ont déjà été observés suite à la dissolution de chlorures, nitrates, oxydes ou encore carbonates de REEs, en présence d'ammonium lactate ou d'acide lactique (Gashigullin et al., 2023; Golikova et al., 2023; Gouveia & de Carvalho, 1966; Powell & Farrell, 1962; Yapryntsev et al., 2021). La solubilité des complexes tri-lactates de REEs hydratés dans l'eau à 20°C et 60°C a été mesurée 8 jours après leur synthèse par Powell & Farrell (1962) et Gouveia & de Carvalho (1966)(*Tableau V.4*).
Ces données sont comparées avec les solubilités calculées lors des expériences dont les résultats sont représentés sur la *Figure V.8*. Ces valeurs sont obtenues après transformation des concentrations massiques en REE dans le lixiviat, données par l'ICP, en concentration molaire. Puis, en faisant l'hypothèse que 50% des REEs en solution sont sous la forme de complexe tri-lactates hydratés ($REE(lact)_3.3H_2O$) (en cohérence avec la *Figure V.11*), il est possible d'extrapoler une masse de complexes solubilisés dans 100 g de lixiviat (masse volumique du lixiviat ≈ 1 g/mL).

Tableau V.4 : Solubilité des complexes tri-lactates de REE hydratés (en g/100 gH_2O), après 8 jours de repos à 20 et 60°C, comparés aux données expérimentales obtenues dans les lixiviats (pH = 1,9-2,7) juste après dissolution par micro-onde des phases oxydes et carbonates. [a](Gouveia & de Carvalho, 1966), [b](Powell & Farrell, 1962).

Solubilité des complexes REE(lact)$_3$.3H_2O (g/100g H_2O)	**La**	**Nd**	**Gd**	**Dy**	**Y**	**Yb**
20°C dans l'eau	4,81 [a]	2,39 [a]	0,41 [b]	0,17 [b]	0,13 [b]	0,07 [b]
60°C dans l'eau	7,63 [a]	3,15 [a]	0,75 [b]	0,36 [b]	0,27 [b]	0,15 [b]
Phases oxydes, pH acide	>2,1	>1,8	0,9	0,5	0,3	0,2
Phases carbonates, pH acide	>2,0	>2,2	0,7	0,2	0,1	0,0

Les valeurs de solubilité obtenues expérimentalement sont du même ordre de grandeur et montrent les mêmes tendances que celles obtenues dans la littérature, notamment à 60°C. Ici, l'hypothèse de 50% de complexes tri-lactates quelle que soit la nature des REEs, est utilisée pour considérer la présence de complexes mono- et bi-lactate(s) à ces pH acides, mais reste indicative. Comme vu plus haut, la proportion de complexes tri-lactates varie en fonction de la nature des REEs et du pH des lixiviats. Pour La et Nd, au vu des taux de dissolution proches de 100%, on peut s'attendre à ce que le système ne soit pas saturé en complexes tri-lactates (d'où le symbole « > » dans le tableau).

À basse température, la complexation des REEs avec les ligands lactates sont plus forts (Tian et al., 2010) et la solubilité des complexes tri-lactates est plus faible, comme le montre les valeurs à 60°C à 20°C dans le *Tableau V.4*.

Ainsi, l'hypothèse de la précipitation des complexes de REEs a pu être confirmée lors du refroidissement (de 70°C à température ambiante) et du vieillissement des lixiviats. Notamment, après 7 mois de stockage à température ambiante, une croissance de monocristaux a été observée dans certains lixiviats provenant notamment de dissolution de La_2O_3 et $La_2(CO_3)_3$ dans Sol LA 1M (*Figure V.12*).
L'analyse ponctuelle par µXRF montre bien la forte présence de La dans le précipité et le diffractogramme obtenu par DRX correspond, après affinement Rietveld et correction de l'orientation préférentielle, à l'une des structures proposée par Gashigullin et al. (2023), à savoir : $La(H_2O)_2(lact)_3$.

Des précipités blancs, moins structurés, ont également été observés dans les lixiviats à base de Sol LA 1M en présence d'oxyde, carbonate ou chlorure de Gd, Dy, Y et Yb. Des analyses µXRF sur les précipités en présence de Gd_2O_3 et $Gd_2(CO_3)_3$ ont bien révélé la présence de Gd dans des proportions similaires (Annexe Q).

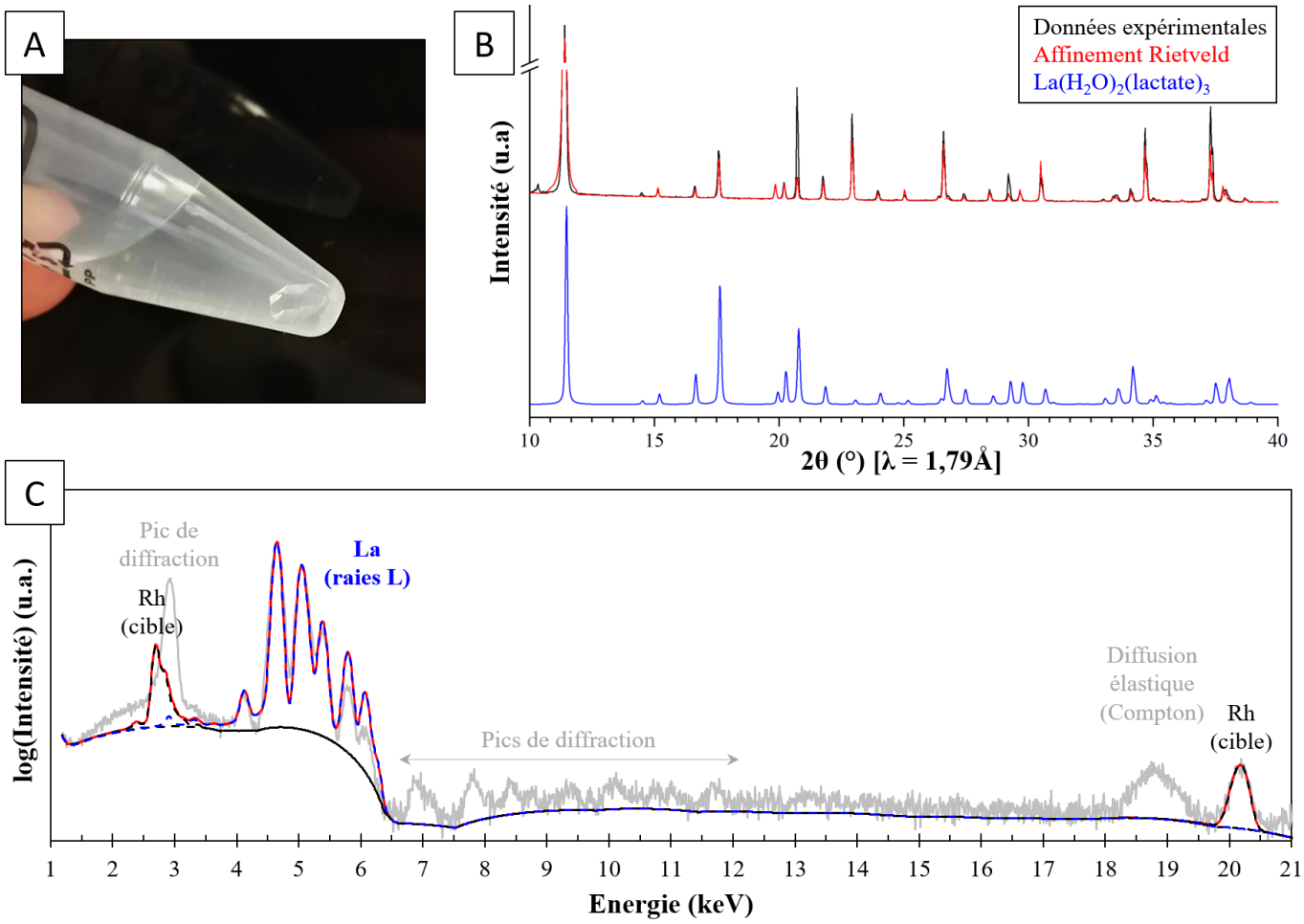


Figure V.12 : (A) Photographie du monocristal en croissance après vieillissement (7 mois, température ambiante) du lixiviat de sol LA 1M + La_2O_3.(B) Analyse DRX du monocristal et comparaison (par affinement Rietveld) avec le diffractogramme théorique de la structure $La(H_2O)_2(lact)_3$, décrit par Gashigullin et al. (2023). *(C) Spectre µXRF du monocristal (gris clair), fit (rouge) et déconvolution des raies d'émission du La et du Rh (cible) (30 kV, 100 µm, 1 mA, 150 s, cible Rh).*

Le solvant Sol LA 1M n'a pas permis la dissolution des phases phosphate, mais a conduit à celle des phases oxydes, carbonates et chlorure, ainsi que la formation de complexes de REE mono-, bi- et tri-lactate(s) en solution. La proportion des complexes tri-lactates varie en fonction du pH des lixiviats et de la nature des REEs. Plus le rayon ionique des REEs est petit (HREEs), et plus le pH est élevé, plus le complexe tri-lactates neutre est favorisé. De plus, la solubilité de ces derniers varie également en fonction de la nature des REEs. Plus le rayon ionique des REEs est petit (HREEs), plus la solubilité de ces complexes diminue, menant en partie à leur précipitation et donc à la diminution de la quantité de REEs en solution. Cet effet n'est pas visible dans le cas de la dissolution des phases chlorures ou le pH très acide des lixiviats favorise la présence des complexes chargés solubles.

V.3.3.3. Résultats dans le DES LA

Dans le cas du DES LA (*Figure V.13*), comme précédemment les phases phosphatées ne sont pas solubles (sauf l'Y à hauteur de 2%), et on observe une dissolution partielle des autres phases. Néanmoins, le comportement de dissolution des REEs dans le DES LA est comparable à celui observé avec Sol LA 1M pour les phases de La et Nd, bien que les carbonates soient moins solubles dans le DES LA. Par contre, des changements importants apparaissent à partir du Gd et pour les HREEs. En effet, les oxydes et carbonates de Gd, Dy, Y, et Yb ne sont pas solubles dans le DES LA et le taux de dissolution des sels de chlorures décroit avec le rayon ionique des REEs, à partir du Dy.

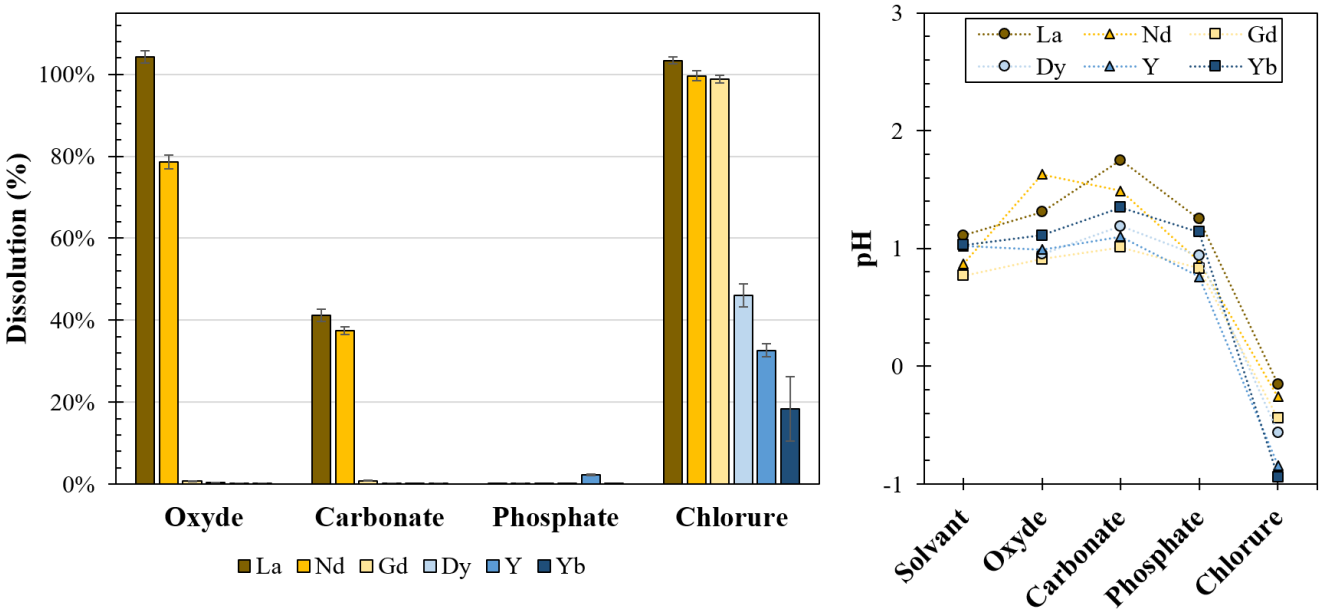


Figure V.13 : Résultats de la dissolution des REXs dans le DES LA sous micro-ondes (15 min, 70°C, [REE] = 0,1 mol/L) et pH des lixiviats associés.

Cette absence de solubilité des oxydes de HREEs a déjà été observée dans la littérature pour le Tb, Dy et l'Yb, concernant des DESs de type ChCl:LA (Söldner & König, 2020; Yan et al., 2021). Ces deux publications rapportent également une très faible proportion, voire une absence d'ion en solution pour la phase La_2O_3 dans le cas d'un DES ChCl:LA (ratio 1:2) après 24 h de dissolution à 50 et 80°C. Ceci rejoint les observations faites avec la phase $La(OH)_3$ après 21 h sous micro-ondes (*Figure V.3* A). La différence de solubilité en fonction du rayon ionique des REEs pour les sels de chlorure dans le DES LA rejoint également les observations faites par Amphlett et al. (2022) dans le cas d'un DES ChCl:LA (ratio 1:1) formulé en boîte à gants (chlorure de Nd et Eu soluble, chlorure de Dy, Er et Yb peu voire pas soluble).

Dans tous les cas, ces comparaisons sont à nuancer puisque les ratios molaires ainsi que la quantité d'H_2O dans les DESs ne correspondent pas exactement au mélange étudié ici.

L'évolution des pHs des lixiviats présente les mêmes tendances constatées avec Sol LA 1M, à la différence que le pH du solvant initial est plus faible (0,96 ± 0,14). La diminution du pH lors de la dissolution des phases chlorures conduits à des mesures négatives. Ces artefacts de mesures, dus à la calibration du pH-mètre non adaptée (point bas à pH = 2) et/ou à la forte viscosité du milieu, témoignent néanmoins d'une acidification du milieu. Les mesures de pH dans le DES LA doivent donc être prises avec précaution.

Dans le DES LA les mécanismes réactionnels à l'œuvre sont encore peu connus. En effet, plusieurs paramètres diffèrent par rapport au solvant Sol LA 1M : la forte présence du chlorure de choline (HBA) (≈ 46 wt%), la forte concentration en LA (>5 mol/L), la faible présence d'H_2O (≈ 12 wt%), le pH plus acide et la viscosité importante du mélange. D'après Pateli et al. (2020c), les principaux mécanismes de dissolution intervenant avec les DESs à base d'acide organique sont l'action du pH (activation du proton) et la réaction de complexation de surface par le HBD, suivi d'un échange de ligand par l'ion Cl^- (améliorant ainsi la capacité de dissolution du solvant par rapport aux solutions aqueuses).

Néanmoins, à première vue, les résultats semblent indiquer que la dissolution des REXs dans le DES LA implique les mêmes mécanismes qu'avec Sol LA 1M, à la différence d'une plus grande précipitation des complexes tri-lactates de REEs dans le solvant (particulièrement pour les REEs avec un rayon ionique ≤ 93,8 pm = r(Gd)).

D'ailleurs, les phénomènes de croissance de cristaux ont également été observés dans le DES LA en présence des phases La_2O_3, $La_2(CO_3)_3$, ainsi qu'avec les chlorures de Gd, Dy et Y après quelques jours à température ambiante. Des précipités blancs, ont aussi été observés dans les lixiviats à base de DES LA en présence d'oxyde et carbonate de Nd, et de $YbCl_3$. Ce phénomène de précipitation du complexe métal-HBD est également décrit par Pateli et al. (2020c) dans de rares cas.
Ici aussi, les analyses DRX réalisés sur les cristaux présents dans les lixiviats du DES LA en présence des phases La_2O_3 et YCl_3 montrent une très bonne correspondance avec les structures proposées par Gashigullin et al. (2023) : $Ln(H_2O)_2(lact)_3$ (*Figure V.14*). Néanmoins, deux pics restent non identifiés sur le diffractogramme des cristaux provenant de la dissolution de YCl_3, pouvant peut-être indiquer la présence d'une autre espèce ayant coprécipité avec le complexe, ou un complexe légèrement différent.

Une hypothèse qui pourrait expliquer l'origine de cette précipitation amplifiée serait l'effet de l'augmentation de la concentration en ligand favorisant la formation du complexe tri-lactates, sujets aux phénomènes de précipitation.

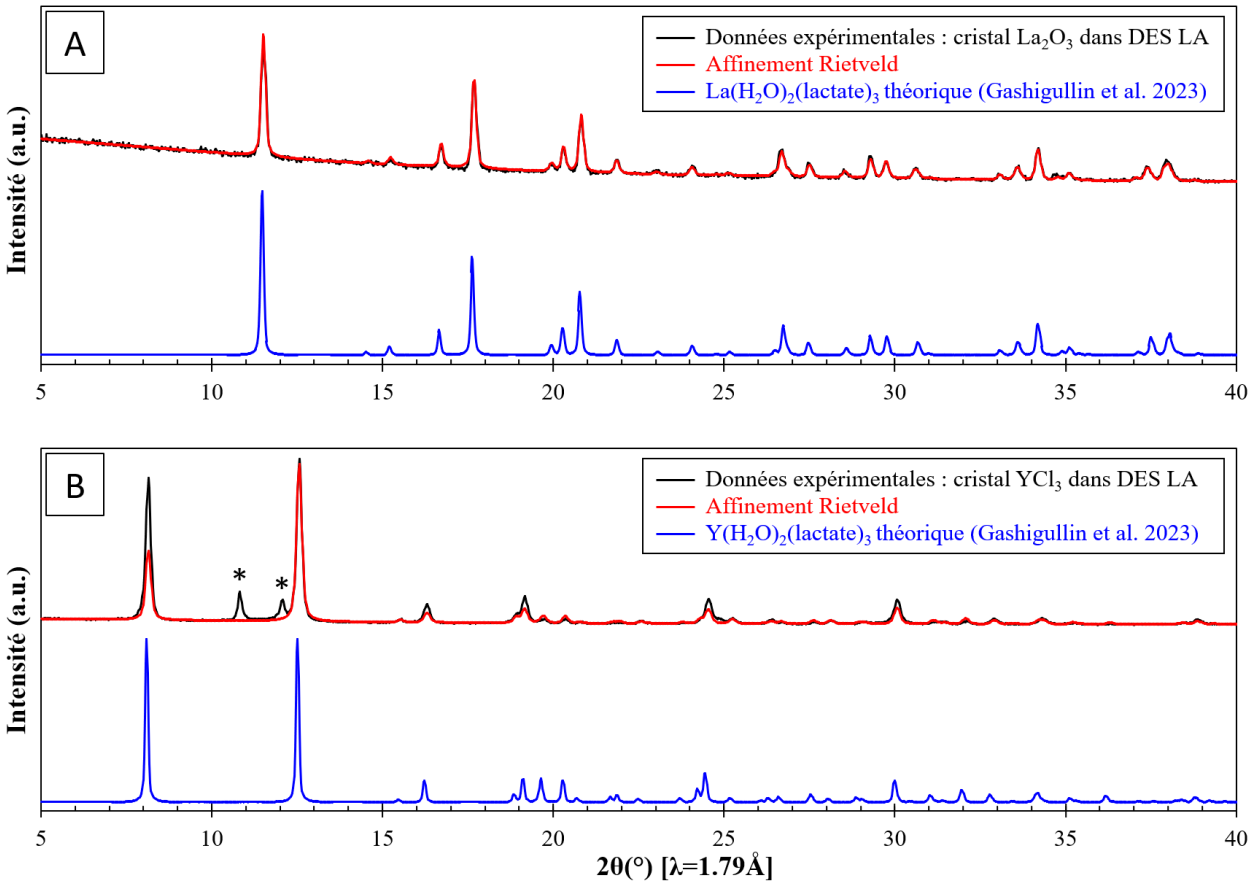


*Figure V.14 : Analyses DRX des cristaux obtenus après refroidissement à température ambiante du lixiviat (A) issu de la dissolution de La_2O_3 dans le DES LA et (B) issu de la dissolution de YCl_3 dans le DES LA. Des ajustements des données ont été effectués par affinement Rietveld avec les diffractogrammes théoriques des structures de type $Ln(H_2O)_2(lact)_3$, décrites par Gashigullin et al. (2023). * pic non correspondant.*

Afin de tester cette hypothèse, des calculs de spéciation des ions REE^{3+} en présence de ligands lactates ont été effectués, comme précédemment (*Figure V.15*).
Ici, l'idée est de comparer les diagrammes de spéciation lorsque la concentration en ligand augmente de 1 mol/L (Sol LA 1M) à 5,6 mol/L (correspondant à la concentration de LA dans le DES LA). Un décalage important de la proportion des complexes tri-lactates de La est bien observé avec l'augmentation de la concentration de ligand lactate, à pH équivalent (10% à 59% à pH = 2 et 65% 94% à pH = 3). Cet effet, également présent avec les autres REEs, pourrait expliquer la diminution observée des REEs dissouts dans les lixiviats par l'augmentation de la proportion des complexes tri-lactates peu solubles.

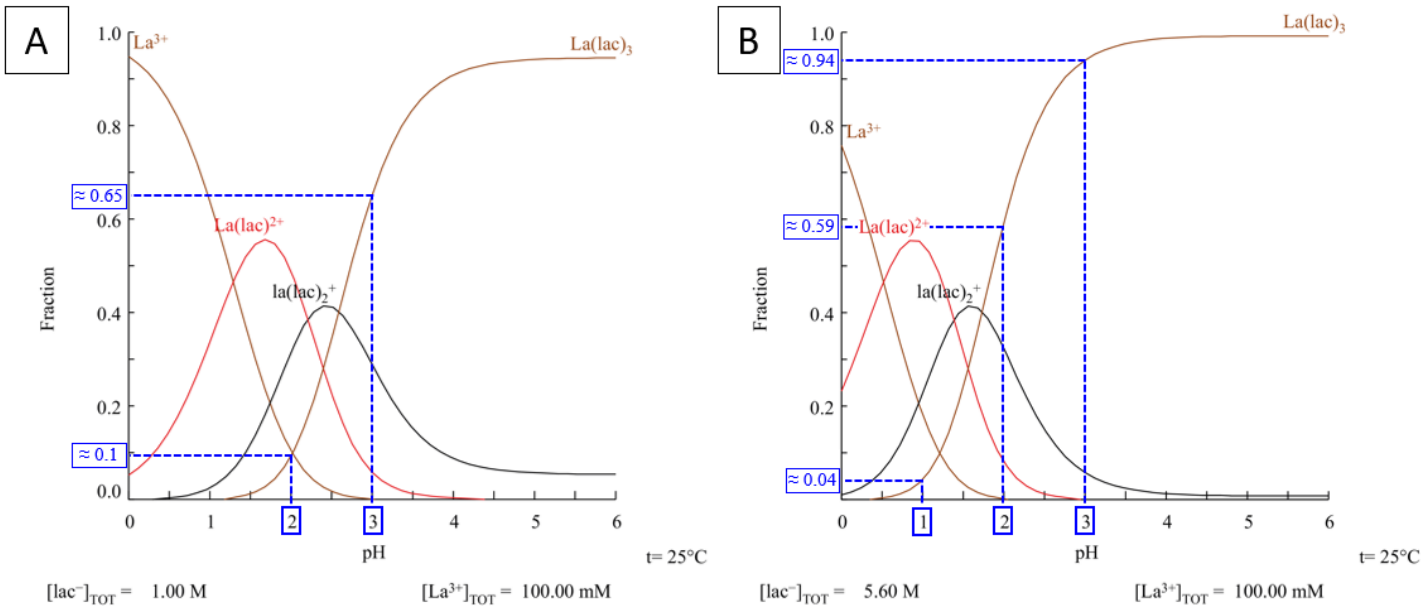


Figure V.15 : Diagrammes de spéciation du La^{3+} (0,1 mol/L) en présence du ligand lactate (A) à 1 mol/L et (B) à 5,6 mol/L. Calculs effectués avec le logiciel Spana, à 25°C sans prise en compte de la force ionique.

Si la dissolution de certaines REXs a été possible par l'utilisation du DES LA, aucune réelle amélioration n'est à noter par rapport au système Sol LA 1M. Les phases de phosphates ne sont toujours pas solubles malgré un pH plus bas dans le DES LA et l'ajout du ChCl ne favorise pas la présence d'espèce contenant des REEs en solution. Au contraire, la complexification du solvant implique une diminution observée de la solubilité, notamment pour les HREEs. Les analyses effectuées dans cette partie remettent même en question le rôle du ChCl dans les mécanismes réactionnels du DES, puisque les taux de dissolution plus faibles observés semblent pouvoir être expliqués par l'augmentation de la concentration de LA par rapport à Sol LA 1M. Des analyses supplémentaires pour sonder le système sont cependant nécessaires pour comprendre les mécanismes mis en œuvre et notamment le rôle des autres composants du DES.

V.3.4. Analyses XAS des produits de dissolution

Afin de mieux comprendre les mécanismes de solvatation des DESs, certains lixiviats et culots de dissolution ont été analysés par XAS. L'objectif ici est d'avoir une information sur l'environnement atomique des REEs en solution pour savoir quels composants du DES LA (LA, Choline, Cl^-, H_2O) jouent un rôle dans la solvatation. L'étude comparée des résultats au seuil de La et de l'Y doit également permettre de savoir si les différences de solubilité observées sont liées à des changements de mécanisme réactionnel.
Puisque la région EXAFS du spectre XAS est davantage sensible aux interactions entre l'atome absorbeur et ses premiers voisins, elle a été privilégiée à la région XANES pour cette étude. Les résultats de cette étude au seuil K de l'Y et du La sont présentés

respectivement dans la *Figure V.16* et la *Figure V.17*, ainsi que dans le *Tableau V.5* pour les détails concernant les ajustements par combinaison linéaire (LCF).

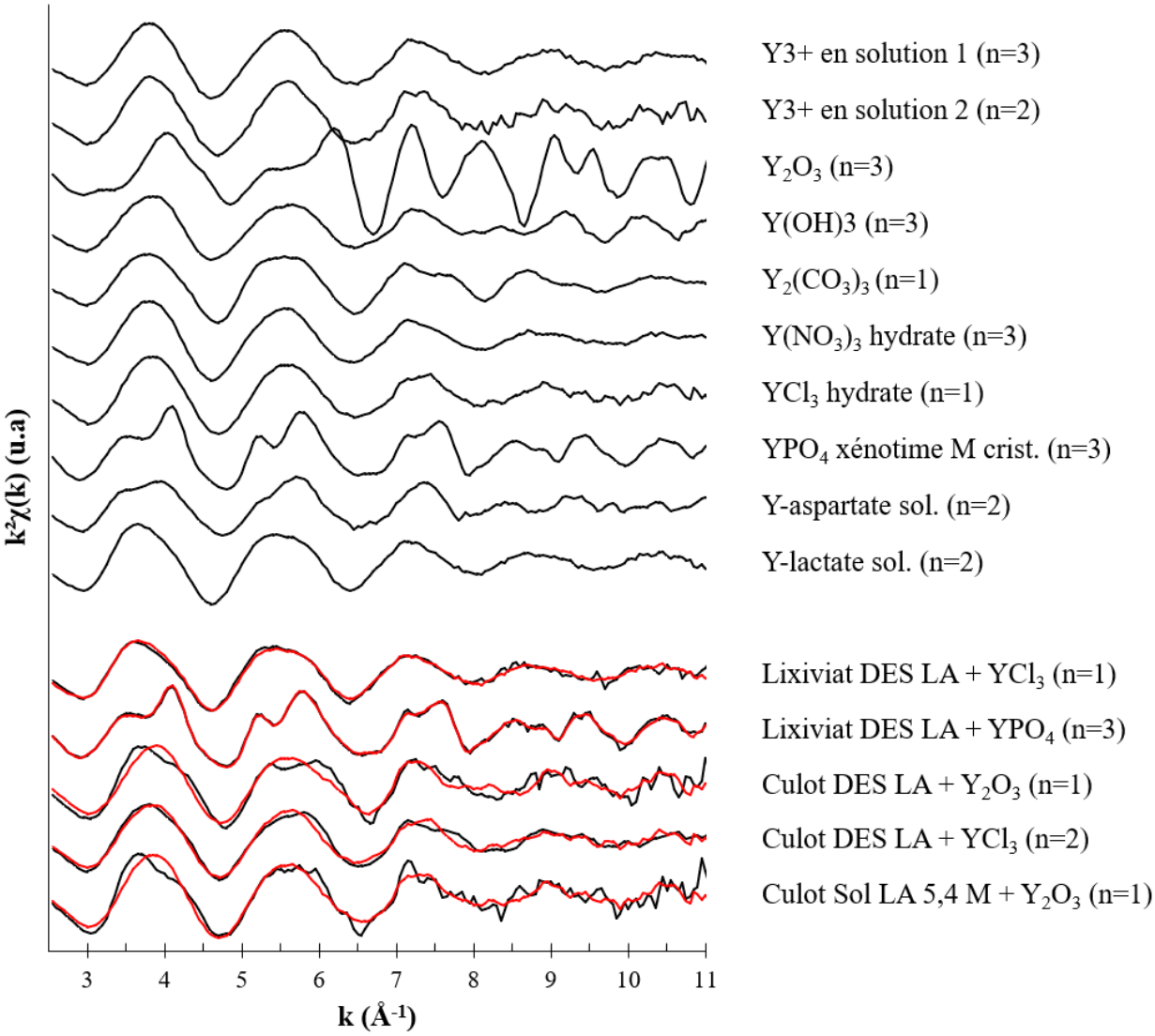


Figure V.16 : Spectres EXAFS au seuil K de l'Y des composés de références, des échantillons (lixiviat ou culot) issus des expériences de dissolution des REXs sous micro-ondes et leur meilleur ajustement (2 composantes, k = 2,5 à 11) (en rouge). Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses.

Cette étude montre que dans le cas de la dissolution des REXs YCl_3 et $LaCl_3$ dans le DES LA, le signal XAS est fortement similaire à celui des solutions de référence de complexes Y-lactate et La-lactate respectivement. En effet, ces composés apparaissent largement majoritaires dans les meilleurs ajustements (respectivement 92,5% et 71,9% pour Y et La) reproduisant très bien le signal expérimental.
Ces complexes de référence « REE-lactate » ont été synthétisés à un pH de 5, et à une concentration de LA en excès afin de favoriser la formation des complexes tri-lactates. On peut donc supposer qu'ils correspondent à la formule $REE(Lact)_3.xH_2O$ (x = 2-3 d'après Gashigullin et al. (2023)). S'il n'est pas certain que l'analyse EXAFS permette de faire la

différence entre les complexes mono-, bi- ou tri-lactate(s) au vu des faibles traits spécifiques du signal, il cependant possible d'affirmer que l'acide lactique joue un rôle central dans la dissolution des REEs dans le DES LA.

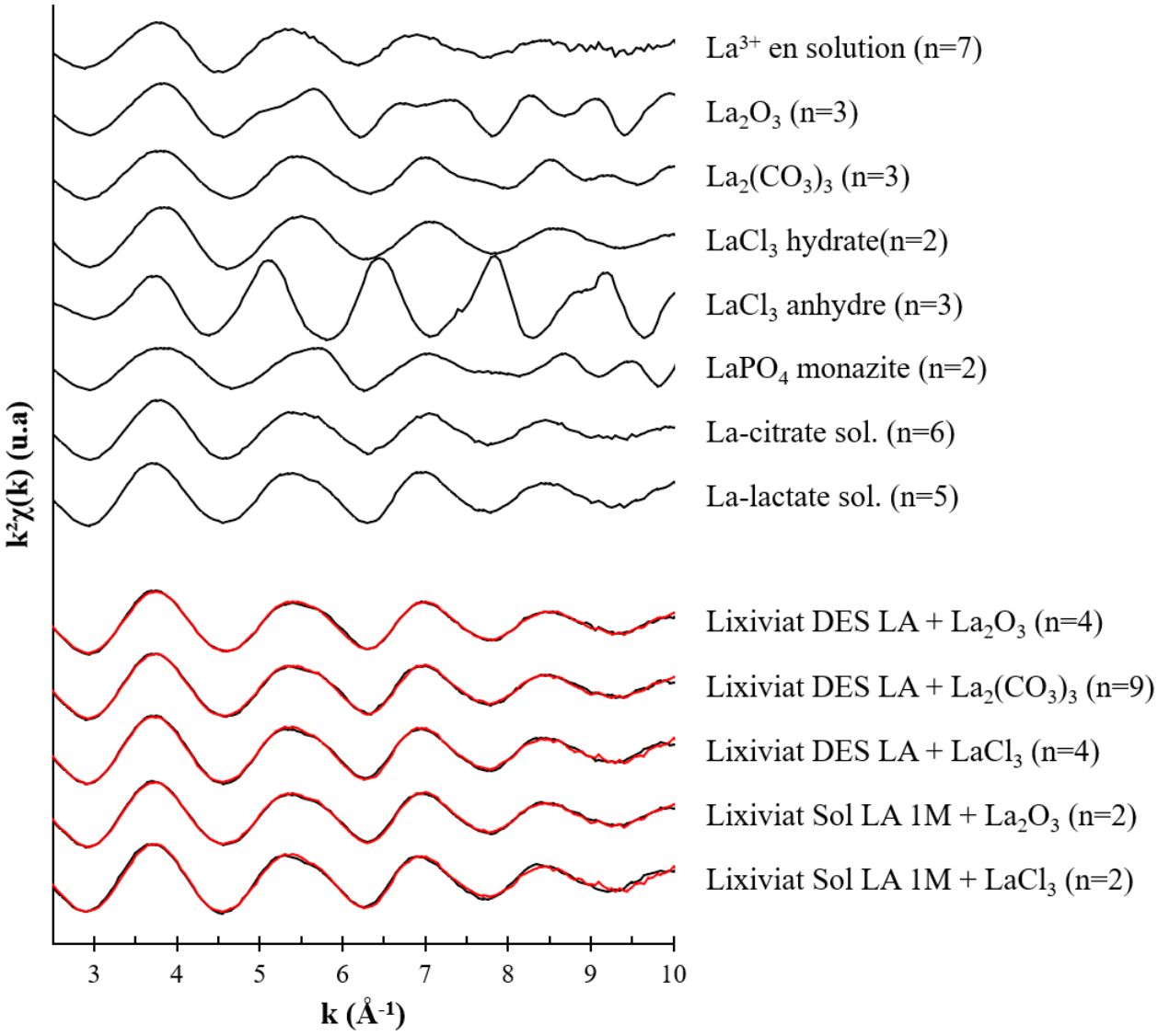


Figure V.17 : Spectres EXAFS au seuil K du La des composés de références, des lixiviats issus des expériences de dissolution des REXs sous micro-ondes et leur meilleur ajustement (2 composantes, k = 2,5 à 10) (en rouge). Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses.

Aucune différence sur le plan de la spéciation n'a été détectée pour expliquer les différences de résultats entre $LaCl_3$ et YCl_3 (*Figure V.13*). Par conséquent, l'hypothèse de la différence de solubilité des complexes tri-lactates en fonction de la nature des REEs semble privilégiée, comme dans le cas de Sol LA 1M.
De plus, aucune différence n'a été détectée, concernant la spéciation dans le cas du La, entre la dissolution des phases oxyde, carbonate, chlorure dans le DES LA ou encore des phases oxyde et chlorure dans le cas de Sol LA 1M. Dans chaque cas, le composé La-lactate

est majoritairement présent (>60,9%) dans les meilleurs ajustements, reproduisant parfaitement le signal expérimental (χ^2<0,5). Ces résultats soutiennent l'hypothèse d'une solvatation guidée par le HBD (LA), contrairement à l'hypothèse émise par Amphlett et al. (2022) et leur étude des signaux EXAFS après mise en solution des phases $NdCl_3$ et $EuCl_3$ dans un DES de type ChCl:LA. En effet, dans leur cas, le complexe en solution identifié est de type $REECl_{5\text{-}6}$, attribuant au contre-ion du HBA (ChCl), Cl^-, un rôle déterminant dans la dissolution.
Puisque la concentration en REE dans le DES est similaire dans les deux études (environ 0,1 mol/L) alors la différence de spéciation provient peut-être des différences concernant le ratio molaire HBA:HBD (1:1,5 contre 1:1), ou encore de la quantité d'H_2O dans le DES, minimisée dans l'étude de Amphlett et al. (2022) par la formulation en boîte à gants et l'utilisation de LA anhydre.

Tableau V.5 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 10/11), représentés sur les Figure V.16 et Figure V.17, pour chaque échantillon et pourcentage de La ou Y solubilisé dans les lixiviats correspondants.

Échantillon	Meilleur ajustement	χ^2	%REE solubilisé
Lixiviat DES LA + YCl_3	**93% Y-lactate sol.** / 7% $Y_2(CO_3)_3$	1,87	31,4
Lixiviat DES LA + YPO_4	**98% YPO_4** / 2% Y_2O_3	0,72	2,2
Culot DES LA + Y_2O_3	**80% YCl_3** / 20% Y_2O_3	12,25	0,2
Culot DES LA + YCl_3	**77% YCl_3** / 23% Y-aspartate sol.	3,73	31,4
Culot Sol LA 1M + Y_2O_3	**93% YCl_3** / 7% Y_2O_3	14,08	12,7
Lixiviat DES LA + La_2O_3	**67% La-lactate sol.** / 33% $LaCl_3$ hydrate	0,14	91,3
Lixiviat DES LA + $La_2(CO_3)_3$	**61% La-lactate sol.** / 39% La-citrate	0,17	31,0
Lixiviat DES LA + $LaCl_3$	**72% La-lactate sol.** / 28% La^{3+} en solution	0,24	96,7
Lixiviat Sol LA 1M + La_2O_3	**75% La-lactate sol.** / 25% La-citrate	0,12	87,0
Lixiviat Sol LA 1M + $LaCl_3$	**64% La-lactate sol.** / 36% La^{3+} en solution	0,46	99,8

Dans le cas de l'expérience de dissolution du phosphate d'Y dans le DES LA (2% de mise en solution), l'étude du signal EXAFS a clairement montré que l'Y était toujours présent sous forme de YPO_4 xénotime, indiquant sûrement la présence de nanoparticules ayant traversé le filtre à 0,2 µm, mais surtout l'absence de dissolution. En effet, après filtration à 30 kDa (de l'ordre de 3 nm de diamètre), la quantité d'Y en solution est inférieure à la limite de détection de l'ICP-OES (0,02 mg/L).

Dans le cas des REXs d'Y, le faible taux de dissolution a permis l'analyse des culots. Ceux-ci ont été obtenus après au moins 24 h d'attente à température ambiante par centrifugation et séparation du surnageant, puis séchage à 70°C. Ces culots contiennent les phases qui n'ont pas réagi ainsi que les phases qui ont potentiellement précipité. Néanmoins, dans le cas des DESs, la forte viscosité ainsi que la non-volatilité du solvant induit aussi la présence de surnageant dans le culot.
Aucun ajustement n'a permis de bien représenter les signaux obtenus dans les trois culots (χ^2 élevé). Des traces de la spéciation du matériau initial semblent présentes (ex : traits spécifiques du Y_2O_3 à k = 6,5 ou 7,3 dans l'échantillon Culot Sol LA 1M + Y_2O_3), ce qui signale que le solide n'est peut-être pas entièrement dissout, contrairement à ce qu'il a été suggéré dans les parties précédentes. Néanmoins, les formes générales des signaux obtenus indiquent que le culot ne contient pas seulement le matériau initial. Par conséquent, ces informations vont dans le sens de la présence d'un précipité de nature différente du produit initial dans le culot, bien que celui-ci n'ait pas pu être isolé et identifié.

L'étude des signaux EXAFS des produits de dissolution des REXs indiquent que LA est la principale fraction du DES qui vient interagit avec les REEs. Bien que la différenciation entre des complexes mono-, bi- ou tri-lactates ne soit sans doute pas possible ici, aucune différence de mécanisme réactionnel n'a été détectée selon la nature des REXs, la nature des REEs ou encore entre DES LA et Sol LA 1M. Ces résultats ont été soutenus par des analyses XANES au seuil L_1 du La (Annexe R). Néanmoins, ces résultats rentrent en contradiction avec les seules données identifiées dans la littérature, démontrant un rôle important de l'ion Cl^- dans la solubilisation. Des analyses supplémentaires ont donc été menées.

V.3.5. Influence de la quantité d'H_2O sur les résultats de la dissolution de La_2O_3 avec le DES LA

Pour savoir si la diminution de la quantité d'H_2O dans le DES LA a une influence sur les mécanismes réactionnels à l'œuvre lors de la dissolution des REXs et pour se rapprocher des conditions utilisées par Amphlett et al. (2022), les lixiviats de trois DESs à base de LA (ratio molaire HBA:HBD = 1:2), contenant 12,2, 7,4 et 1,4 %wt H_2O, ont été analysés par analyse XAS après dissolution de la phase La_2O_3 (*Figure V.18*, *Tableau V.6* et *Tableau V.7*).

La capacité de dissolution des DESs diminue fortement avec la diminution de la quantité d'H_2O en présence, passant de 91,3%, à 14,7% puis 2,9% de La mise en solution pour les DESs contenant respectivement 12,2, 7,4 et 1,4 wt% H_2O. La présence d'une certaine quantité d'H_2O dans le DES permet donc d'améliorer grandement l'efficacité des DESs. Cet effet peut soit être indirect par l'augmentation de la viscosité du mélange, soit direct, si l'H_2O joue un rôle crucial dans la capacité de dissolution.

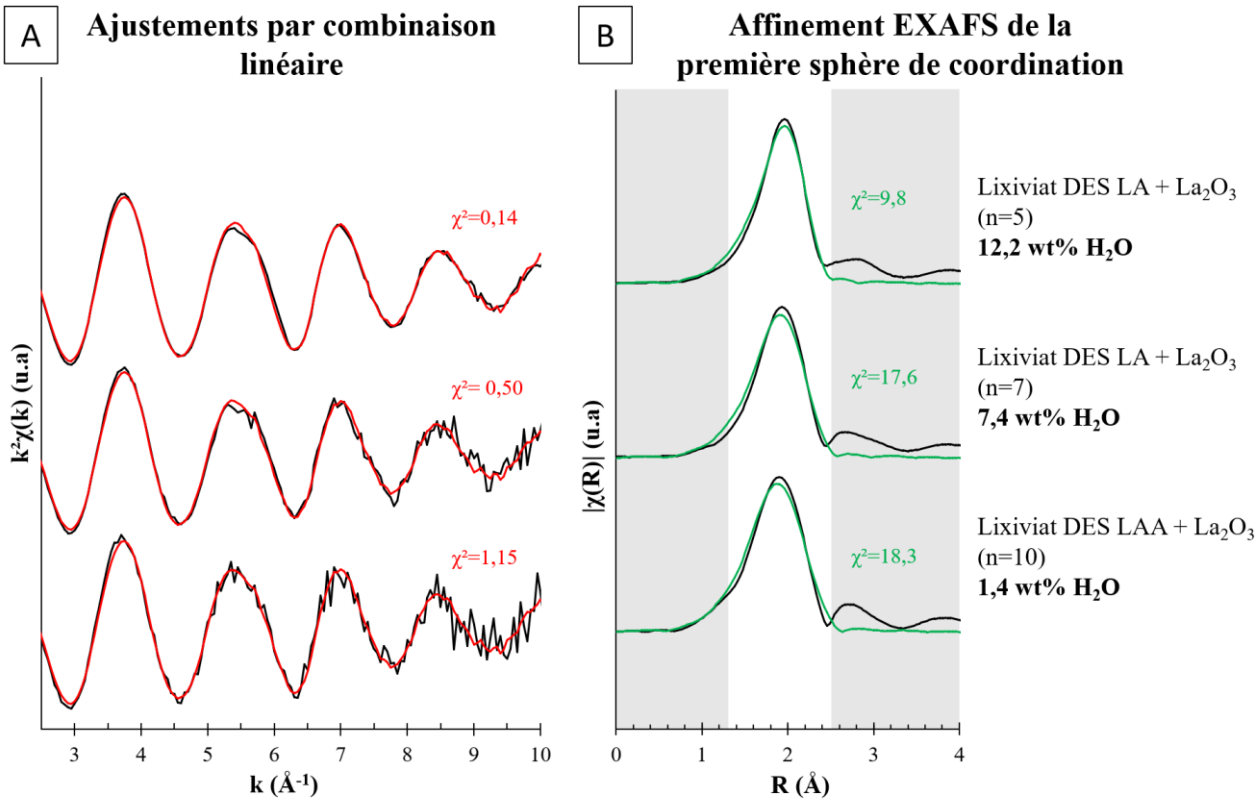


Figure V.18 : Résultats de l'analyse EXAFS au seuil K du La des lixiviats après dissolution de La_2O_3 avec DES LA (12,2 wt%H_2O), DES LA (7,4 wt%H_2O) et DES LAA (1,4 wt%H_2O) (le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses). (A) Spectres EXAFS et meilleur ajustement par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 11) (en rouge). (B) Résultats de l'affinement de la fonction EXAFS avec FEFF représenté sur la transformée de Fourier (R = 1,3 à 2,5, 1 seul chemin La-O).

Par ailleurs, aucune différence claire au niveau du signal EXAFS ne permet de favoriser l'hypothèse d'un changement de mécanisme réactionnel. Les résultats des LCF montrent une prédominance du composé La-lactate (>49,5%) dans les meilleurs ajustements, comme précédemment. La présence non négligeable du composé La-citrate à hauteur de 50,5% et 38,7% dans le meilleur ajustement pour les DESs les moins hydratés pourrait être lié à la présence de complexes REE-lactate un peu différents de ceux synthétisés à pH 5, ou bien être favorisé par le signal EXAFS devenant bruité lorsque la concentration de La diminue. En effet, les signaux des deux composés de référence (La-lactate et La-citrate) sont assez proches (*Figure V.17*).

L'affinement EXAFS de la première sphère de coordination a été réalisé avec le code FEFF dans les trois cas (*Figure V.18* B et *Tableau V.7*). La transformée de Fourrier du signal EXAFS entre k = 2 et k= 12/11/9 (en fonction du DES pour éviter la zone trop bruitée) a été assez bien reproduite par un seul chemin de diffusion simple de type « La → O → La ». L'affinement des paramètres montre que la distance effective calculée ne varie pas dans les trois cas (R = 2,57-2,58 Å) et correspond à des distances typiques de liaison La-O observées dans la littérature. En effet, les distances La-O varient de 2,45 à 2,70 Å en

moyenne dans la majorité des configurations et sont corrélées avec le nombre de coordination (NC), plus celui-ci augmente, plus les distances augmentent (Gagné, 2018). Selon cette étude, les valeurs obtenues ici sont cohérentes avec un nombre de coordination d'environ 9, lui aussi cohérent avec le complexe pressenti en présence ($La(Lact)_3.3H_2O$) (chaque ligand lactate se lie 2 fois au La par les groupements carboxyliques et alcool (complexe bidentate)).
Par contre, les valeurs trouvées pour NC dans nos affinements paramétriques sont nettement supérieures (> +30%). Une explication pourrait provenir du composé de référence ($La_2(CO_3)_3$) utilisé pour fixer le facteur de réduction d'amplitude (s_0^2) et le décalage en énergie (E_0). Le nombre de coordination de La dans ce composé (NC = 10) correspond à celui trouvé dans le fichier structure utilisé (CIF : n°ICSD = 22224, structure $La_2(CO_3)_3.8H_2O$). Or, après mesure du taux d'hydratation, le composé serait plus proche de 5 molécules d'H_2O et cristalliserait selon un autre groupe d'espace (Çiftçi et al., 2022).

Tableau V.6 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 11), pour les trois échantillons représentés sur la Figure V.18 et pourcentage de dissolution du La associé.

Échantillon	%wt H_2O	Meilleur ajustement	%REE solubilisé
Lixiviat DES LA + La_2O_3	12,2	**67% La-lactate sol.** / 33% $LaCl_3$ hydrate	91,3
Lixiviat DES LA + La_2O_3	7,4	**50% La-lactate sol.** / 50% La-citrate sol.	14,7
Lixiviat DES LAA + La_2O_3	1,4	**61% La-lactate sol.** / 39% La-citrate sol.	2,9

Tableau V.7 : Résultats de l'affinement de la fonction EXAFS avec FEFF (R = 1,3 à 2,5, 1 seul chemin La-O) pour les trois échantillons représentés sur la Figure V.18. s_0^2 et e_0 ont été fixés pour tous après affinement de la première sphère du composé de référence connu $La_2(CO_3)_3$.

Échantillon	s_0^2	E_0 (eV)	σ^2(O) (A^2)	R_{eff}	NC
Lixiviat DES LA + La_2O_3	0,966	6,119	0,007	2,57	12,2
Lixiviat DES LA + La_2O_3	0,966	6,119	0,007	2,57	11,7
Lixiviat DES LAA + La_2O_3	0,966	6,119	0,01	2,58	14,5

Les résultats obtenus confirment la présence de complexe La-lactate dans le DES LA, quel que soit la teneur en H_2O, bien que cette dernière influence fortement la capacité de dissolution. Ces résultats ne permettent pas de s'accorder avec ceux trouvés par Amphlett et al. (2022), dans le cas du Nd ou du Eu (atomes Cl en premiers voisins, R = 2,62 - 2,70, NC = 10). L'autre hypothèse qui pourrait expliquer ces différences serait qu'un DES plus riche en HBA, dans leur cas (ratio HBA:HBD = 1:1), favorise une solubilisation portée par l'ion Cl^-. Néanmoins, cette hypothèse n'a pas pu être évaluée.

V.3.6. Influence de la nature du solvant (HBA et HBD) sur les résultats de la dissolution de La_2O_3

L'étude mécanistique des DESs a été étendue à d'autres systèmes afin de comprendre l'influence du HBD et du HBA sur les mécanismes de solvatation. Le changement de HBD a conduit au remplacement du LA par CA (acide citrique) pour former le DES ChCl:CA (0,69:0,31), dont les propriétés ont été décrites par Crespo et al. (2018) et auquel a été ajouté 10 wt% H_2O pour être utilisable dans les protocoles et comparable au DES LA. Le changement de HBA a conduit au remplacement du ChCl par Guc (chlorhydrate de guanidine) pour former le DES Guc:LA (1:2), utilisé par Liu et al. (2020). Comme pour le DES LA, le pourcentage d'H_2O a été ajusté à 10 wt% H_2O théoriquement. Par souci de clarté, dans cette partie, le HBA et le HBD sont indiqués dans le nom des 3 DESs : DES ChCl/LA, DES ChCl/CA et DES Guc/LA.

Le *Tableau V.8* résume les propriétés physico-chimiques de ces DESs formulés. Comme précédemment (section V.2.2), l'utilisation de la solution commerciale LA (90 wt%), dans le cas du DES Guc/LA mène à un taux d'hydratation du mélange supérieur au taux théorique. Par contre, pour DES ChCl/CA, le pourcentage d'H_2O mesuré est bien égal au taux visé (10 wt%). Même avec 10 %wt d'H_2O, le DES ChCl/CA reste largement plus visqueux (1760 $mPa.s^{-1}$) que le DES ChCl/LA ou le DES Guc/LA, qui montre une viscosité très faible de 57 $mPa.s^{-1}$. Ces différences de viscosités peuvent grandement affecter les propriétés de dissolution des solvants. Concernant la densité, ces deux nouveaux DESs sont sensiblement équivalents et montre une densité plus forte (≈1,23) que le DES LA (≈1,16).
Dans les deux cas, les pH mesurés sont négatifs (artefact lié à la calibration limitée du pH-mètre), témoignant d'un milieu fortement acide, bien que dans le cas du DES ChCl/CA, la forte viscosité joue potentiellement un rôle dans cette mesure négative du pH.

*Tableau V.8 : Propriétés physico-chimiques du DES ChCl/CA et DES Guc/LA, mesurées et comparées avec les données de la littérature (en jaune italique) et le DES ChCl/LA. [a](Crespo et al., 2018), [b](Liu et al., 2020).*Mesure réalisée à 70°C.*

Nom du DES	HBA	HBD	wt% H_2O théorique	wt% H_2O réel	Viscosité à 25°C (mPa.s)	Densité à 25°C (g/cm^3)	pH
DES ChCl/CA	ChCl	CA	10	10,05 ± 0,11	1760,2 ± 33,5	1,229	<0
DES ChCl:CA[a]	*ChCl*	*CA*	*0*	*0,25*	*6708,8**	*1,23**	/
DES Guc/LA	Guc	LA	10	12,30 ± 0,17	57,6 ± 0,2	1,231	<0
DES Guc:LA[b]	*Guc*	*LA*	*6,8*	/	*156,8*	/	/
DES ChCl/LA	ChCl	LA	10	12,17 ± 0,13	97,3 ± 2,7	1,158	0,96 ± 0,14

De la même manière que précédemment, des mesures XAS ont permis d'analyser les lixiviats des dissolutions de La_2O_3 avec DES ChCl/LA, DES ChCl/CA et DES Guc/LA, et de les comparer avec ceux issus des solutions aqueuses d'acide organique correspondant (à 1 mol/L) (*Figure V.19* et *Tableau V.9*).

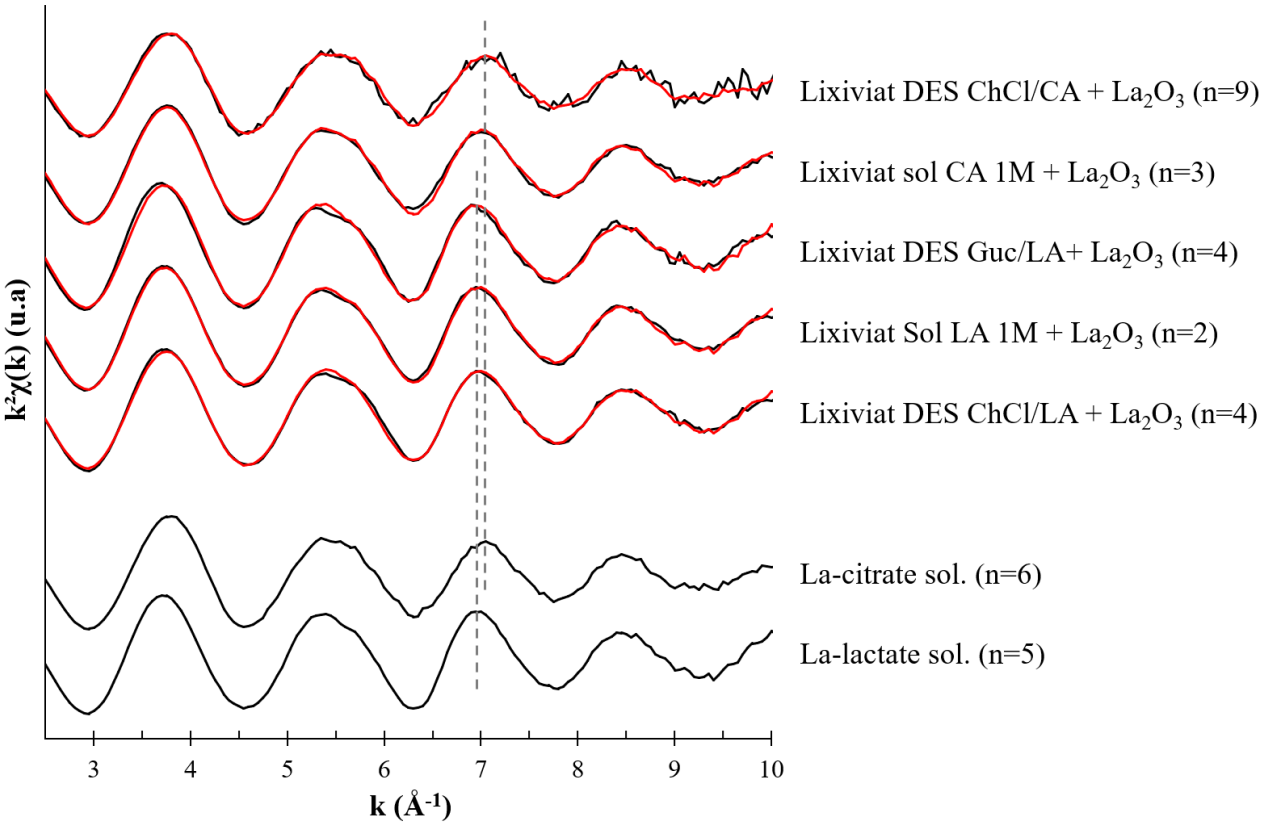


Figure V.19 : Spectres EXAFS au seuil K du La des lixiviats issus des expériences de dissolution de La_2O_3 avec DES ChCl/CA, DES Guc/LA, Sol LA 1M et Sol CA 1M sous micro-ondes, et leur meilleur ajustement (2 composantes, k = 2,5 à 10) (en rouge). Les signaux EXAFS des composés La-citrate sol. et La-lactate sol. sont également présentés en comparaison. Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses.

Aucune variation dans les signaux EXFAS n'est visible dans le cas du changement de HBA. Le La semble à chaque fois former un complexe La-HBD lorsqu'il est solubilisé dans les DESs et le choix du HBA ne semble pas influencer le mécanisme de dissolution.
Dans le cas du changement de HBD ou de HBA, l'affinement de la fonction EXAFS n'a pas non plus permis de mettre en évidence de différence significative au niveau de la première sphère de coordination.

La dissolution de certaines REXs a également été tentée dans le cas d'un DES à base d'acide oxalique (OA), ChCl:OA (1:1) (14,7%wt H_2O réel), mais aucun REE n'a pu être solubilisé. En effet, comme dans le cas des solutions aqueuses d'acide oxalique, les REEs ont entièrement précipité sous forme d'oxalate, suggérant la aussi que le HBA dans le DES n'a pas d'impact sur les mécanismes de solubilisation des REEs.

Tableau V.9 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, k = 2,5 à 10), représentés sur la Figure V.19 pour chaque échantillon et pourcentage de La solubilisé dans les lixiviats correspondants.

Échantillon	Meilleur ajustement	χ^2	%REE solubilisé
Lixiviat DES ChCl/CA + La_2O_3	**82% La-citrate sol.** / 18% YPO_4 xénotime M crist.	0,59	13,8
Lixiviat sol CA 1M + La_2O_3	**59% La-citrate sol.** / 41% La-lactate sol.	0,18	87,6
Lixiviat DES Guc/LA+ La_2O_3	**72% La-lactate sol.** / 28% La^{3+} en solution	0,33	79,3
Lixiviat Sol LA 1M + La_2O_3	**75% La-lactate sol.** / 25% La-citrate	0,12	87,0
Lixiviat DES ChCl/LA + La_2O_3	**67% La-lactate sol.** / 33% $LaCl_3$ hydrate	0,14	91,3

Toutes les études réalisées avec les REXs dans les DESs (analyses chimiques et XAS) indiquent que les propriétés de dissolution des DESs proviennent essentiellement du HBD (nature et concentration) et de la quantité d'H_2O (lié à la viscosité).
La dissolution des REXs dans les DESs est similaire ou inférieure à ce qu'il est possible d'obtenir avec les solutions aqueuses d'acide organique correspondant (1 mol/L). De plus, les mécanismes réactionnels semblent être guidés par le HBD et sa capacité à former des complexes avec les REEs, plus ou moins solubles dans l'H_2O. Par conséquent, la fraction aqueuse du DES est également essentielle pour garantir la solubilisation de ces complexes et donc des REEs. La partie HBA des DESs testés ici n'apporte aucun avantage particulier et ne joue pas de rôle apparent dans les mécanismes réactionnels. Le HBA se comporte alors comme un composé, au mieux spectateur dans le mélange, sinon gênant pour la dissolution des REEs.

V.4. Influence de l'origine du minerai de bauxite (latéritique et karstique) sur la lixiviation et la précipitation des REEs

La deuxième stratégie pour comprendre le lien entre spéciation des REEs et comportement de lixiviation consiste à comparer des expériences de dissolution des REEs de spéciations différentes, mais présents en faibles concentrations dans une matrice complexe. Au chapitre 3, la spéciation des REEs a été étudiée au sein de plusieurs échantillons de BRs. Une différence nette de spéciation des HREEs a été détectée en fonction de l'origine latéritique ou karstique du matériau. Celle-ci devrait donc induire

des résultats de lixiviation différents si la spéciation joue un rôle prépondérant dans les comportements de lixiviation. Dans cette partie, les échantillons **L-BR-Gui-E** et **K-BR-Mar-A** ont respectivement été choisis comme modèles pour les BRs d'origine latéritique et karstique, comme lors de l'étude au MEB, et sont notés plus simplement **BR-L** et **BR-K** dans la suite. Cette stratégie permet d'étudier l'impact de la variation de spéciation de REEs sur les résultats de lixiviation, tout en se plaçant dans un cas d'étude concret lié à l'objectif de cette thèse (concentrations faibles en REEs <1 wt%, matrice complexe). L'idée est aussi de faire le parallèle avec la stratégie précédente en comparant les systèmes DESs et acides organiques en solution, afin de tirer la meilleure compréhension des systèmes chimiques étudiés.
Dans cette section, les expériences de lixiviations ont été réalisées sous irradiation micro-ondes, contrairement aux expériences préliminaires (section IV.5). Le protocole est comparable à celui de la dissolution des REXs (15 min, 70°C, L/S = 50, L = 3 mL, filtration à chaud) avec pour seule différence la quantité de solvant, passant de 2 à 3 mL (tout en conservant le même rapport L/S), afin de correspondre aux expériences préliminaires (section IV.5).

V.4.1. Lixiviation des BRs avec DES LA

La *Figure V.20* A montre les résultats des lixiviations des matériaux **BR-L** et **BR-K** en présence de DES LA. Comme supposé, des différences de taux de dissolution apparaissent au niveau des REEs entre les deux matériaux avec des spéciations des REEs différentes.

Dans le cas de **BR-L**, le profil de dissolution des REEs est similaire à ceux observés dans le chapitre IV sur le matériau **L-BR-Gar-E**, également d'origine latéritique (*Figure IV.4*). Les premiers LREEs sont dissous à hauteur de 38,4% (moyenne sur La, Ce, Pr, Nd et Sm) puis une diminution progressive du taux de dissolution a lieu entre Sm et Ho, jusqu'à atteindre de très faibles valeurs pour les derniers HREEs (4,7% en moyenne sur Y, Ho, Er, Tm, Yb et Lu). Néanmoins, des différences mineures sont visibles ici, par rapport aux résultats acquis au chapitre précédent. Le Ce montre une anomalie (variations de dissolution par rapport aux REEs voisins) négatives dans le profil de dissolution des REEs, tandis que le Gd montre une anomalie positive (à nuancer en raison des fortes variabilités mesurées). Le La mis en solution est également plus faible par rapport aux autres REEs, comparé aux résultats de la *Figure IV.4*.

Dans le cas de **BR-K**, les taux de dissolution des REEs sont plus homogènes dans l'ensemble, mais reste relativement faible, entre 15 et 25%. La présence, ici aussi, des anomalies du La et du Gd, assez inhabituelle contrairement à celle du Ce (Lallemand et al., 2022), fait penser à des artefacts dans le traitement des données. Le profil de dissolution des REEs, observé avec tous les solvants sur les matériaux latéritiques n'est pas observé dans le cas de **BR-K**.

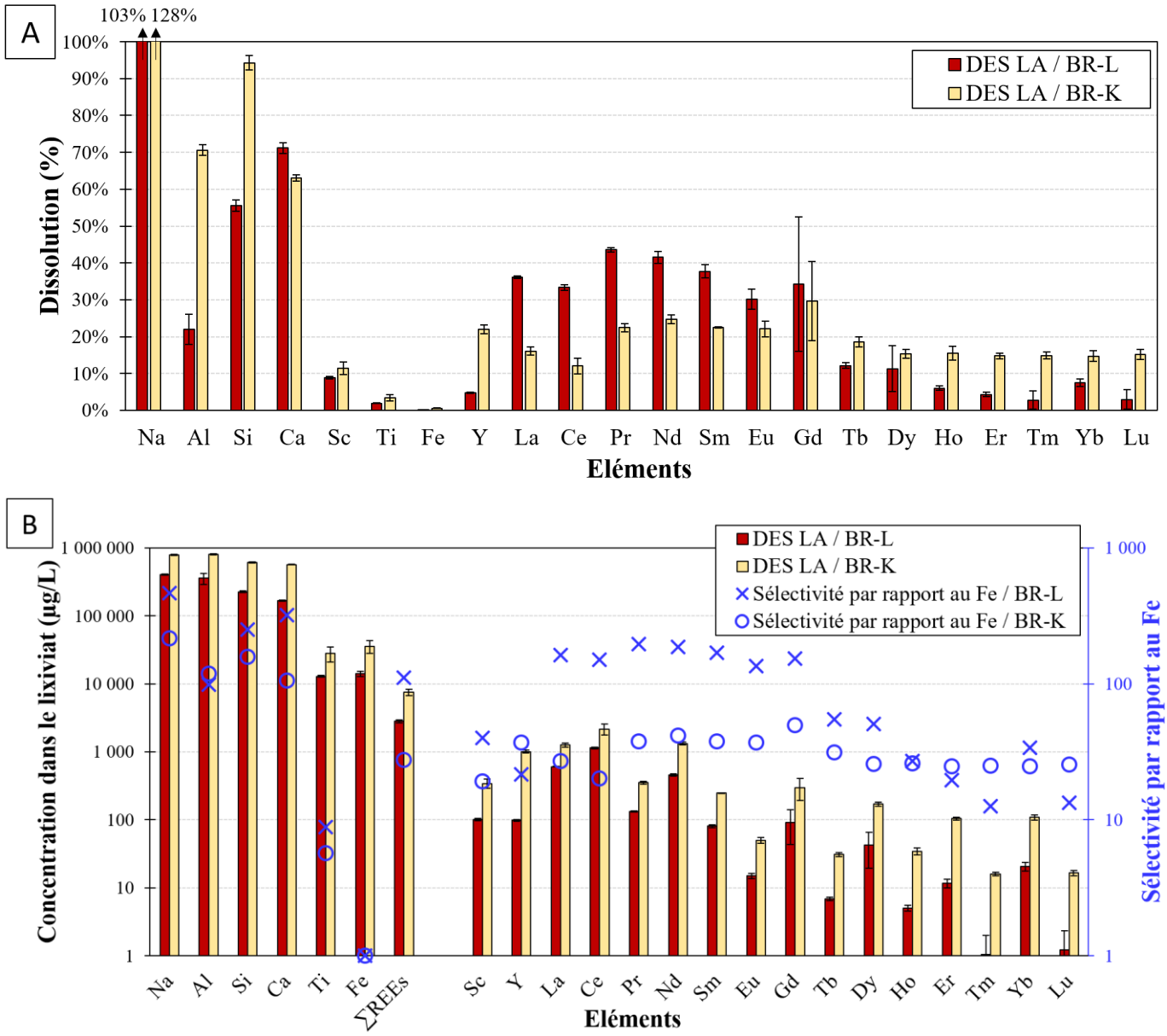


Figure V.20 : Résultats de lixiviation de BR-L et BR-K par le DES LA sous micro-ondes (70°C, 15 min, L/S = 50, L = 3 mL). (A) Taux de dissolution obtenus pour les principaux éléments majeurs et les REEs et (B) Concentration des éléments dans le lixiviat et facteurs de sélectivité par rapport au Fe.

Si les LREEs sont donc, en pourcentage, moins dissouts et les HREEs plus dissouts dans le cas de **BR-K** par rapport à **BR-L**, il est cependant pertinent de regarder de manière quantitative ce que DES LA a permis de solubiliser au contact des deux matériaux. En effet, des différences de composition chimique ont été mesurées au chapitre 3 entre **BR-L** et **BR-K**, que ce soit sur les REEs ou les éléments majeurs.

La *Figure V.20* B présente les concentrations en élément dans le lixiviat, ainsi que la sélectivité de lixiviation de chaque élément vis-à-vis du Fe. Malgré un enrichissement des

REEs important par rapport au Fe, avec des facteurs de sélectivité allant de 12 à 200, la concentration en Fe, et celle de tous les autres éléments majeurs restent supérieures, à minima d'un facteur 4, à la somme des REEs dans les lixiviats. D'ailleurs, la sélectivité par rapport au Fe des éléments majeurs comme le Na, Al, Si ou Ca est au moins autant voire supérieure à celle des REEs (entre 100 et 450), ce qui signifie que ces éléments ont été davantage concentrés dans le lixiviat que les REEs. Par conséquent, la sélectivité des REEs vis-à-vis de l'ensemble des majeurs est faible et reste finalement assez équivalente entre les 2 matériaux.
En effet, malgré des taux de dissolution atteignant 40% avec **BR-L**, la concentration en REEs dans le lixiviat est toujours plus faible dans le cas de **BR-L** par rapport à **BR-K**, quel que soit l'élément. Les concentrations totales en REEs dans les lixiviats sont 2,7 fois plus importantes avec **BR-K** (7,5 contre 2,8 mg/L). De plus, les éléments majeurs sont également plus concentrés, environ du même ordre de grandeur dans le lixiviat de **BR-K** (2,8 contre 1,2 g/L). La différence entre les deux lixiviats provient essentiellement de la concentration totale en métaux (1,3 g/L avec **BR-L** et 3,0 g/L avec **BR-K**).

Pour les deux BRs, les concentrations individuelles de REEs dans les lixiviats sont très faibles (en moyenne < 1 mg/L, *Figure V.20* B) par rapport aux expériences de dissolution des REXs précédentes (jusqu'à plus de 15 g/L). Même en faisant l'hypothèse que ces REEs se retrouvent à 100% sous la forme de complexe tri-lactates, un bref calcul permet de vérifier que la quantité d'H_2O présente dans le DES LA (≈12 wt%) suffirait amplement pour solubiliser ces complexes sans atteindre la limite de saturation dans l'H_2O (*Tableau V.4*). On peut donc supposer que la limite de solubilité des complexes tri-lactates de REEs n'est pas le facteur limitant la dissolution des REEs ici.
Et même si la présence de nombreuses autres espèces ioniques modifie les capacités de lixiviation des DESs, comme le montrent certains exemples (Entezari-Zarandi & Larachi, 2019), ici, le lixiviat le plus chargé en espèces métalliques est aussi celui qui contient le plus de REEs, confirmant cette hypothèse.

Si les effets de saturation de la solubilité des complexes tri-lactates (et donc de précipitation) n'expliquent pas les différences de comportement de mise en solution des REEs observées (en %), leur spéciation dans les matériaux semble bien avoir une influence importante. Par exemple, La différence de spéciation de l'Y observée au chapitre 3 entre les BRs d'origine latéritique et karstique, se traduit ici sur le taux de dissolution, passant de 4,8 à 22,0% entre **BR-L** et **BR-K**. Néanmoins, puisqu'une majorité de l'Y ne se trouve pas sous la forme de phosphate dans le cas de **BR-K**, on aurait pu espérer des taux de dissolution encore plus élevés, proches des éléments constituant certaines phases porteuses supposés (Al, Si ou Ca).
L'anomalie du Ce provenant sans doute du fractionnement entre Ce(III) et Ce(IV), est un autre exemple de l'influence de la spéciation. L'anomalie plus prononcée avec **BR-K**, est cohérent avec la forte présence de particule de CeO_2 identifiées au MEB, et son insolubilité dans les DESs régulièrement observée (Chen et al., 2019; Söldner et al., 2019; Yan et al., 2021).

L'étude des matériaux latéritiques et karstiques au chapitre 3 a également permis de mettre en évidence des différences de minéralogie parmi les éléments majeurs. L'Al, présent exclusivement sous forme de boehmite (AlO(OH)) dans **BR-K** semble plus facilement être dissout que dans **BR-L** ou coexistent des phases de boehmite et de gibbsite ($Al(OH)_3$). Si cette observation va à l'encontre des données thermodynamiques de la littérature à pH égal (Glazoff & Lister, 2018; Peryea & Kittrick, 1988), elle peut être due à un environnement final plus acide en contact avec **BR-L** (pH = 1,5) par rapport à **BR-K** (pH = 1,9). La présence de produits de désilicatation (cancrinite, sodalite, vishnevite) en plus grande quantité dans **BR-K**, par rapport à **BR-L**, semble également favoriser la dissolution du Si, par rapport aux phases de quartz (constituant le reste des phases majeures contenant du Si) dans ces conditions. La prédominance des phases goethite (FeO(OH)) ou hématite (Fe_2O_3) dans les BRs semble par contre ne pas jouer de rôle prépondérant dans les taux de dissolution puisqu'ils sont relativement faibles dans les deux cas (<0,6%).

Le DES LA permet donc une lixiviation des REEs avec une bonne sélectivité vis-à-vis du Fe pour les deux matériaux **BR-L** et **BR-K**. Les différences de spéciation des REEs semblent jouer un rôle primordial dans les taux de dissolution obtenus, avec notamment une augmentation significative de la mise en solution des HREEs, lorsque la majorité des éléments sont probablement adsorbés ou incorporés dans des minéraux d'oxyhydroxyde de fer et d'hydroxyapatite (**BR-K**), plutôt que sous forme de phosphate (**BR-L).** Néanmoins, le taux de dissolution des REEs reste assez faible et non sélectif des autres éléments majeurs tels que le Na, Al, Si ou Ca dans les deux cas. Finalement, dans les lixiviats, les REEs restent moins concentrés que les éléments majeurs et le rapport des concentrations entre REEs et éléments majeurs sont semblables pour les deux matériaux. La différence entre les deux solutions obtenues se trouve principalement dans la concentration totale en espèces métalliques solubilisés, environ 1,3 g/L pour **BR-L** et 3,0 g/L pour **BR-K**.

Pour tenter d'améliorer ces résultats, une étude sur l'optimisation du protocole serait envisageable au vu de l'impact de paramètres comme le temps et la température sur les taux de dissolution sous micro-ondes (section IV.5.2 et IV.5.3). Des paramètres comme le contrôle du pH, le rapport L/S ou la mise en contact successive de solvant frais pourraient également être étudiés. Néanmoins, dans la suite, afin de mieux comprendre le rôle des composants du DES LA et de faire suite aux expériences sur les REXs, le choix s'est porté sur l'étude comparative avec divers solvants à base de LA, utilisés dans les mêmes conditions.

V.4.2. Lixiviation avec solutions à base d'acide lactique

Dans cette section, l'efficacité du DES LA pour la lixiviation des matériaux **BR-L** et **BR-K** est comparée à celle de deux autres solutions aqueuses à base d'acide lactique (1M et 0,1M) ainsi qu'à H_2O pure (1 réplica). La solution à 0,1M en LA a également été utilisée dans des conditions identiques à Lallemand (2023) (25°C, 48 h, L/S = 50, L = 40 mL, symbolisé par *) afin d'étudier l'impact du protocole sur les résultats et d'avoir une base de comparaison. Les résultats de cette étude comparative sont résumés dans la *Figure V.21* et le *Tableau V.10*.

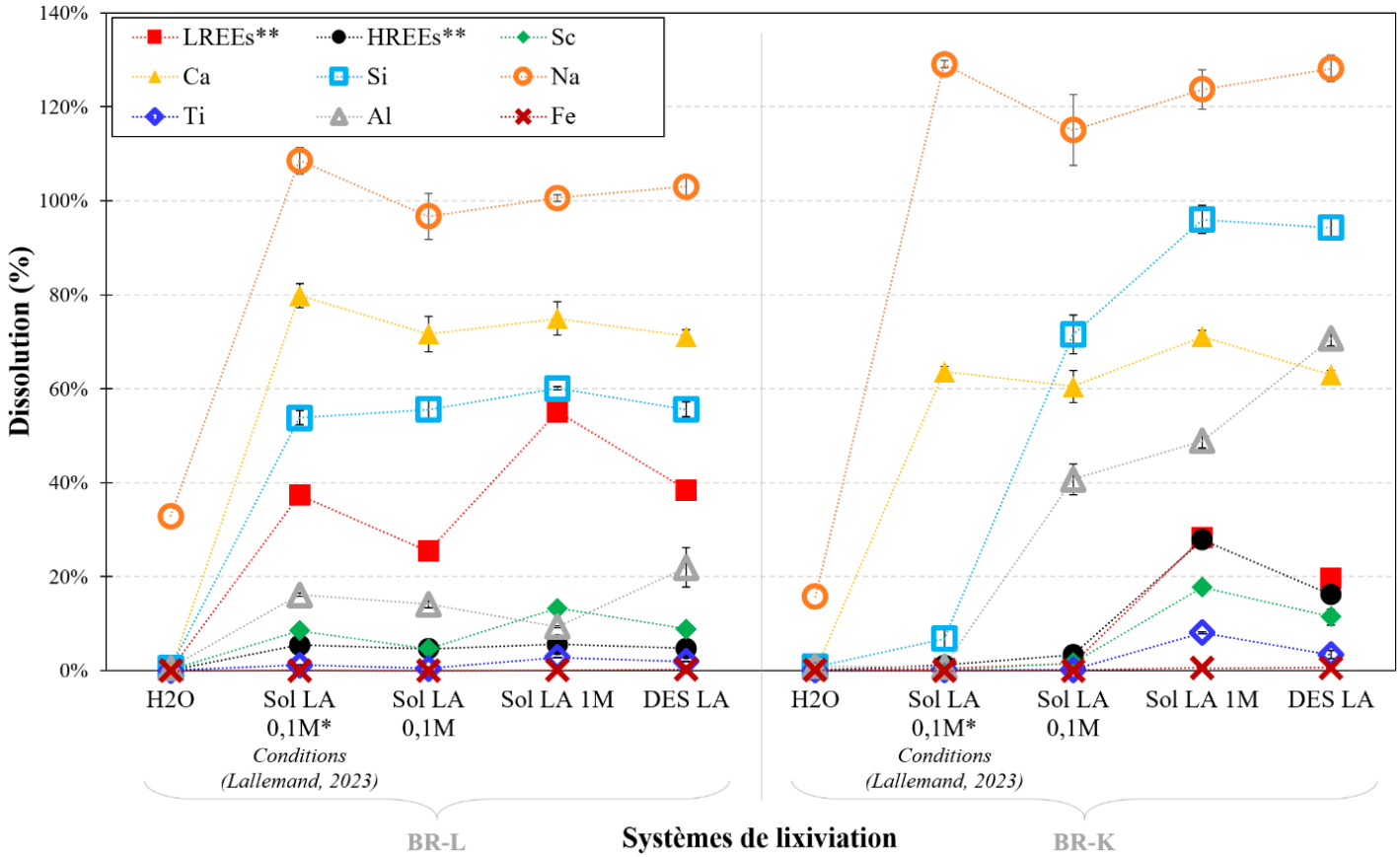


*Figure V.21 : Comparaison des résultats de lixiviation de BR-L (à gauche) et BR-K (à droite) avec différentes solutions lixiviantes : H_2O, Sol 0,1M, Sol LA 1M, DES LA (micro-ondes, 70°C, 15 min, L/S = 50, L = 3 mL) et Sol LA 0,1M * (25°C, 48 h, L/S = 50, L = 40 mL) d'après le protocole de* Lallemand (2023)*. LREEs** représente la moyenne des lanthanides du La au Sm et HREEs** représente la moyenne des lanthanides du Ho au Lu et de l'Y.*

Pour les deux matériaux lixiviés, Sol LA 1M est le solvant le plus efficace pour la récupération des REEs, que ce soit en matière de quantité mise en solution, ou de sélectivité par rapport aux éléments majeurs.

En effet, dans le cas de **BR-L**, Sol LA 1M permet une meilleure dissolution des LREEs (55%) et du Sc (13%) que DES LA (respectivement 38% et 9%), couplée avec une mise en solution moins importante de l'Al (9% contre 22%). Malgré une dissolution légèrement plus importante des autres éléments majeurs, la sélectivité des LREEs vis-à-vis du Fe et des majeurs (respectivement facteur de 425 et 5,3) augmente par rapport au DES LA.
Les deux protocoles de lixiviation avec Sol LA 0,1M montrent des résultats proches, confirmant l'intérêt de l'utilisation du chauffage par micro-ondes par la diminution considérable du temps de réaction. Si ces deux protocoles ne permettent pas une meilleure mise en solution des LREEs que DES LA, les valeurs de sélectivité par rapport au Fe sont très élevées, et d'autant plus dans le cas du protocole sous micro-ondes, s'expliquant potentiellement par des différences de cinétique. Néanmoins, la faible différence de dissolution concernant les autres éléments majeurs conduit à des facteurs de sélectivité non avantageux vis-à-vis des majeurs. Les HREEs sont très peu solubilisés (<6%) quel que soit le solvant dans le cas de **BR-L**, de sorte qu'aucun facteur de sélectivité vis-à-vis des majeurs ne dépasse 1.

*Tableau V.10 : pH des solutions après lixiviation et sélectivité des REEs par rapport au Fe et aux éléments majeurs (Maj. = Na, Al, Si, Ca, Ti, Fe). LREEs** représente la moyenne des lanthanides du La au Sm et HREEs** représente la moyenne des lanthanides du Ho au Lu et de l'Y.*

Matériau	**BR-L**					**BR-K**				
Solution lixiviante	**H_2O**	**Sol LA 0,1M***	**Sol LA 0,1M**	**Sol LA 1M**	**DES LA**	**H_2O**	**Sol LA 0,1M***	**Sol LA 0,1M**	**Sol LA 1M**	**DES LA**
pH	10,0	3,5	3,6	2,1	1,5	10,3	5,8	5,1	2,5	1,9
Sélectivité LREEs/Fe**	20	1452	2169	425	173	1	101	71	49	33
Sélectivité HREEs/Fe**	13	210	397	43	21	2	262	163	48	27
Sélectivité LREEs/Maj.**	0,1	3,3	2,4	5,3	3,1	0,1	0,2	0,3	5,1	3,3
Sélectivité HREEs/Maj.**	0,1	0,5	0,4	0,5	0,4	0,1	0,2	0,4	2,6	1,4

Dans le cas de **BR-K**, la dissolution de l'ensemble des REEs par Sol LA 1M est plus élevée qu'avec le DES LA, et les mêmes effets décrits précédemment sont présents. La sélectivité avec Sol LA 1M est également plus élevée, notamment vis-à-vis des majeurs, atteignant respectivement 5,1 et 2,6 pour LREEs et HREEs. Dans le cas des Sol LA 0,1M, les REEs ne sont presque pas dissous (<3%) et les phases majeures, exceptées Na et Ca, sont également affectées par une nette diminution du taux de mise en solution par rapport à Sol LA 1M.

Avec l'H_2O pure comme solvant, aucune dissolution n'est observée avec les deux matériaux, excepté un peu de Na devant être soit faiblement adsorbé sur la surface soit présent sous forme de sels solubles.

Comme évoqué dans la section précédente, la nature du matériau et des phases en présence (spéciation) est bien un facteur prédominant guidant le taux de dissolution. En effet, des différences assez nettes existent entre **BR-L** et **BR-K** pour les solvants DES LA et Sol LA 1M. De plus, dans le cas de **BR-L**, tous les solvants sauf l'H_2O, génèrent des résultats relativement similaires malgré des différences importantes de nature de solvant (concentration en LA, présence de ChCl, viscosité) et de protocole (température, temps, effet micro-ondes, quantité mise en jeu).

Le pH est également un paramètre clef de la solubilité des solides, la concentration en ion H^+ intervient directement dans les réactions de dissolution lorsque de l'anion constitutif du solide induit des réactions acido-basiques.
Cependant, le pH n'agit pas forcément de la même manière sur tous les solides (nature des réactions en jeu, différence de pK_{sp}, cristallinité, cinétique) (Carter et al., 2008) et les résultats sur **BR-K** montrent bien cette dépendance. Entre pH = 1,9 et pH = 2,5, il y a peu de changement de comportement de lixiviation. À pH = 5,1, la mise en solution des REEs et du Ti sont quasiment nulles, alors que ceux du Si et Al commencent à décroitre. À pH = 5,8, c'est le Si et l'Al qui ne sont presque plus solubilisés, alors que Ca et Na ne sont pas impactés. Enfin à pH = 10,3, tous les éléments ont des taux de dissolution <1% à part le Na (environ 15%), dont la valeur est à prendre avec précaution au vu des valeurs anormalement élevés obtenus avec les autres solvants (>100%), traduisant potentiellement une minimisation de la quantité initialement présente dans la matrice.
Si cette dépendance différentiée vis-à-vis du pH ne permet pas d'envisager une lixiviation plus sélective du côté des REEs, la possibilité d'éliminer certains éléments majeurs (Na, Ca, Si, Al) de la matrice sans toucher aux REEs, est néanmoins intéressant à considérer, comme prétraitement d'une récupération des REEs.
Cet effet de pH influence aussi la mise en solution du Fe (Lefebvre-Drouet & Rousseau, 1995; Miller et al., 1986; Taxiarchou et al., 1997), avec une dissolution très faible (<0,03%) au-dessus de pH = 3,5, ce qui explique l'augmentation importante des facteurs de sélectivité (>1000) dans le cas des lixiviations de **BR-L** avec Sol LA 0,1M.
Or, le pH du lixiviat dépend bien sûr de la concentration et de la nature (pKa) de l'acide en présence, mais également de la nature du matériau. Les matériaux **BR-L** et **BR-K** sont fortement alcalins (section III.3), de sorte que même avec un rapport L/S = 50, le pH de la solution sans LA est d'environ 10 dans les deux cas. Une certaine quantité d'ion H^+ est donc d'abord nécessaire pour neutraliser l'alcalinité des matériaux, caractérisés par le paramètre ANC (Acid neutralization capacity). Les pH plus élevés à concentration en LA égale (5,1 contre 3,6 avec Sol LA 0,1M) dans le cas de **BR-K** par rapport à **BR-L** indiquent que la valeur d'ANC est plus importante, malgré un pH identique dans l'H_2O. Cela s'explique par la présence en plus grande quantité de composés de désilication et des composés carbonatés dans l'échantillon d'origine karstique (roche mère carbonatée),

jouant un effet tampon en consommant les ions H^+ de l'acide (Gräfe et al., 2011). Pour obtenir des pH identiques avec les deux matériaux, il faudra donc une concentration en LA plus importante, ou un acide plus fort avec **BR-K**.

La température joue habituellement un rôle important dans le comportement de dissolution des solides. En effet, la température agit sur la constante de réaction (K) d'un solide selon la relation de Van't Hoff (Équation (V.11)) en fonction de la nature endothermique ($\Delta_r H^0>0$) ou exothermique ($\Delta_r H^0<0$) de la réaction :

$$\frac{d(\ln(K))}{d(T)} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad \text{(V.11)}$$

Avec :
K : la constante de réaction
T : la température
$\Delta_r H^0$: l'enthalpie standard de réaction
R : la constante des gaz parfaits

Généralement, les réactions de dissolution sont endothermiques et donc l'augmentation de température induit une augmentation de K (dans ce cas, correspondant au produit de solubilité K_{sp}), favorisant la dissolution des espèces. Ici, aucune augmentation notable n'est détectée, à pH égal, entre les deux protocoles Sol LA 0,1M (25°C et 70°C) sur **BR-L**. Une explication réside dans les effets de cinétique ou de quantité, ici indissociables de la température, qui viendraient compenser, voire surpasser l'effet de la température. Néanmoins, les différences importantes observées avec l'échantillon **BR-K** montrent que ces effets (température, cinétique, quantité) sont minimes par rapport à l'effet du pH.

Les paramètres ci-dessus (nature du matériau, pH, température) n'expliquent pas pour autant les différences non négligeables observées entre DES LA et Sol LA, quel que soit le matériau. Cet effet est donc lié à la nature même du solvant. En effet, les protocoles sont identiques et malgré le pH plus élevé dans le cas de Sol LA 1M, les LREEs (et les HREEs dans le cas de **BR-L**) y sont mieux solubilisés que dans le DES LA, confirmant les observations du chapitre 4 avec (Sol LA 9,3M) et celles des tests de dissolution des REXs.

V.4.3. Influence du HBA sur la lixiviation de BR-L

Comme dans le cas de la dissolution des REXs, une comparaison entre le DES Guc LA (HBA = chlorhydrate de guanidine) et DES LA (HBA = chlorure de choline) a été réalisée sur le matériau **BR-L** dans les mêmes conditions (15 min, 70°C, L/S = 50, L = 3 mL). Ces tests ont pour objet d'identifier d'éventuels changements de comportement de lixiviation lors de la variation du HBA dans le DES. La *Figure V.22* présente les résultats de cette étude.

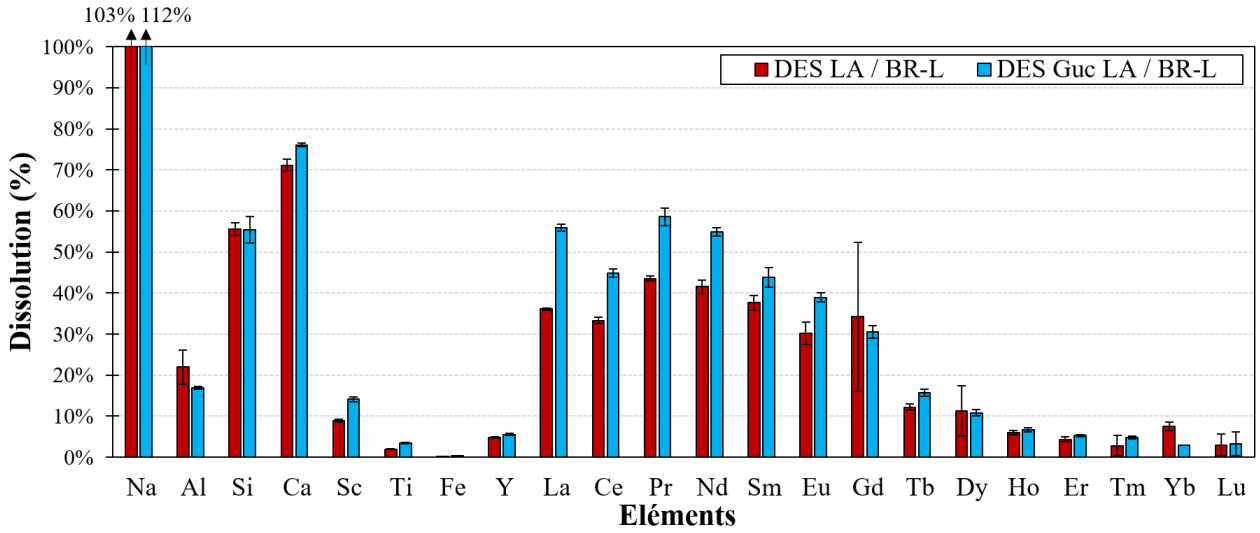


Figure V.22 : Comparaison des taux de dissolution obtenus pour les principaux éléments majeurs et les REEs après lixiviation de BR-L par le DES Guc LA et DES LA sous micro-ondes (70°C, 15 min, L/S = 50, L = 3 mL).

Dans l'ensemble, aucun changement de comportement majeur n'est visible, ni sur les éléments majeurs ni sur les mineurs, si ce n'est une légère augmentation en moyenne de la dissolution des éléments. Il est à noter que les anomalies du Gd et du La observés sur la *Figure V.20* ont disparu, confortant la thèse de l'artefact de mesure. Si la dissolution des premiers LREEs a augmenté avec le DES Guc LA (51,6% contre 38,4% dans le cas du DES LA sur la moyenne de La, Ce, Pr, Nd et Sm), celle du Fe également (0,36% contre 0,22%) de sorte que les sélectivités restent pratiquement inchangées

Ce DES n'est donc pas plus performant par rapport à l'utilisation de Sol LA 1M en matière de dissolution et de sélectivité. Aucun élément supplémentaire ne permet de conclure sur un éventuel rôle du HBA dans la capacité de dissolution des métaux dans les DESs.

V.4.4. Précipitation des REEs

Le solvant Sol LA 1M semble le plus approprié, parmi les solvants testés, pour dissoudre sélectivement (vis-à-vis des éléments majeurs) les REEs dans les BRs. Cependant, nous avons vu que cette sélectivité était partielle et nécessitait d'autres étapes de séparation afin d'obtenir des REEs de façon la plus pure possible. Dans la littérature, ces étapes sont régulièrement effectuées par extraction liquide-liquide, notamment lorsque la dissolution a été effectuée par des acides forts, ou par précipitation sélective (Jyothi et al., 2020).

Ici, une étude préliminaire a été menée sur l'utilisation de la précipitation pour maximiser la sélectivité des REEs après lixiviation de **BR-L** par Sol LA 1M, dans différentes conditions. L'objectif est soit de précipiter les REEs en laissant tous les éléments majeurs

en solutions, soit de précipiter sélectivement les éléments majeurs pour concentrer les REEs en solution. Un intérêt particulier serait d'entrevoir également une précipitation sélective intra-REEs.
Parmi les espèces chimiques faisant précipiter les REEs de manière sélective, l'acide oxalique est souvent utilisé dans la littérature (Lallemand et al., 2022; Liu et al., 2020; Pateli et al. 2020a; Riaño et al., 2017). Malheureusement, cette précipitation se fait en fonction du rayon ionique de l'ion, ce qui entraîne également l'ion Ca^{2+} (r = 100 pm en coordination 6 (Dronskowski, 2005; Shannon, 1976)). Or celui-ci est présent en grande quantité dans le surnageant (*Figure V.20*). De plus, la chélation est tellement forte avec l'oxalate que tous les REEs sont entraînés en même temps.

Des tests de précipitation ont d'abord été effectués grâce à des simulations logicielles (Spana, Phreeqc). Ces tests ont montré que la nature et la quantité d'espèces dissoutes ou précipitées dépendent de plusieurs facteurs : le pH du milieu, la quantité relative d'éléments en présence (ions, chélatant) et la nature du chélatant. Par exemple, si à concentration égale de REE^{3+} et Ca^{2+} en solution, la précipitation par les ions oxalate en quantité stœchiométrique ($n_{oxalate} = 1,5*n_{REE}$) est favorable aux REEs à pH acide, ce n'est plus le cas lorsque la quantité d'ions Ca^{2+} est largement supérieure aux ions REE^{3+}. D'autres simulations avec des carbonates (chélatant moins fort que l'oxalate avec les REEs) ont même permis d'identifier un domaine de pH étroit (autour de pH = 6), où, dans les conditions du lixiviat, les REEs précipitent sans Ca. Néanmoins, ces tendances sont à nuancer puisque dans le cas réel, toutes les autres espèces en présence (ions métalliques, ligands lactates) vont être en compétition et vont influer sur la précipitation.

Suivant ces premières observations, une dizaine d'expériences de précipitation ont été réalisées en faisant varier (i) la nature du chélatant : carbonate de Na (Na_2CO_3, 99,5 wt%), oxalate de Na ($Na_2C_2O_4$, 99,5 wt%) et acide oxalique dihydrate ($C_2H_2O_4.2H_2O$, 99 wt%) ; (ii) la quantité de chélatant : $n_1=1,5*n_{REEs}$, $n_2=10*n_{REEs}$, $n_3=2*n_{Ca}$ et $n_4=11*n_{Ca}$; (iii) le pH : sans contrôle (sc), pH 6, 8, 10 ou 12 (par ajout de NaOH). L'ensemble des expériences réalisées sont résumées dans le *Tableau V.11*.

Tableau V.11 : Matrice des expériences de précipitation. Les cases en vert représentent les conditions ou plus de 70% des REEs ont précipité. sc : sans contrôle du pH. av : le contrôle du pH a eu lieu avant l'ajout du chélatant. ap : le contrôle du pH a eu lieu après l'ajout du chélatant.

Chélatant	**n_1**=1,5*n_{REEs}	**n_2**=10*n_{REEs}	**n_3**=2*n_{Ca}			**n_4**=11*n_{Ca}
Na_2CO_3	sc	sc	sc	pH 6 (av)	pH 10 (ap)	
$Na_2C_2O_4$	sc	sc	sc	pH 6 (av)	pH 8 (ap)	
$C_2H_2O_4$		sc				sc
Aucun (NaOH)	pH6		pH 12			

Parmi ces expériences, seules quatre conditions (en vert dans le *Tableau V.11*) ont permis une précipitation de plus de 70% des REEs. Une des conditions nécessaires est un large excès de chélatant (condition n_3 ou n_4). En effet, la précipitation n'est pas assez sélective des REEs pour qu'une quantité proche de la stœchiométrie des REEs suffise. Il faut également que le pH soit acide lors de l'ajout du chélatant (pH de la solution initiale = 2,15). En effet, la diminution du pH joue un rôle d'activation en fragilisant les complexes tri-lactates présents en solution et ainsi permettre la compétition avec les espèces ajoutées (Meng et al., 2023). Un pH final élevé (≥ 8) conduit également à une précipitation des REEs, mais plus vraisemblablement sous la forme d'hydroxydes que de complexe métal-ligands, dû à l'action des groupements OH^-.

Les résultats des quatre meilleures conditions de précipitation sont présentés dans la *Figure V.23*.

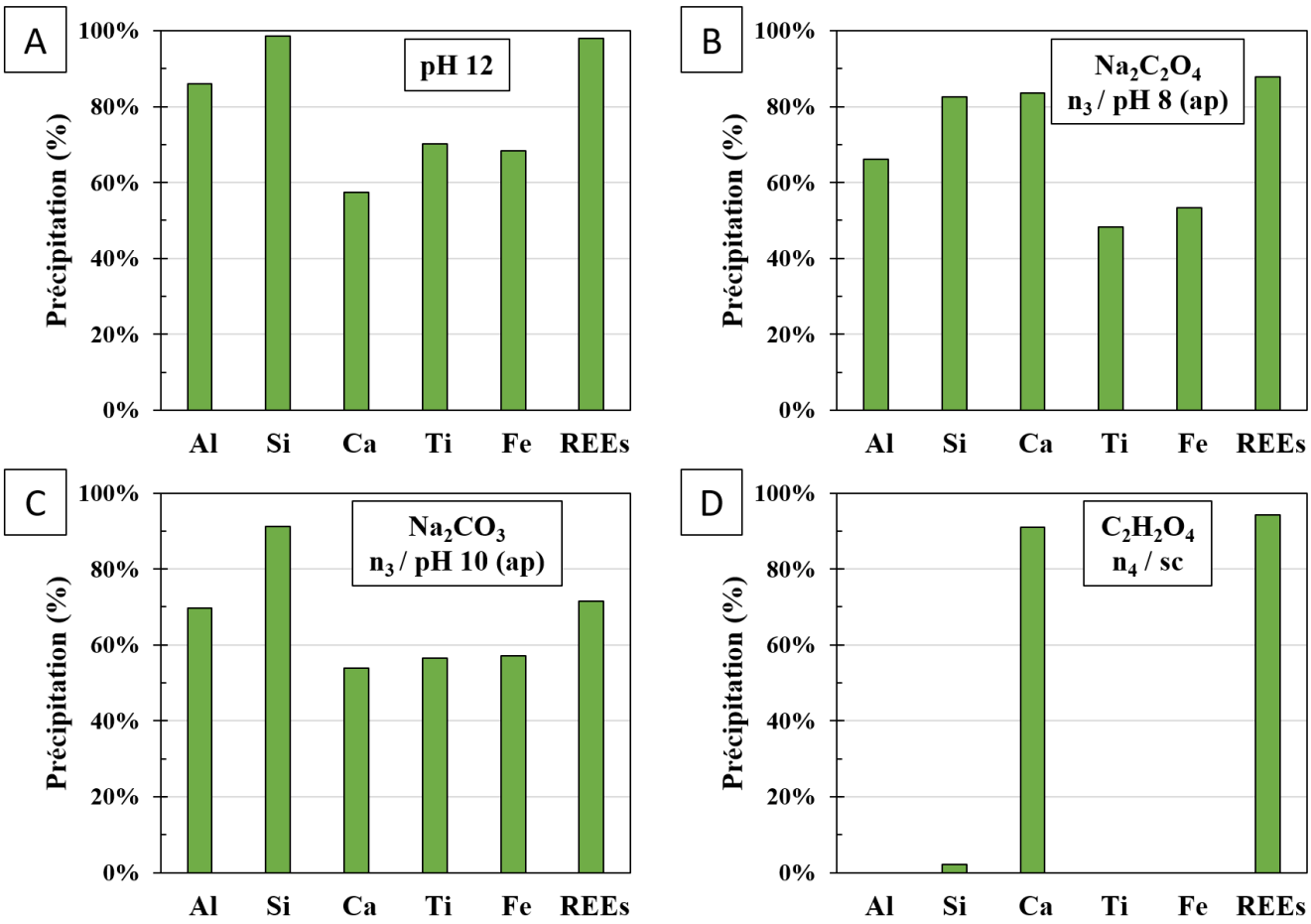


*Figure V.23 : Précipitation des éléments majeurs du lixiviat et des REEs (+Sc, Y) (moyenne) dans les quatre conditions sélectionnées : (A) ajout de NaOH jusqu'à pH 12, (B) ajout d'oxalate de Na en excès (2*n_{Ca}) puis ajustement du pH à 8, (C) ajout de carbonate de Na en excès (2*n_{Ca}) puis ajustement du pH à 10 et (D) ajout d'acide oxalique en large excès (11*n_{Ca}).*

Si un taux important de REEs a pu être précipité après ajustement à un pH basique (8, 10 ou 12), seul l'acide oxalique sans ajustement de pH (pH final = 1,37) a permis de précipiter les REEs avec une certaine sélectivité vis-à-vis des majeurs (Al, Si, Ti, Fe).

La *Figure V.24* présente les compositions chimiques du lixiviat avant et après précipitation, ainsi que les facteurs de sélectivité associés à l'étape de précipitation par rapport aux éléments majeurs (excepté Ca).

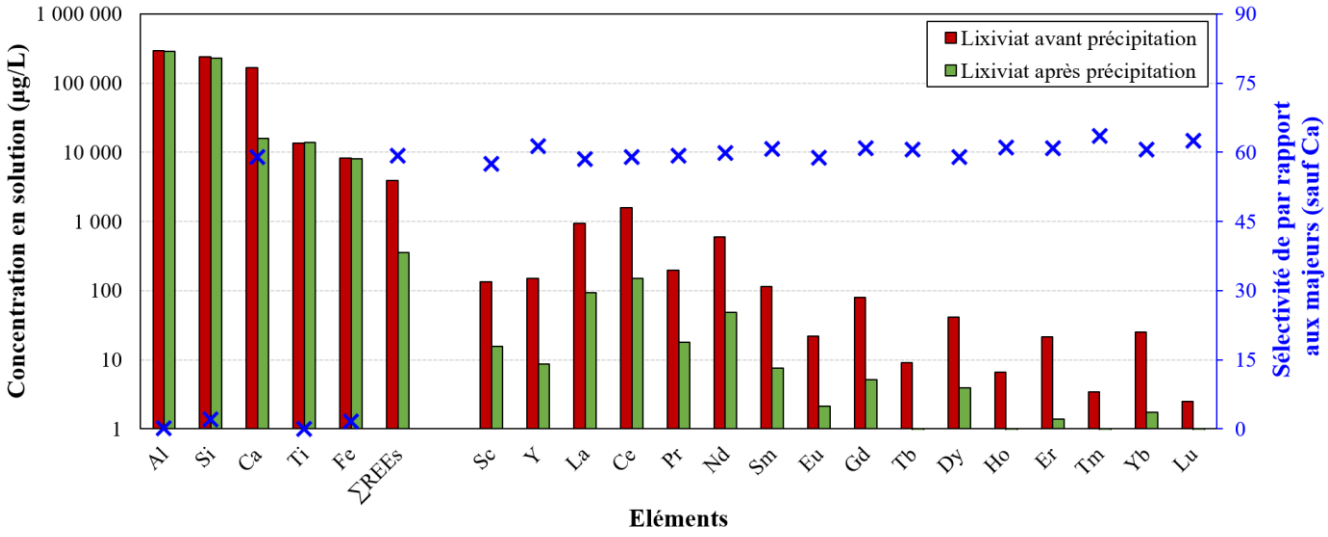


Figure V.24 : Concentration des éléments dans le lixiviat avant (en rouge) et après précipitation (en vert) avec l'acide oxalique ($C_2H_2O_4$, $n_4 = 11*n_{Ca}$, sc). Les facteurs de sélectivité par rapport aux éléments majeurs (excepté Ca) sont superposés (en bleu).

Comme attendu, une coprécipitation du Ca et des REEs est obtenue avec une bonne efficacité (> 90%), après analyse chimique des lixiviats, avant et après précipitation. Les facteurs de sélectivité pour cette étape de précipitation sont de l'ordre de 60 pour tous les REEs et le Ca, par rapport aux autres éléments majeurs. Aucune sélectivité intra-REEs observée.

Afin de vérifier la présence de REEs dans le précipité, une analyse par µXRF du culot obtenu après centrifugation a été réalisée (*Figure V.25*).
Comme attendu, le signal de l'analyse µXRF correspond majoritairement à celui du Ca. Néanmoins, les REEs ont pu être détectés, confirmant que ceux-ci se retrouvent bien dans le culot, en faible proportion par rapport au Ca, comme le laisse supposer la *Figure V.24*. L'analyse µXRF permet également de détecter des traces d'autres éléments qui ont co-précipités en faibles quantités, comme le Fe, Ti, Sr ou Zr. En effet, les résultats des analyses chimiques confirment la présence de ces éléments sous forme de traces, mais indiquent également des traces de Na, Al, Si et Th, qui ne sont pas visibles sur l'analyse µXRF.

Néanmoins, ces analyses chimiques ont été effectuées par différences entre les lixiviats avant et après précipitation, ce qui n'est pas très fiable. Une analyse chimique du précipité,

par fusion alcaline par exemple, serait nécessaire pour quantifier la présence de ces éléments (non réalisée ici par manque de matière).

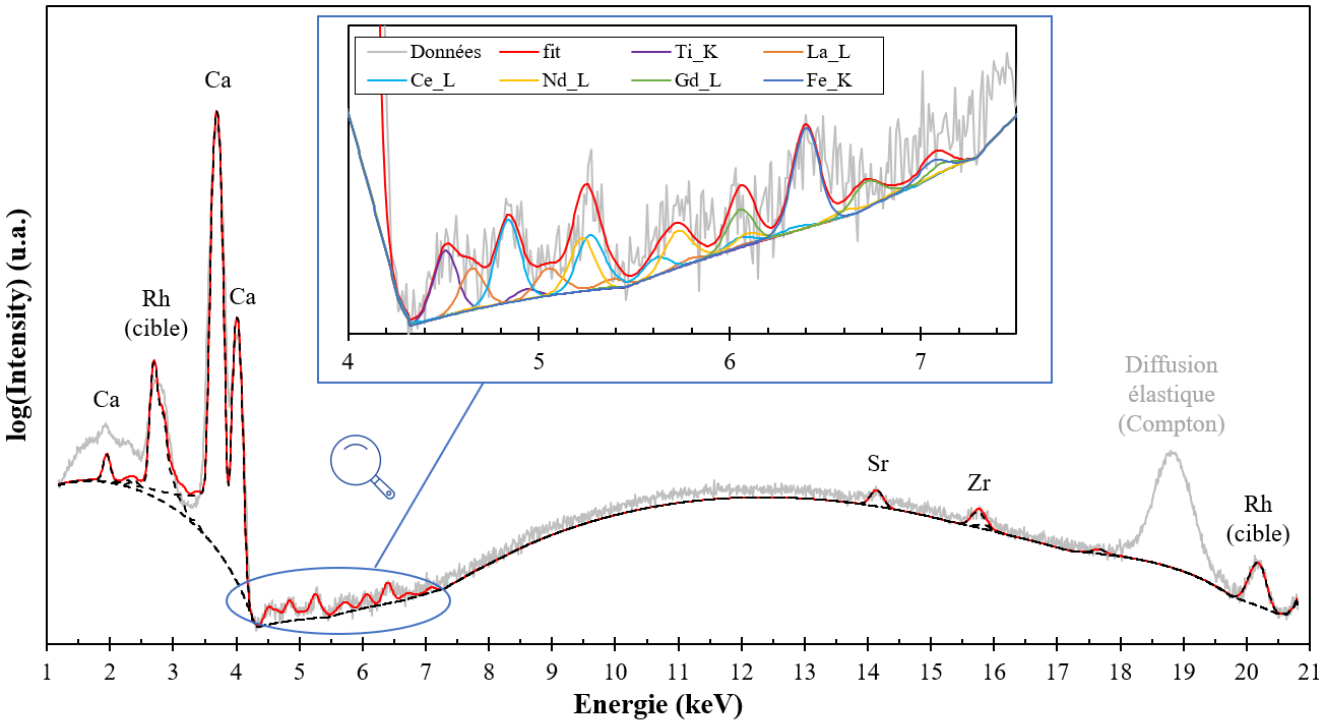


Figure V.25 : Spectres µXRF (gris clair), fit (rouge) et déconvolution des raies d'émission des éléments détectés dans le précipité obtenu avec acide oxalique (30 kV, 100 µm, 1 mA, 150 s, cible Rh). Un zoom est fait sur la zone où se situent les raies d'émission des REEs.

Dans cette partie, l'acide oxalique a été utilisé comme agent chélatant pour précipiter sélectivement les REEs à partir de la lixiviation de **BR-L** avec Sol LA 1M. Les analyses faites sur les surnageants et culots récupérés ont montré que la quasi-totalité des REEs et du Ca ont en effet précipité, mais sans entraîner d'autres éléments majeurs. Au vu de la large prédominance du Ca (1,16 wt%) par rapport aux REEs (∑REEs = 0,056 wt%) dans le matériau initial, ainsi que la grande quantité d'acide oxalique ajouté (63 mg pour 100 mg de **BR-L** initial) le précipité obtenu est encore assez faiblement concentré en REEs, et peut également contenir d'autres éléments mineurs.
Afin d'améliorer cette étape de séparation sélective, il serait intéressant d'étudier la variation de certains paramètres réactionnels (température, pH, concentration, temps) dans le but de minimiser la coprécipitation du Ca. Une autre possibilité serait d'arriver à séparer sélectivement le Ca des REEs dans le lixiviat en amont de cette étape de précipitation.

V.5. Conclusion du chapitre V

Dans ce chapitre, le solvant DES LA (correspondant au mélange ChCl:LA (0,4:0,6) + 10 wt% H_2O), considéré comme le plus prometteur pour la lixiviation sélective des REEs dans les BRs d'après le chapitre 4, a été étudié plus en détail.
La caractérisation physico-chimique (wt% H_2O, viscosité, densité, pH, spectre FT-IR) du DES et de ses dérivés s'est montrée cohérente avec les données présentes dans la littérature, et a permis de révéler le rôle important de la quantité d'H_2O sur la viscosité et la densité du DES. Néanmoins, l'influence de l'H_2O sur le diagramme SLE n'a pas pu être déterminée.

L'étude des comportements de dissolution du DES LA en présence de phases synthétiques de REEs et de BRs d'origine différente (**L-BR-Gui-E** et **K-BR-Mar-A**), caractérisés au chapitre 3, a permis de révéler que la spéciation des REEs a une large influence sur la capacité de dissolution des solvants. Par exemple, toutes les phases de REEs phosphatés synthétiques restent insolubles, ce qui est cohérent avec le très faible taux de dissolution des HREEs (< 5%) dans les BRs d'origine latéritique. Cela confirme également la différence de spéciation entre LREEs et HREEs dans ces mêmes BRs, au vu de la mise en solution élevée des LREEs (près de 40%). Le taux de dissolution des HREEs dans les BRs d'origine karstique, dont la spéciation a été identifiée comme majoritairement non phosphatée au chapitre 3, est également plus élevé (> 15%), mais reste malheureusement assez faible. Dans ce type de BRs, les LREEs se comportent de manière similaire aux HREEs, avec des taux de dissolution ne dépassant pas les 25%, suggérant des spéciations proches entre LREEs et REES, mais pas spécialement favorable à la dissolution en présence de DES LA.

La comparaison, dans les mêmes conditions, de ces comportements de dissolution avec l'H_2O pure et une solution aqueuse d'acide lactique (LA) à 1 mol/L (Sol LA 1M), ainsi que l'analyse des produits de ces expériences (lixiviats et culots) par XAS, a permis l'examen des mécanismes réactionnels à l'œuvre. Étonnamment, les mécanismes réactionnels dans le DES LA se sont révélés identiques à ceux présents dans Sol LA 1M, malgré une concentration très forte en LA, en ChCl et une faible présence d'H_2O. Le pH acide permet la dissolution des phases solides, assistés par les ligands lactates qui forment des complexes (mono-, bi- ou tri-lactates) avec les REEs en solution. Aucun changement de mécanisme n'a pu être détecté en faisant varier la composition du DES (nature du HBA, nature du HBD, quantité d'H_2O), seule la nature du complexe change en fonction de la nature du HBD.

En présence de phases synthétiques de REEs (REXs)concentrées, la stabilité de ces complexes REE-lactate(s) en solution est influencée (i) par la nature des REEs, (ii) par le pH en solution et (iii) par la concentration en ligand lactate. Plus le rayon ionique des REEs est petit (HREEs), plus les constantes thermodynamiques décrivant l'équilibre de

complexation augmentent, et donc plus les complexes formés sont stables. Plus le pH est élevé, plus les complexes tri-lactates (neutres) sont stables et donc favorisés par rapport aux complexes bi-lactates et mono-lactate (chargés). En effet, la présence du proton H^+ fragilise les liaisons REE-lactate. Plus la concentration en ligand lactate augmente en solution, plus les complexes tri-lactates sont stables (à pH égal).
Or, la solubilité dans l'H_2O des complexes neutres tri-lactates, typiquement de la forme $REE(Lact)_3.(2\text{-}3)H_2O$ varie énormément en fonction de la nature des REEs. Plus le rayon ionique des REEs diminue (HREEs), plus ils sont insolubles. De plus, cette solubilité diminue avec la température. Ainsi, les complexes tri-lactates de HREEs ont tendance à précipiter, contrairement aux complexes de LREEs, et ce d'autant plus à basse température.
Par conséquent, la dissolution des REXs dans le DES LA ou Sol LA 1M dépend essentiellement de la proportion de complexes tri-lactates en solution et de la nature de REEs. Dans le cas du DES LA, la dissolution des REXs est moins efficace par rapport à Sol LA 1M, due à une précipitation des complexes tri-lactates de REEs favorisée, malgré des pH plus faibles. Parmi les hypothèses pouvant expliquer cette accentuation de la précipitation, la concentration très élevée en ligand lactate (5,6 mol/L) doit certainement favoriser la proportion de complexes tri-lactates de REEs en solution. De plus, la faible quantité d'H_2O dans le solvant doit diminuer la solubilité de ces complexes. En effet, en passant de 12,2 wt% à 7,4 wt% et 1,4 wt% d'H_2O dans le DES LA, la quantité de La solubilisé à partir de La_2O_3 chute de 91,3% à 14, 7% puis 2,9%. Néanmoins, cet effet de l'H_2O n'a pu être découplé des effets cinétiques liés à l'augmentation corrélée de la viscosité des DESs lors de la diminution de la quantité d'H_2O.
Finalement, aucune influence de premier plan dans les mécanismes réactionnels n'a pu être observée ici concernant le HBA, bien que celui-ci doive également avoir une influence (effet stérique, compétition pour la solubilisation).

De manière générale, l'efficacité des DESs testés en présence de phases synthétiques de REEs ou de BRs, s'est révélée plus faible que celle de Sol LA 1M en ce qui concerne la quantité de dissolution des REEs et la sélectivité vis-à-vis des majeurs (dans le cas des BRs), ne laissant aucun avantage à l'utilisation de DES LA dans les conditions de cette étude.
Le lixiviat issu de la lixiviation de **BR-L** et Sol LA 1M a donc été choisi pour mener une étude de précipitation sélective des REEs. La précipitation à l'aide d'acide oxalique en large excès a été la plus efficace, permettant de récupérer les REEs (>90%) et le Ca (>90%) de façon sélective par rapport aux autres éléments majeurs présents dans le lixiviat (Fe, Al, Ti, Si).

VI. CHAPITRE VI : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

VI.1. Conclusion générale

Afin de réduire la pression sur l'extraction primaire dans un contexte de surexploitation des ressources, et de garantir un approvisionnement sûr et durable en éléments de terres rares (REEs), ce projet de thèse a étudié la possibilité d'exploiter les résidus miniers et industriels comme sources secondaires de REEs. Plus précisément, l'objectif général de cette étude était d'évaluer le potentiel des solvants eutectiques profonds (DESs) comme agent de lixiviation sélective des REEs présents en faibles teneurs dans ces matrices complexes, à travers le cas d'étude des résidus de bauxite (BRs).

La démarche générale et les principaux résultats de cette étude sont présentés sur la *Figure VI.1*.

Tout d'abord, 18 résidus miniers et industriels, dont 12 BRs ont été caractérisés. Parmi ceux-ci, seuls les BRs et éventuellement l'échantillon de phosphogypse (**R-Phos-1**) ont révélé un certain potentiel en tant que sources secondaires de REEs en raison de leur concentration en REEs supérieure à la concentration moyenne de la croûte terrestre.
Une caractérisation approfondie des échantillons de BRs, présentant des origines de minerai, des conditions et des durées de stockage différentes, a permis d'étudier l'influence de ces facteurs sur les propriétés des BRs et notamment la spéciation des REEs dans ces matrices. En effet, l'un des objectifs de cette étude consistait à faire un lien entre la spéciation des REEs dans un résidu et son comportement de dissolution dans les solvants.
À l'aide de la complémentarité de différentes méthodes d'analyse (ICP-MS, DRX, MEB-EDX, XAS), il a été montré pour la première fois qu'en plus de la concentration en REEs et la minéralogie des éléments majeurs, la spéciation des REEs dans les BRs était corrélée à l'origine géologique du minerai de bauxite dont ils sont issus. Au contraire, aucune influence des conditions de stockage ni de l'âge des BRs sur la spéciation des REEs n'a pu être déterminée.
Si les éléments de terres rares lourdes (HREEs) se trouvent essentiellement sous la forme de particules de phosphate pures et cristallisées (xénotime) dans les BRs d'origine latéritique, leur spéciation dans les BRs d'origine karstique semble plus complexe. La majorité des HREEs serait alors adsorbée ou incorporée dans différents minéraux (oxyhydroxyde de fer, hydroxyapatite, hydroxydes, aluminosilicates) avec des variations selon les conditions géologiques de formation du minerai de bauxite karstique.
Concernant les éléments de terres rares légères (LREEs), quelques particules ont pu être observées, mais la spéciation moyenne « bulk » des LREEs n'a pas pu être déterminée en raison des limites provenant des techniques d'analyse utilisées. Des indices ont tout de même été rassemblés pour montrer l'existence d'une différence de spéciation entre LREEs et HREEs dans les BRs d'origine latéritique.

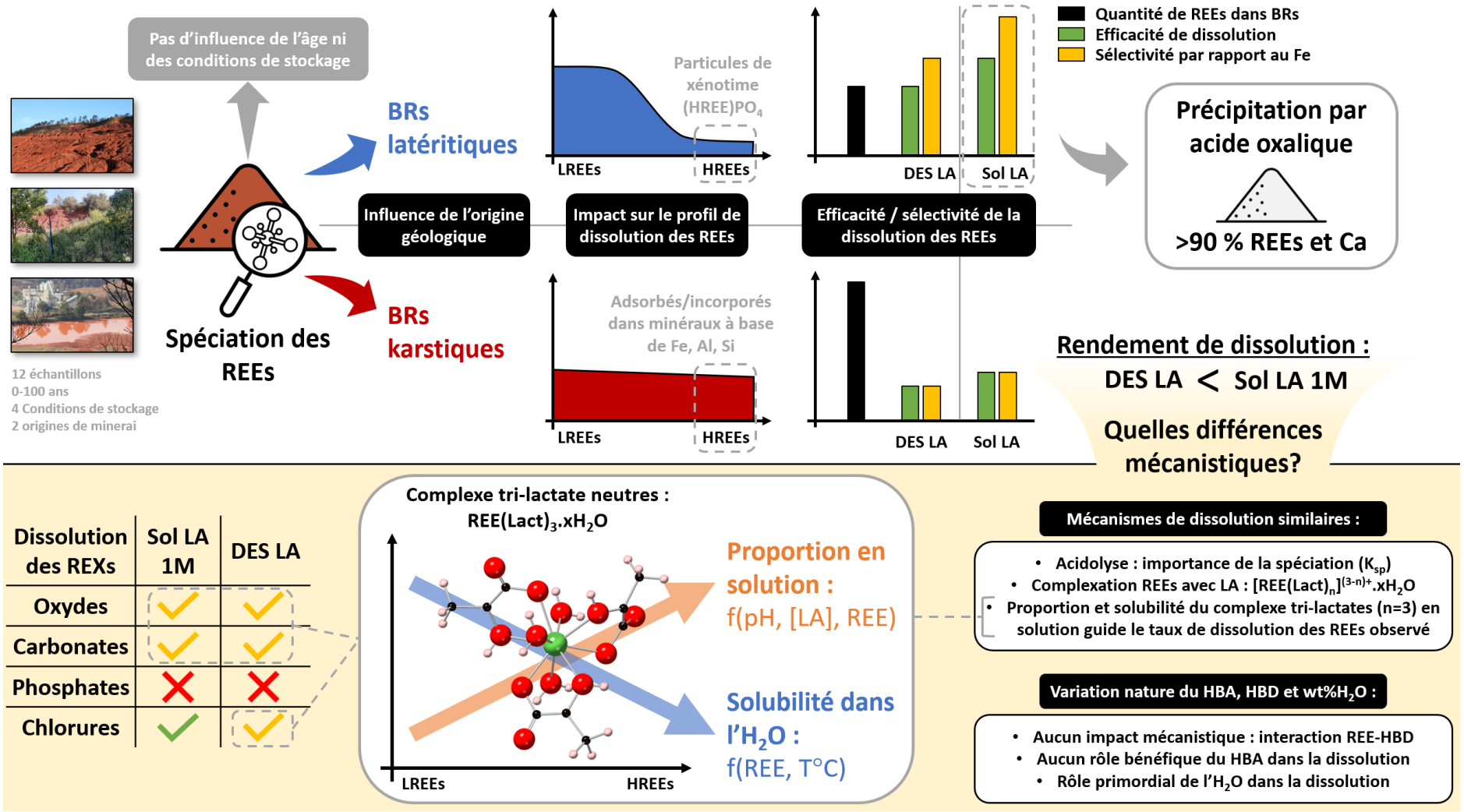


Figure VI.1 : Schéma conceptuel bilan de ces travaux de thèse.

Ces BRs de différentes origines ont ensuite fait l'objet de procédés de lixiviation en contact de solvants eutectiques profonds (DESs) à base d'acide organique et de solutions aqueuses d'acide organique correspondant. Une corrélation a ainsi pu être faite entre la spéciation des REEs et leur comportement de dissolution. En effet, les BRs d'origine latéritique présentent une différence de comportement nette entre les LREEs, plutôt bien solubilisés (jusqu'à >50%), et les HREEs, très faiblement solubilisés (<5%). De plus, le profil de dissolution des BRs d'origine karstique est assez différent, avec très peu de différence entre LREEs et HREEs mais un taux de dissolution relativement faible (15-25%).

Tous les protocoles retenus se trouvent être sélectifs du Fe (<1% de dissolution), l'élément le plus abondant dans les BRs, et dans une moindre mesure du Ti. C'est particulièrement le cas avec les BRs d'origine latéritique, mais dans tous les cas, les protocoles sont peu ou pas sélectifs des autres éléments majeurs, qui se retrouvent en grandes quantités dans les lixiviats (Na, Al, Si, Ca).

Parmi les dizaines de DESs testés pour cette étape de lixiviation, le système à base d'acide lactique (LA), et de chlorure de choline (ChCl) de composition molaire ChCl:LA (0,4:0,6) + 10 wt%H_2O, a été identifié comme le plus efficace. Néanmoins, dans les mêmes conditions, la solution aqueuse de LA (à 1 mol/L) s'est avérée encore plus efficace, en matière de pourcentage de dissolution et de sélectivité vis-à-vis des majeurs. Dans ce dernier cas, les REEs présents dans le lixiviat ont pu être extraits (> 90%) par une simple étape de précipitation à l'aide d'acide oxalique, de manière sélective des autres éléments en solution, excepté le Ca qui coprécipite.

Afin de comprendre les similarités de comportement et les différences d'efficacité, entre les DESs et les solutions aqueuses d'acides organiques dans le cas d'étude des BRs, une étude des mécanismes réactionnels a été menée sur ces solvants à base de LA dans le cas simplifié de la dissolution de phases synthétiques de REE.

Il a ainsi été montré que la solubilité des REEs dépendait fortement de la spéciation des phases synthétiques. Les phosphates de REEs, par exemple, sont insolubles dans tous les solvants testés, en cohérence avec les données thermodynamiques (produit de solubilité). Cela explique en grande partie le très faible taux de récupération des HREEs dans les BRs d'origine latéritique. Néanmoins pour de nombreuses phases, la solubilité dépend également de la nature des REEs. À l'aide d'un couplage entre analyses chimiques, observations et mesures XAS, il a été mis en évidence que dans le cas du DES et de la solution aqueuse à base de LA, les REEs en solution se trouvent majoritairement sous la forme des mêmes complexes métal-ligands hydratés ($[REE(Lact)_n]^{(3-n)+}.xH_2O$) mono- (n=1), bi- (n=2) ou tri-lactate(s) (n=3). La dissolution des REEs dans le DES LA et la solution aqueuse de LA et est alors dictée par la proportion et par la solubilité des complexes tri-lactates neutres formés en solution. Or, la formation des complexes tri-lactates est favorisée lorsque le pH et la concentration en ligand lactate augmente, mais aussi lorsque le rayon ionique des REEs diminue (constantes de complexation des HREEs supérieures aux LREEs). De plus, la solubilité de ces complexes diminue avec la température, mais aussi lorsque le rayon ionique des REEs diminue, induisant alors une précipitation accentuée dans le cas des HREEs par rapport aux LREEs.

Un dernier enjeu de cette étude consistait alors à faire varier la nature du solvant et la quantité d'H_2O présente dans le DES pour mieux comprendre le rôle de chacun de ses composants et essayer d'expliquer la plus faible efficacité du DES LA, constamment observée par rapport à la solution aqueuse de LA. Aucun changement de mécanisme de dissolution n'a pu être identifié en faisant varier la composition du DES. Le HBA (accepteur de liaison hydrogène) ou son contre-ion (ici Cl^-) ne sont jamais directement en interaction avec les REEs, c'est toujours le HBD (donneur de liaison hydrogène) qui joue ce rôle en formant des complexes REE-HBD, plus ou moins stables et solubles, comme dans le cas de LA. En plus de la forte concentration en HBD dans le DES, jouant sur la proportion de complexes insolubles, la quantité d'H_2O s'est également avérée cruciale dans la capacité de dissolution des DESs : plus celle-ci diminue, moins le DES est efficace.

À la lumière de ses résultats, il apparait alors que l'utilisation d'un DES à base d'acide organique, par ajout du HBA (et de son contre-ion) par rapport à un système acide organique + H_2O, n'a pas d'intérêt particulier dans ces conditions pour la lixiviation sélective des REEs. En effet, le DES n'apporte pas d'avantage concret d'un point de vue de la dissolution ou de la sélectivité, sans changement de mécanisme réactionnel permettant d'envisager de futurs bénéfices. Aussi, par rapport à la solution aqueuse d'acide organique correspondant, il entraîne un ensemble de contraintes supplémentaires en matière de manipulation, d'analyse et de coût.

VI.2. Avancées et perspectives de l'étude

Néanmoins, cette étude exploratoire a permis d'effectuer certaines avancées et d'ouvrir de nombreuses perspectives intéressantes pour la suite de ce champ d'étude.

En ce qui concerne la caractérisation des résidus miniers et industriels, les résultats de cette étude montrent d'abord l'intérêt et la nécessité de croiser plusieurs techniques d'analyse afin de caractériser au mieux les éléments mineurs dans ces matrices complexes. Ce n'est qu'en couplant des analyses quantitatives et qualitatives, mais aussi à différentes échelles de la matière qu'il a été possible de détecter certaines différences de spéciation des REEs dans les BRs.
Cette étude a également montré que la caractérisation des éléments mineurs dans des matrices complexes nécessite des technologies et des infrastructures de pointes (lignes synchrotron), et revient constamment à tutoyer les limites des techniques utilisées. Cela permet de se rendre compte des avantages et inconvénients de chaque méthode et de cerner la possibilité ou l'impossibilité de futurs approfondissements.
Dans le cas de la spéciation des LREEs dans les BRs, les limites atteintes en XAS au seuil L_3 du La (et Nd) pourraient en partie être levées par le changement du seuil d'étude. Soit au seuil L_1 (en mode HERFD), où la partie XANES semble être plus sensible qu'au seuil L_3,

soit au seuil K, où les interférences avec les autres éléments disparaissent et où la partie EXAFS semble donner des informations intéressantes. Les points cruciaux seraient alors d'obtenir un signal de qualité par l'optimisation de la ligne synchrotron (augmentation du flux de photon, efficacité du détecteur de fluorescence) et d'étendre le choix des composés modèles aux spéciations les plus probables (notamment adsorption et dopage des différents minéraux présents). Ce dernier point est également valable pour la spéciation de l'Y dans les BRs d'origine karstique.
Afin de discriminer plusieurs composés de références ou échantillons avec des signaux XAS très proches, comme cela a souvent été le cas lors de cette étude, il serait également envisageable de combiner des informations de spectroscopie d'émission et d'absorption des rayons X, à travers des cartographies RIXS (Zasimov et al., 2022). Cette technologie permet aussi de sonder plusieurs seuils en une seule analyse (voir plusieurs éléments), avec l'inconvénient de demander plus de temps d'analyse.

Une approche indirecte pour mieux évaluer les différentes spéciations en présence dans les résidus serait de sonder les échantillons avant et après les procédés de dissolution partielle, afin d'identifier l'évolution de la spéciation selon ce qui a été mis en solution (Taggart et al., 2018). Cela permettrait également de faire le lien avec les capacités de dissolution sélective des solvants.
Des protocoles de lixiviation séquentielle déjà établis (ex : procédure normalisée par le Bureau Commun des Références (BCR)) permettent de séparer certaines fractions précises des matériaux (échangeable, adsorbée, oxydable…). L'analyse des différents lixiviats et culots pourrait donc permettre de mieux connaitre la matrice (Denys et al., 2021).

Bien que les techniques d'analyse ponctuelle (MEB-EDX ou EPMA) aient montré leur limite dans ces travaux, des alternatives existent. Par exemple, l'utilisation d'une ICP-MS par ablation laser (LA-ICP-MS) est une manière de détourner les limites de détection des spectromètres EDS ou WDS, tout en acquérant une information locale sur les colocalisations dans les minéraux (cependant la résolution spatiale (8-10 µm) reste encore un frein pour l'étude des BRs). Certaines technologies synchrotron avec des faisceaux focalisés (µXRF, nanoXRF, µXAS) permettent également d'aller bien au-delà des limites de détection des appareils utilisés dans cette étude et de réaliser des cartographies chimiques des REEs (Lallemand et al., 2022) ou de leur spéciation. Il serait même possible de réaliser des analyses couplées µXAS et µXRF, en focalisant le faisceau sur différents types de minéraux majoritaires présents dans les BRs afin d'acquérir une information de distribution et de spéciation des REEs de façon simultanée (Nagasawa et al., 2023).
Ces perspectives techniques permettraient d'améliorer l'identification de la spéciation des REEs dans les résidus miniers et industriels, comme les BRs.

Dans ces travaux de thèse, l'origine du minerai de bauxite a été identifiée comme le facteur principal influençant la minéralogie des phases majeures, ainsi que la spéciation des REEs dans les BRs, induisant différents comportements de dissolution. L'absence d'influence

des conditions et du temps de stockage des BRs constitue d'ailleurs un atout en faveur du traitement à grande échelle de ces résidus.
Cependant, ces travaux ont également mis en évidence une variabilité géographique de la spéciation des REEs, liée à la géologie locale du gisement de bauxite. Il serait donc important d'élargir cette étude de la variabilité de l'origine aux principaux pays générateurs de BRs et éventuellement de faire le lien avec la nature géologique des gisements de bauxite associés. Cela permettrait d'avoir davantage de recul sur la possibilité d'exploiter à l'échelle mondiale les réserves historiques de BRs et les flux générés actuellement comme des sources potentielles de REEs.

Concernant les procédés de lixiviation des BRs, tous les tests effectués dans cette de thèse (et particulièrement l'étape de screening) sont issus de protocoles non optimisés (temps, température, cycles, rapport L/S, concentration d'acide dans les solutions aqueuses), et le chapitre 4 a pu montrer l'influence de certains de ces paramètres. Une étude paramétrique avec plan d'expérience serait à terme nécessaire pour connaitre la marge d'amélioration des résultats en matière de dissolution et de sélectivité avec les solvants sélectionnés dans cette étude.
De même, l'étape de précipitation par l'acide oxalique doit être soumise à optimisation, concernant la quantité de chélatant à utiliser et les conditions favorisant la meilleure récupération des REEs (rendement, sélectivité). Une étude plus précise de la chimie du précipité formé (par ICP-MS par exemple) devrait donner un aperçu du travail restant avant de récupérer des oxalates de REEs de façon la plus pure possible. Déjà, le Ca a pu être identifié comme l'élément non désirable le plus présent dans le précipité. Il serait particulièrement utile de pouvoir séparer sélectivement celui-ci avant ou après l'étape de précipitation. Les méthodes d'extraction liquide-liquide ou solide-liquide sont particulièrement sélectives et pourraient servir de point de départ à cette future étude (Fonseka et al., 2021). Il serait également possible de s'inspirer des techniques d'enrichissement des minerais utilisées dans l'industrie (ex : flottation, séparation électrostatique) pour éliminer les minéraux indésirables avant lixiviation (Boulanger et al., 2019).

Concernant la compréhension des mécanismes de dissolution dans le DES LA, les résultats obtenus ne confirment pas ceux de la principale étude identifiée portant sur le même système en présence de REEs (Amphlett et al., 2022). De plus, la plupart des études portant sur les DESs à base de ChCl font l'hypothèse ou montre que le HBA joue un rôle dans la dissolution et que le métal se trouve sous forme de complexe en interaction avec les ions Cl^-, ce qui n'a pas pu être montré dans les caractérisations mises en œuvre dans notre étude (Abbott et al., 2006; Hartley et al., 2014; Liu et al., 2020; Pateli et al., 2020c).
Il semble donc pertinent d'explorer la validation des hypothèses émises dans notre étude en faisant varier les paramètres du système (concentration en HBA, HBD, nature du contre-ion ou concentration en REE introduite), mais aussi par d'autres analyses. Une analyse plus poussée des précipités issus des dissolutions avec les DESs pourrait permettre de vérifier que le HBA n'est pas présent et que leur structure est identique aux

précipités caractérisés dans les solutions de LA. Les lixiviats pourraient également être davantage analysés.
Dans cette étude, des mesures par spectroscopie de masse ont été entreprises sur les lixiviats (DES LA et solutions de LA), mais n'ont à ce jour pas permis de caractériser précisément la nature des complexes en solution. Dans la littérature des mesures par spectroscopie FTIR, UV/vis, RMN ou spectroscopie de masse, potentiellement couplées à une chromatographie par exclusion stérique ont déjà été utilisées pour caractériser les DESs chargés en métal (Gupta et al., 2020; Liu et al., 2020; Ruzik & Dyoniziak, 2022; Tang et al., 2022; Wang et al., 2023). Des informations acquises par diffusion des rayons X et neutrons aux petits angles (SAXS, SANS) pourraient également permettre de caractériser les phénomènes à l'échelle supramoléculaire dans les DESs (ex : agrégation des complexes) (Manasi et al., 2023; Raghuwanshi et al., 2014). Ces démarches sont autant de pistes potentielles, en complément des données obtenues par XAS, pour acquérir une meilleure compréhension de l'interaction métal-DES.
Des efforts sont également encore nécessaires pour dissocier le rôle direct de l'H_2O dans les mécanismes réactionnels, de ses effets indirects sur le DES, notamment l'évolution des propriétés physico-chimiques (viscosité, densité).

Une autre approche pour aborder ces questions mécanistiques serait d'avoir recours à des logiciels de modélisation thermodynamique (COSMO-RS) et de dynamique moléculaire afin de mieux comprendre les propriétés des DESs et potentiellement de simuler les interactions métal-DES (Atilhan & Aparicio, 2018; Behnajady et al., 2024). Par exemple, les simulations de Stefanovic et al. (2017) ont montré que selon la nature du HBD, les réseaux de liaisons hydrogène dans les DESs étaient très différents. Certains HBD peuvent privilégier des interactions HBD-HBD, même en présence de HBA, affaiblissant alors l'intercalation de l'ion Cl^- dans la structure qui est à l'origine de l'abaissement du point de fusion du mélange (par rapport à l'idéalité). Or, parmi les DESs étudiés par Crespo et al. (2018), le mélange entre ChCl et LA est celui qui montre le plus faible écart à l'idéalité, remettant en question sa nature même de DES et donc sa capacité à se comporter différemment d'une simple solution aqueuse de LA.

VI.3. Perspectives générales et ouverture

De manière plus générale, l'utilisation de solvants eutectiques profonds pour la lixiviation sélective entraîne de nombreuses contraintes. Leur forte viscosité et leur non-volatilité induisent des problématiques de manipulation (prélèvement, agitation), de cinétique de réaction, de récupération des précipités ou des résidus de lixiviation, ainsi que des pertes de solvant lors du transfert de la solution. Ces contraintes impliquent inévitablement des difficultés ou des investissements dans une perspective d'industrialisation de tels procédés (Binnemans & Jones, 2023). Et si l'étude d'autres

familles de DESs moins visqueux, comme les DESs à base de polyols (Chen et al., 2019; Tang et al., 2022), est envisageable, leur utilisation n'en reste pas moins soumise à certains questionnements. Notamment, le fait d'utiliser des produits non ou peu dilués pose la question du coût économique, mais surtout environnemental de tels solvants par rapport aux systèmes plus classiques. Par exemple, l'utilisation du DES LA plutôt qu'une solution aqueuse d'acide lactique (1 mol/L), revient à multiplier par 6 la quantité d'acide lactique pour un même volume de solvant, en plus de substituer l'eau, par une grande quantité de ChCl. De plus, le changement de nature de solvant ne garantit pas que les autres étapes des procédés classiques (ex : extraction liquide-liquide, recyclage du solvant) soient efficaces ou faisables sans dégradation du solvant.
Il est aisément compréhensible que l'utilisation de tels solvants doive être justifiée par des changements drastiques des propriétés de dissolution (rendement, sélectivité) ou alors des avantages uniques concernant le reste du procédé de récupération des métaux. Dans le cas présent, il semble donc plus judicieux de se focaliser sur ce qui fait la particularité des DESs, comme la possibilité de dissolution assistée par électrochimie ou la récupération des REEs par électrodéposition (Abbott et al., 2011; Pateli et al., 2020b; Tran et al., 2019).

Tous ces choix techniques doivent ensuite être considérés et évalués sur un plan économique et environnemental au regard des solutions ou situations existantes (ex : acide minéral vs acide organique), ce qui n'a pas été abordé dans ces travaux. Pour cela, des études spécifiques à l'aide d'outils de type analyse de cycle de vie ou analyse coûts-bénéfices sont nécessaires avant d'adopter une technologie (Narayanan et al., 2018; Ujaczki et al., 2018; Zaib et al., 2022).
La publication de Binnemans & Jones (2022) propose également 12 principes à prendre en compte pour guider le développement des procédés hydrométallurgiques vers plus de durabilité (*Figure VI.2*).
Parmi ces principes, ce projet de thèse a abordé l'objectif général de l'exploitation minière « zéro-déchet », l'usage de produits chimiques bénins et la réduction de la diversité chimique par le choix d'une lixiviation sélective en présence de solvants dits « verts », et celui de la maximisation de l'efficacité énergétique et temporelle par l'utilisation du chauffage micro-onde à une température de fonctionnement relativement basse. Afin d'aller plus loin dans la démarche, d'autres principes pourraient être abordés, notamment celui de la minimisation de déchets et de l'élimination sécurisée des éléments potentiellement dangereux.

En effet, la dissolution sélective des REEs dans les résidus miniers et industriels implique nécessairement la production de fractions résiduelles. Selon le procédé subi, ces dernières auront des propriétés physico-chimiques spécifiques (ex : acidité) et pourront être enrichies en métaux à valoriser (ex : métaux critiques (CRMs)) ou au contraire en métaux toxiques à éliminer.

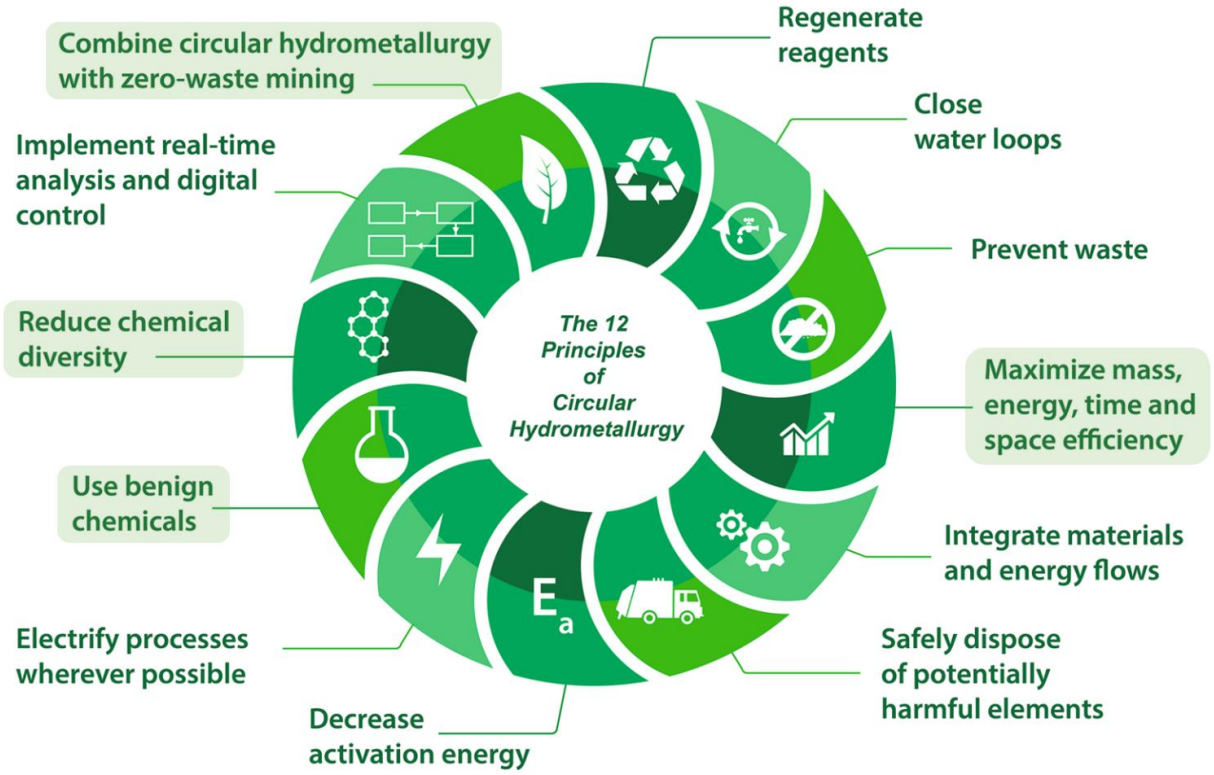


Figure VI.2 : Les 12 principes de l'hydrométallurgie circulaire, d'après Binnemans & Jones (2022).

Dans une démarche de valorisation totale du déchet, la récupération des REEs n'est donc qu'une étape. Il convient alors d'intégrer ces recherches dans des projets plus vastes, comprenant le suivi des propriétés et des autres éléments présents dans le déchet afin de réfléchir aux différentes voies de valorisation ou d'élimination des fractions résiduelles. Dans cette idée, les travaux de cette thèse ont fait partie du projet ANR RECALL (Sustainable RECovery of vALuable metaLs in bauxite residue), dont l'objectif est de concevoir un procédé durable de valorisation des résidus de bauxite, permettant à la fois la récupération des métaux critiques et l'utilisation de la matrice riche en Fe. Ce projet comprend également une évaluation économique, sociale et environnementale des différentes solutions envisagées, à destination des entrepreneurs, décideurs politiques et citoyens.

Enfin, les connaissances acquises dans le domaine de la dissolution sélective des REEs, présents en faibles teneurs dans des matrices complexes, peuvent également profiter à l'étude de l'exploitation des sources secondaires de manière générale (mine urbaine) et des sources primaires non conventionnelles (Charles et al., 2022; Jowitt et al., 2017; Weng et al., 2013).

VII. ANNEXES

Journal of Hazardous Materials 464 (2024) 132941

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Research Paper

Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions

Julien Couturier [a,*], Pierre Tamba Oularé [a,b], Blanche Collin [a], Claire Lallemand [a], Isabelle Kieffer [c], Julien Longerey [a], Perrine Chaurand [a], Jérôme Rose [a], Daniel Borschneck [a], Bernard Angeletti [a], Stéven Criquet [d], Renaud Podor [e], Hamed Pourkhorsandi [f], Guilhem Arrachart [e], Clément Levard [a,*]

[a] Aix-Marseille Univ, CNRS, IRD, INRAE, CEREGE, 13545 Aix-en-Provence, France
[b] ISMGB, BP 84 Boké, République de Guinée, France
[c] OSUG, Université Grenoble-Alpes, CNRS, Grenoble, France
[d] Aix-Marseille Univ, Avignon Université, CNRS, IRD, IMBE, Marseille, France
[e] ICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France
[f] Laboratoire G-Time, Université Libre de Bruxelles, CP 160/02, 50, Av. F.D. Roosevelt, 1050 Brussels, Belgium

Annexe A. Liste et synthèse des composés de référence

Tableau VII.1 : Liste des composés de référence utilisés pour les expériences synchrotron au seuil du La (ads. = adsorption / dop. = dopage).

Nom du composé	Type	Détails
La^{3+} en solution	Synthèse	Liquide, pH = 5 / à partir de $La(NO_3)_3$
La_2O_3	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%)
$La(OH)_3$	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%)
$La_2(CO_3)_3$	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%) / hydraté
$LaCl_3$ hydrate	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%) / hydraté / très hygroscopique
$LaCl_3$ anhydre	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%), produit anhydre (ampoule scellée) / pastille préparée sous azote
$LaPO_4$ rhabdophane	Synthèse	Lyophilisé & chauffé à 200°C
$LaPO_4$ monazite	Synthèse	Lyophilisé & chauffé à 900°C
La-citrate sol.	Synthèse	Liquide, pH 5 (≈ 7000 ppm)
La-lactate sol.	Synthèse	Liquide, pH 5 (≈ 7000 ppm)
La-oxalate	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%) / hydraté
La ads. cancrinite pH9	Synthèse	Adsorption $Na_6Ca_2(CO_3,Al_6Si_6O_{24}).2H_2O$ (≈ 1000 ppm)
La ads. goethite pH7	Synthèse	Adsorption FeO(OH) (≈ 1000 ppm)
La ads. goethite pH9	Synthèse	Adsorption FeO(OH) (≈ 1000 ppm)
La ads. kaolinite pH9	Synthèse	Adsorption $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (≈ 1000 ppm)
La dop. calcite	Synthèse	Dopage $CaCO_3$ (≈ 1000 ppm)
La dop. goethite	Synthèse	Dopage FeO(OH) (≈ 1000 ppm)
La dop. hématite	Synthèse	Dopage Fe_2O_3 (≈ 1000 ppm)

Tableau VII.2 : Liste des composés de référence utilisés pour les expériences synchrotron au seuil du Nd (F crist. = faiblement cristallisé / H crist. Hautement cristallisé / ads. = adsorption / dop. = dopage).

Nom du composé	Type	Détails
Nd^{3+} en solution 1	Synthèse	Liquide, pH = 5 / à partir de $Nd(NO_3)_3$
Nd_2O_3	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%)
$Nd(OH)_3$	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%)
$Nd_2(CO_3)_3$	Commercial	Alfa Aesar (≥99,9%) / hydraté
$NdPO_4$ churchite F crist.	Synthèse	Lyophilisé & chauffé à 200°C
$NdPO_4$ monazite H crist.	Synthèse	Lyophilisé & chauffé à 900°C
Nd-acétate	Commercial	Sigma Aldrich (≥99,9%) / hydraté
Nd-asparagine sol.	Synthèse	Liquide (5000 ppm)
Nd-citrate sol.	Synthèse	Liquide (5000 ppm)
Nd-lactate sol.	Synthèse	Liquide, pH = 1,4 (5000 ppm)
Nd ads. goethite pH7	Synthèse	Adsorption FeO(OH) (≈ 500 ppm)
Nd ads. kaolinite pH9	Synthèse	Adsorption $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (≈ 500 ppm)
Nd dop. calcite	Synthèse	Dopage $CaCO_3$ (≈ 1000 ppm)

Tableau VII.3 : Liste des composés de référence utilisés pour les expériences synchrotron au seuil de l'Y (F crist. = faiblement cristallisé / M crist. = moyennement cristallisé / H crist. Hautement cristallisé / ads. = adsorption / dop. = dopage).

Nom du composé	Type	Détails
Y^{3+} en solution 1	Synthèse	Liquide, pH = 2,2 / à partir de $Y(NO_3)_3$
Y^{3+} en solution 2	Synthèse	Liquide, pH = 2,1 / à partir de YCl_3
Y_2O_3	Commercial	Acros Organics (≥99,9%)
$Y(OH)_3$	Synthèse	Séché à 70°C
$Y_2(CO_3)_3$	Commercial	Alfa Aesar (≥99,9%) / hydraté
$Y(NO_3)_3$ hydrate	Commercial	Alfa Aesar (≥99,9%) / hydraté / très hygroscopique
YCl_3 hydrate	Commercial	Alfa Aesar (≥99,9%) / hydraté / très hygroscopique
YPO_4 churchite	Synthèse	Non lyophilisé et non chauffé
YPO_4 xénotime F crist.	Synthèse	Lyophilisé & non chauffé
YPO_4 xénotime M crist.	Commercial	Alfa Aesar (≥99,9%) / hydraté
YPO_4 xénotime H crist.	Synthèse	Lyophilisé & chauffé à 900°C
Y-aspartate sol.	Synthèse	Liquide (Till)
Y-lactate sol.	Synthèse	Liquide, pH = 1,9 (1800 ppm)
Y ads. montmorillonite	Synthèse	Adsorption $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.xH_2O$)
Y dop. calcite	Synthèse	Dopage $CaCO_3$
Y dop. hématite	Synthèse	Dopage Fe_2O_3 / Chauffé à 550°C
Y dop. hydroxyapatite F crist.	Synthèse	Dopage $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ / Chauffé à 200°C
Y dop. hydroxyapatite H crist.	Synthèse	Dopage $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ / Chauffé à 700°C

- Synthèse des hydroxyde (Y)

L'hydroxyde d'yttrium a été synthétisé en dissolvant 0,007 mol d'$Y(NO_3)_3.6H_2O$ dans 25 mL d'eau milliQ® et en ajustant le pH à 9 à l'aide d'une solution de Na(OH). Après agitation à température ambiante pendant 20 h, la solution résultante a été centrifugée (2060 x g, 30 min) et les sels ont été éliminés par cycles successifs de centrifugation/lavage (eau milliQ®). Le produit récupéré a été chauffé à 70°C dans un four pendant 20 h. La synthèse a été vérifiée par analyse DRX.

- Synthèse des phosphates (La, Nd, Y)

Les phosphates d'yttrium ont été synthétisés en dissolvant 0,01 mol de $La/Nd/Y(NO_3)_3.6H_2O$ dans 80 mL d'une solution de $H_2NaPO_4.H_2O$ à 0,25 mol/L. Après

agitation à température ambiante pendant 30 min, la solution résultante a été centrifugée (2060 x g, 30 min) et les sels ont été éliminés par cycles successifs de centrifugation/lavage (eau milliQ®). Les échantillons ont ensuite subi différents traitements (*Tableau VII.4*) affectant leur cristallinité. Toutes les synthèses ont été vérifiées par analyse DRX.

Tableau VII.4 : Traitements effectués après synthèse pour obtenir les différents phosphates de REEs (F crist. = faiblement cristallisé / H crist. Hautement cristallisé).

Échantillon	**Séchage à 60°C, 48h**	**Congélation (-20°C, 2 h) + lyophilisation (-40°C, 40 mTorr, 2 jours)**	**Chauffage au four à 200°C**	**Chauffage au four à 900°C**
YPO_4 churchite	X			
YPO_4 xénotime F crist.		X		
$LaPO_4$ rhabdophane		X	X	
$NdPO_4$ churchite F crist.		X	X	
$LaPO_4$ monazite H crist.		X		X
$NdPO_4$ monazite H crist.		X		X
YPO_4 xénotime H crist.		X		X

- Synthèse des complexes organométalliques en solution

La^{3+} en solution est obtenue après ajout de $2{,}9.10^{-4}$ mol de $La(NO_3)_3.6H_2O$ dans 10 mL d'eau milliQ® avec ajustement à pH = 5 (HNO_3/NaOH), pour une concentration en La d'environ 4000 mg/L.
La-citrate est obtenu après ajout de 2.10^{-4} mol de $La(NO_3)_3.6(H_2O)$ dans 2 mL d'une solution aqueuse d'acide citrique ($C_6H_8O_7$) concentrée à 1 mol/L, pour une quantité d'acide citrique en excès par rapport à La (n(acide citrique)/n(La) = 10). Le pH de la solution est ensuite ajusté à 5 par ajout de solution de NaOH à 1 mol/L. La concentration finale en La est de l'ordre e 7000 ppm.
La-lactate est obtenu après ajout de 5.10^{-4} mol de $La(NO_3)_3.6(H_2O)$ dans 5 mL d'une solution aqueuse d'acide lactique ($C_3H_6O_3$) concentrée à 1 mol/L, pour une quantité d'acide lactique en excès par rapport à La (n(acide lactique)/n(La) = 10). Le pH de la solution est ensuite ajusté à 5 par ajout de solution de NaOH à 1 mol/L. La concentration finale en La est de l'ordre e 7000 ppm.

Nd^{3+} en solution 1 est obtenue après ajout de $3{,}6.10^{-4}$ mol de $Nd(NO_3)_3.6H_2O$ dans 10 mL d'eau milliQ® avec ajustement à pH = 5 (HNO_3/NaOH), pour une concentration en Nd d'environ 5000 mg/L. Du glycérol (10 wt%) est ajouté à la solution avant le dépôt sous forme de goutte congelée à l'azote liquide.
Nd-asparagine est obtenu après ajout de $3{,}5.10^{-4}$ mol de $Nd(NO_3)_3.6(H_2O)$ dans 10 mL d'une solution aqueuse d'asparagine ($C_4H_8N_2O_3$) concentrée à 0,17 mol/L pour une concentration en Nd d'environ 5000 mg/L et une quantité d'asparagine en excès par

rapport à Nd (n(asparagine)/n(Nd) = 5). Du glycérol (10 wt%) est ajouté à la solution avant le dépôt sous forme de goutte congelée à l'azote liquide.
Nd-citrate est obtenu après ajout de $3{,}5.10^{-4}$ mol de $Nd(NO_3)_3.6(H_2O)$ dans 10 mL d'une solution aqueuse d'acide citrique ($C_6H_8O_7$) concentrée à 0,17 mol/L pour une concentration en Nd d'environ 5000 mg/L et une quantité d'acide citrique en excès par rapport à Nd (n(acide citrique)/n(Nd) = 5). Du glycérol (10 wt%) est ajouté à la solution avant le dépôt sous forme de goutte congelée à l'azote liquide.
Nd-lactate est obtenu après ajout de $3{,}5.10^{-4}$ mol de $Nd(NO_3)_3.6(H_2O)$ dans 10 mL d'une solution aqueuse d'acide lactique ($C_3H_6O_3$) concentrée à 0,1 mol/L pour une concentration en Nd d'environ 5000 mg/L et une quantité d'acide citrique en excès par rapport à Nd (n(acide lactique)/n(Nd) = 3, pH = 1,4). Du glycérol (10 wt%) est ajouté à la solution avant le dépôt sous forme de goutte congelée à l'azote liquide.

Y^{3+} en solution 1 est obtenue après ajout de 2.10^{-4} mol de $Y(NO_3)_3.6H_2O$ dans 10 mL d'eau milliQ® en milieu acide (ajout de HNO_3, pH = 2,2), pour une concentration en Y d'environ 1800 mg/L.
Y^{3+} en solution 2 est obtenue après ajout de 2.10^{-4} mol de $YCl_3.xH_2O$ dans 10 mL d'eau milliQ® en milieu acide (ajout de HNO_3, pH = 2,1), pour une concentration en Y d'environ 1800 mg/L
Y-lactate est obtenu après ajout de 2.10^{-4} mol de $YCl_3.xH_2O$ dans 10 mL d'une solution aqueuse d'acide lactique concentrée à 0,1 mol/L, pour une concentration en Y d'environ 1800 mg/L et une quantité de lactate en excès par rapport à Y (n(lactate)/n(Y) = 5, pH = 1,87).

- Synthèses des adsorptions sur la goethite (La, Nd)

40 mg de goethite sont ajoutés dans 10 mL d'une solution de $La/Nd(NO_3)_3.6H_2O$ à $3{,}5.10^{-5}$ mol/L. Après ajustement au pH de (7 ou 9) à l'aide d'une solution de NaOH à 0,1 mol/L, le tout est maintenu sous agitation pendant 24 h puis la fraction solide est récupérée après centrifugation (1600 x g, 1 h). 20 mL d'une solution de $Ca(Cl)_2.2H_2O$ à $1{,}7.10^{-4}$ mol/L (n(Ca) = 10 x n(REE)) est ensuite mise en contact avec le solide pendant 1 h sous agitation afin d'enlever les REEs non adsorbées. Après un nouveau cycle de centrifugation (1600 x g, 1 h), le solide est séché à l'étuve à 60°C.

- Synthèse de l'adsorption sur la montmorillonite (Y)

L'échantillon Y ads. Montmorrillonite a été préparée en mélangeant 1 g de montmorillonite SWy-2 avec 0,087 g de $Y(NO_3)_3.6H_2O$ dans de l'eau milliQ®. Après agitation à température ambiante pendant 4 h, la solution résultante a été centrifugée (2060 x g, 45 min). La fraction solide a été dispersée dans 1 L d'eau milliQ® et agitée pendant 90 min avant de subir une seconde séparation par centrifugation (2060 x g, 1 h). Le culot a été congelé puis séché par lyophilisation.

- Synthèses des dopages sur la calcite (La, Nd, Y)

Les calcites dopées à La/Nd/Y (5% Y en substitution de Ca) ont été synthétisées à partir d'un protocole adapté de Liu et al. (2008). $4{,}75.10^{-3}$ mol de $CaCl_2.2H_2O$ ont été mélangées avec $0{,}25.10^{-3}$ mol de $La/Nd/Y(NO_3)_3.6H_2O$ dans 50 mL d'eau milliQ® et 10.10^{-3} mol de $NaHCO_3$ ont été ajoutées. Les calcites dopées ont été obtenues après centrifugation (2600 x g, 30 min) et lavage du solide obtenu.

- Synthèse du dopage sur la goethite (La)

$2{,}5.10^{-2}$ mol de $Fe(NO_3)_3$ et $1{,}4.10^{-5}$ mol de $La(NO_3)_3.6H_2O$ ont été mélangés dans 25 mL d'eau distillée. Une fois les sels bien dissous, 45 mL de KOH à 5 mol/L ont été ajoutés pour former et précipiter la goethite Fe dopée en La. La solution est diluée pour un volume final de 500 mL. Les solutions sont placées dans des bouteilles en téflons et incubées à 70°C pendant 10 jours sans agitation. Au bout des 10 jours, les précipités sont séparés par centrifugation (5000 tr/min pendant 15 min puis 9000 tr/min pendant 20 min), rincés afin de retirer les sels, de nouveau séparés par centrifugation et séchés à 40°C pendant 2 jours.

- Synthèses des dopages sur l'hématite (La, Y)

La synthèse d'hématite dopée au La est obtenue après chauffage à 500°C de la synthèse de goethite dopées au La. L'hématite dopée à l'Y a été synthétisée par Taggart et al. (2018), en mélangeant une solution de chlorure de Fe(III) dopée à l'Y avec de l'EDTA en milieu alcalin. La solution a ensuite été autoclavée pendant 1 h et le précipité obtenu a été centrifugé (4000 x g) et lavé avec de l'eau milliQ® pour éliminer les sels résiduels. L'échantillon lavé a été chauffé à 550°C pendant 3 heures.

- Synthèses des dopages sur l'hydroxyapatite (Y)

L'hydroxyapatite dopée à l'yttrium (5% Y en substitution du Ca) a été synthétisée à partir d'un protocole adapté de Saranya & Prema Rani (2021). $4{,}75.10^{-3}$ mol de $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ ont été mélangés avec $0{,}25.10^{-3}$ mol de $Y(NO_3)_3.6H_2O$ dans 40 mL d'eau milliQ®. Parallèlement, 3.10^{-3}mol de $(NH_4)_2HPO_4$ ont été dissous dans 40 mL d'eau milliQ® et le pH a été ajusté à 9 en utilisant une solution de NH_4OH à 30%. La solution de phosphate a été ajoutée goutte à goutte à la solution de Ca/Y sous agitation et ajustée à un pH de 9,5 à l'aide d'une solution de NH_4OH à 30%. Les sels ont été éliminés par des étapes successives de centrifugation/lavage avec de l'eau milliQ® jusqu'à ce que la conductivité atteigne 2 µS/cm. « Y dop. hydroxyapatite F crist. » a été obtenu après chauffage à 100°C dans un four pendant 20 heures. « Y dop. hydroxyapatite H crist. » a été obtenu après chauffage supplémentaire à 700°C pendant 2 heures.

Annexe B. Évolution des protocoles de chimie

Protocoles de formulation des DESs :

À défaut d'un protocole déjà établi au laboratoire, la formulation des DESs s'est faite en adaptant des protocoles de la littérature. Des premiers tests de formulation ont été réalisés sur plaque chauffante en réacteur ouvert et agitation magnétique (*Figure VII.1* A).

La première préoccupation a été le système d'agitation. L'agitation magnétique s'est révélée inefficace, tant que le DES n'était pas complètement formé, à cause de la viscosité du milieu. Le mélange des composés HBA et HBD (manuel ou à l'aide d'un vortex) s'est révélé essentiel avant la montée en température pour diminuer le temps de formulation. Des tests avec agitation mécanique (agitateur aérien, *Figure VII.1* B) ou par broyage (broyeur MM 400 Retsch, *Figure VII.1* C) ont également été réalisés. La formulation des DESs par broyage s'est révélée plutôt efficace avec l'obtention du DES ChCl:Ur en quelques minutes seulement. De plus, cette technique de formulation à l'avantage de ne pas favoriser la formation d'impuretés (ester ou d'HCl) liée à la dégradation des composés HBA et HBD (Florindo et al., 2014). Néanmoins, cette technique comporte des inconvénients : la difficulté de formuler des DESs avec des points de fusion élevés, une perte de matière importante, des étapes de nettoyage fastidieuses, la formulation de DESs un par un et en quantité limité, et une formulation à l'air libre favorisant la captation d'eau par le DES, car très hygroscopique.

La deuxième préoccupation a été d'éviter la présence d'eau dans le système. Pour éviter que le ChCl ne capte de l'eau, même sous dessiccateur, celui-ci a été placé sous vide et des spatules en plastique à usage unique, plutôt qu'en inox (favorisant la captation d'eau), ont été utilisées lors de la pesée. Les formulations ont également été réalisées dans des contenants fermés. Un premier choix de protocole viable s'est donc porté sur l'utilisation d'un bain thermostaté avec agitation en transaction horizontale (*Figure VII.1* A), décrit dans la section II.3.1.1, permettant la formulation de plusieurs DES en même temps et dans des contenants fermés. Ce protocole comporte malgré tout le défaut d'une agitation très peu performante, augmentant les temps de formulation (plusieurs heures), d'un mauvais contrôle de la température et d'une consommation importante d'énergie.

Des tests réalisés avec le réacteur à micro-ondes (*Figure VII.1* E) ont montré que les DESs étaient très réceptifs à l'absorption des micro-ondes dû à la nature ionique et/ou dipolaire des composés HBA et HBD (Zhu & Hang, 2013). Par exemple, la formulation de 3 mL de DES ChCl:LA a été réalisée en quelques secondes à 100W (le mélange atteignant plus de 150°C et dégageant une forte odeur) confirmant certaines observations de la littérature (Ghanemi et al., 2014; Gomez et al., 2018). Ces tests ont abouti sur la version du protocole

décrit en section II.3.1.2, sans qu'il y ait eu de véritables étapes d'optimisation. L'idée principale était de ne pas atteindre des températures risquant l'apparition d'impuretés dans le DES, tout en diminuant le temps de formulation. Ce dernier protocole a l'avantage d'être rapide, bien contrôlé et reproductible, avec une agitation magnétique possible et un chauffage très efficace pour une consommation d'énergie minimale. Par contre, les DESs doivent être formulés les uns après les autres dans des contenants non parfaitement isolés de l'air ambiant. Ces derniers inconvénients ne sont plus vraiment problématiques après la phase de screening et de sélection d'un DES principal contenant déjà 10 wt% d'eau.



Figure VII.1 : Évolution des instruments utilisés pour la formulation des DESs : (A) bain-marie sur plaque chauffante, (B) agitateur aérien, (C) vibro-broyeur (*MM 400 Retsch), (D), bain-marie thermostaté avec agitateur en translation horizontale (WNB 14/SV1422 Memmert) (E) réacteur à micro-ondes (Discover 2.0 CEM).*

Détermination du diagramme SLE du DES ChcL:MaleA expérimentalement

Le DES basé sur le mélange ChCl (HBA) et acide maléique (HBD) ne fait pas partie de la liste de DESs à base d'acide carboxylique étudié par Crespo et al. (2018), sur laquelle se base les compositions molaires des autres DESs étudiés. Il a été choisi car l'acide maléique était utilisé en combinaison avec l'éthylène glycol dans un DES donnant de bons résultats de dissolution des oxydes de REEs (Chen et al., 2019).

Des essais expérimentaux pour reconstituer le domaine eutectique de ce mélange ont donc été réalisés à l'aide du protocole basé sur le bain thermostaté à 85°C, pendant 5 h (*Tableau VII.5*).

Tableau VII.5 : Essais de formulation du DES ChCl:MaleA.

Essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
x(ChCl)	0,33	0,5	0,52	0,55	0,58	0,60	0,63	0,65	0,67	0,70	0,75
x(MaleA)	0,67	0,5	0,48	0,45	0,42	0,4	0,37	0,35	0,33	0,3	0,25

Parmi tous ces essais, seuls les essais 6 et 7 finissent par être totalement transparents à chaud. Ils sont également restés liquides, bien que très visqueux, après quelques heures à température ambiante, les autres systèmes se figeant plus ou moins rapidement. Au bout de quelques jours, tous les mélanges sont néanmoins figés. Après une mise à l'étuve à 95°C de tous les mélanges figés, seuls les essais 6 et 7 redeviennent transparents, mais les cinétiques très lentes observées ne permettent pas de déterminer de cette façon les températures de « solidus » et de « liquidus » du DES et ainsi de reconstituer le diagramme SLE.
Néanmoins, la composition eutectique optimale pour les tests de screening est définie pour le mélange (ChCl:MaleA) à la composition molaire (0,62:0,38).

Protocoles de lixiviation avec les DESs :

Après la formulation et les premiers tests de lixiviation, la forte viscosité des DESs a vite été identifiée comme la problématique principale pour les protocoles de lixiviation avec les DESs, en matière de prélèvement, d'agitation et de filtration. Deux stratégies principales ont été employées pour diminuer la viscosité des DESs : l'ajout d'eau et la montée en température.

La quantité d'eau présente dans les DESs à base de ChCl est presque inévitable, à cause de la nature hygroscopique de ces composants, et est souvent considérée comme un point d'attention dans la littérature, car elle change certaines propriétés des DESs (Ma et al., 2018; Meng et al., 2016; Zhekenov et al., 2017). Néanmoins, l'ajout d'eau est une pratique courante dans les procédés de lixiviation avec les DESs (Pateli et al., 2020a; Riaño et al., 2017; Rodriguez Rodriguez et al., 2020). Des études ont déterminé à 30 ou 40 wt% d'eau la limite à partir de laquelle un DES perd sa structure et ses spécificités (De María et al., 2019; Hammond et al., 2017; Roldán-Ruiz et al., 2019). Dans notre cas, des tests de filtration à 0,2 et 0,45 µm ont montré que seuls les DESs avec un ajout d'eau supérieur à 5 wt% étaient manipulables, ce qui a motivé la formulation de DESs avec ajout d'eau à 10 wt%, chaque fois que le système était miscible avec l'eau.

La deuxième stratégie afin de contrecarrer la forte viscosité des systèmes DESs lors de la lixiviation consiste à jouer sur la température du protocole. Les premières expériences ont donc été menées à 50°C (pour rester dans des conditions douces) à l'aide du même bain thermostaté utilisé pour les formulations (*Figure VII.2* A), comme décrit dans la section II.3.3.1. Néanmoins, ce protocole a subi de nombreux ajustements et d'autres stratégies ont dû être explorées pour résoudre les problèmes liés à la viscosité des DESs.

Par exemple, prélever un volume précis de certains DESs s'est avéré impossible avec l'emploi de micropipette classique, même lorsque les DESs étaient conservés à 50°C à l'étuve. Il a fallu utiliser des pipettes à piston à déplacement positif (Microman). L'agitation est le paramètre qui a posé le plus de problèmes. Aucun des tests effectués (ajout du résidu après le DES, chauffage du DES à 50°C à l'étuve avant mise en contact,

agitation du mélange à la main, avec une spatule, à l'aide d'un vortex avant la lixiviation…) n'a permis de garantir une bonne mise en contact entre le DES et le résidu durant les 24 h d'expérience, induisant des problèmes de reproductibilité et de fiabilité importants dans les résultats. Un support a été créé à l'aide d'une imprimante 3D, pour permettre le positionnement des tubes de 15 mL à l'horizontale dans le bain, et ainsi favoriser le mélange en se mettant dans le sens de l'agitation du bain (*Figure VII.2* B). Ce système n'était malheureusement pas viable à cause de la déformation du support à 50°C, et le fait qu'il était difficile de garder les tubes immergés alors qu'ils n'étaient que peu remplis.

Des tests de lixiviation préliminaires réalisés avec le réacteur à micro-ondes (*Figure VII.2* C) ont montré que les problématiques d'agitation pouvaient être résolues, tout en garantissant une maîtrise de la température du système, une bonne reproductibilité, et surtout un raccourcissement drastique du temps de mise en contact nécessaire pour obtenir des résultats similaires. Le principal inconvénient de ce système est de devoir réaliser les tests de lixiviation un par un, contrairement aux premiers protocoles. Si ce défaut est en partie compensé par la durée raccourcie du protocole, l'étape de séparation a dû être modifiée afin d'éviter les éventuels effets d'évolution des propriétés des lixiviats et des culots lors des temps d'attente. Par conséquent, la centrifugation a été abandonnée au profit d'une étape de filtration à chaud en sortie du réacteur à micro-ondes. Quelques tests faisant varier le temps, la puissance des micro-ondes et la température ont abouti sur la version du protocole décrit en section II.3.3.2, sans qu'il y ait eu de réelle optimisation du protocole. L'idée étant surtout de fixer des paramètres qui fonctionnent et qui permettent de comparer les systèmes entre eux.

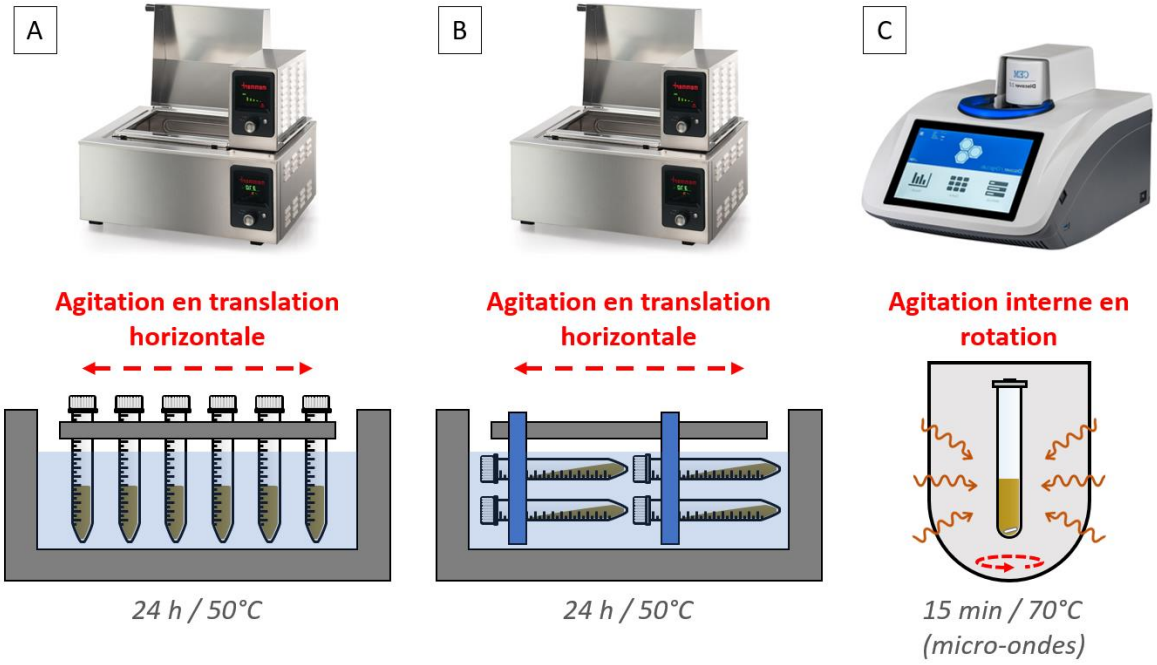


Figure VII.2 : Évolution des principales techniques de lixiviation : (A) tubes verticaux et agitation en translation horizontale au bain-marie (B) tubes horizontaux et agitation en translation horizontale au bain-marie (C) tube chauffé par micro-ondes avec agitation magnétique en rotation.

Annexe C. Étude de la minéralisation par attaque acide aux micro-ondes

Afin de comparer deux méthodes de minéralisation, les matériaux **R-Phos-1**, **R-Phos-2**, **R-Charb-1**, **R-Charb-2** et **R-Charb-3** ont subi une minéralisation par attaque acide aux micro-ondes qui a été effectuée au CEREGE à l'aide d'un minéralisateur UtraWave Thermo-Scientific.
Concrètement, 50 mg de résidu sont pesés dans un tube en PTFE, auquel sont ajoutés progressivement 2,5 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 34-37 vol%), 2,5 mL d'acide nitrique (HNO_3, 67-69 vol%) et 0,5 mL d'acide fluorhydrique (HF, 47-51 vol%), puis la solution subit un cycle micro-ondes (10 min à 130°C puis 10 min à 230°C avec des montées en température linéaire respectivement de 15 min et 10 min, 1500 W) sous une pression de 30 bar d'azote (N_2). Après une dilution appropriée par HNO_3 à 2 vol%, les solutions sont prêtes à être analysées par ICP. La minéralisation d'un sol utilisé comme standard ainsi qu'un blanc, ne contenant pas de matériau à minéraliser, est réalisée en suivant les mêmes étapes précédentes. Un seul réplica a été effectué pour chaque matériau.

Les résultats issus de l'ICP ont ensuite été comparés aux résultats obtenus après minéralisation par fusion alcaline (*Tableau VII.6*). Dans l'ensemble, les valeurs des éléments majeurs sont dans le même ordre de grandeur avec les deux méthodes et une étude avec plusieurs réplicas permettrait d'en savoir plus sur la variabilité de chaque méthode. Néanmoins, la concentration de certains éléments semble largement sous-estimée avec la minéralisation par attaque acide. En effet, il existe de grosses variations concernant l'Al dans les échantillons issus de l'industrie du charbon, ainsi que pour le Ca dans le cas de l'échantillon **R-Phos-1**. Cet effet est d'autant plus présent concernant les éléments mineurs, et notamment les REEs, constituant le sujet principal de notre étude (*Figure VII.3*).

Tableau VII.6 : Composition chimique des principaux éléments majeurs (>1 wt%) dans les résidus de l'industrie minière marocaine après minéralisation par fusion alcaline (Fus. Alc.) et par attaque acide (Att. Ac.). Le Si n'a pas pu être mesuré en raison de la présence de HF.

Résidu	**R-Phos-1**		**R-Phos-2**		**R-Charb-1**		**R-Charb-2**		**R-Charb-3**	
Protocole	**Fus. Alc.**	**Att. Ac.**	**Fus. Alc.**	**Att. Ac.**	**Fus. Alc.**	**Att. Ac.**	**Fus. Alc.**	**Att. Ac.**	**Fus. Alc.**	**Att. Ac.**
Mg (wt%)			2,5	3,1						
Al (wt%)			1,1	1,1	10,6	3,8	10,1	3,6	11,8	3,6
P (wt%)	1,9	1,6	8,0	8,1						
K (wt%)					2,7	2,2	2,5	2,0	2,9	2,5
Ca (wt%)	30,1	21,7	26,6	27,3						
Fe (wt%)					6,0	6,1	5,8	6,0	5,8	5,8

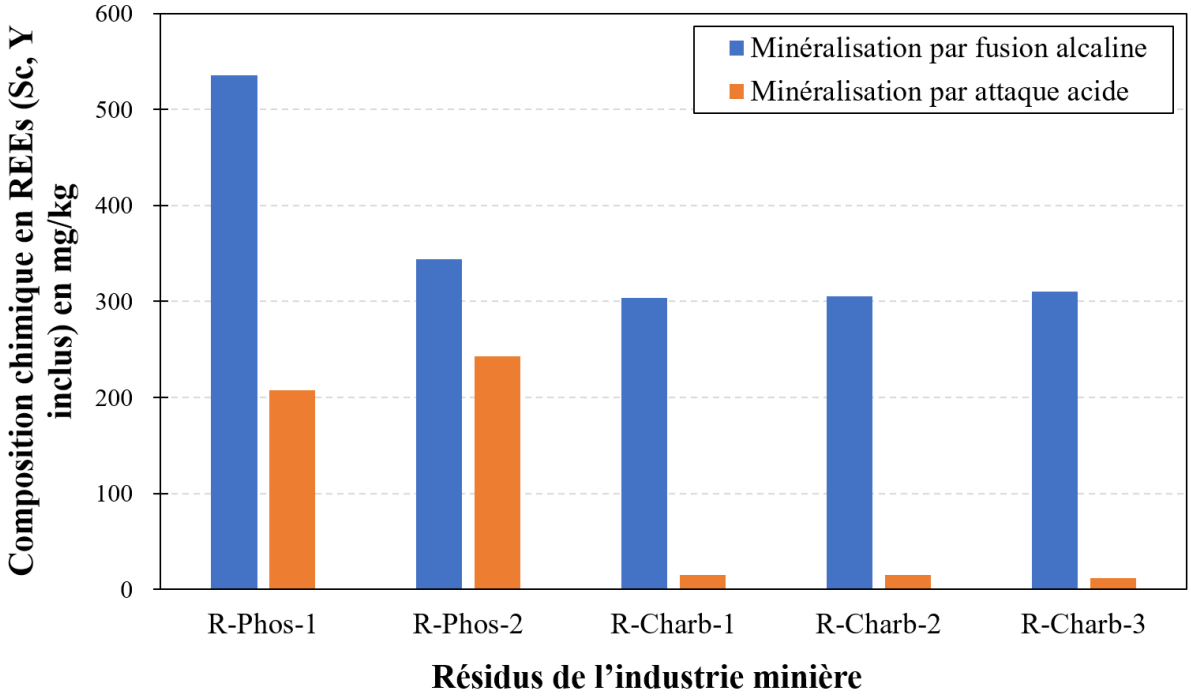


Figure VII.3 : Composition chimique totale en REEs (Sc et Y inclus) détectée dans les résidus de l'industrie minière marocaine après minéralisation par fusion alcaline et par attaque acide.

Seule une faible minorité est détectée après minéralisation par attaque acide en comparaison avec la méthode par fusion alcaline, bien que cela dépende beaucoup de la nature du résidu (l'effet est beaucoup plus spectaculaire dans le cas des résidus issus de l'industrie du charbon, avec une détection 95% plus faible avec minéralisation par attaque acide).
De plus, des dépôts noirs étaient encore visibles dans le fond des tubes pour **R-Charb-2** et **R-Charb-3** après attaque acide, démontrant que ce protocole ne permet pas une dissolution complète de ces matériaux à la fin du cycle.

En effet, la dissolution incomplète (ou très longue) de certaines matrices réfractaires (zircon, magnétite, rutile par exemple) est courante avec la minéralisation par attaque acide (Awaji et al., 2006; Mnculwane, 2022). L'autre problème majeur provient de l'utilisation de l'acide HF. Si sa présence est nécessaire pour dissoudre les matrices présentant des phases silicatées, il peut provoquer la précipitation de l'Al (lorsque (Mg+Ca)/Al < 1, comme dans le cas des résidus de l'industrie de charbon), du Ca, Mg ou beaucoup d'autres éléments traces (Ba, Sr, Cs, Se, etc.) dont les REEs, par la formation de composés fluorés insolubles (Bezerra de Oliveira et al., 2019; Yokoyama et al., 1999; Zimmermann et al., 2020). De plus, la présence de HF dans les solutions diluées nécessite aussi l'utilisation de matériaux spécifiques résistants au HF (PFA, Pt, Al, Saphir) au niveau de l'ICP-MS (du nébuliseur jusqu'à la torche plasma) afin d'éviter des contaminations, notamment de Si provenant de la verrerie, dans les résultats ou des dommages au niveau de l'instrument (Zimmermann et al., 2020). Dans notre cas, l'ICP-MS n'étant pas

spécifiquement dédié au passage de solution en présence de HF, les valeurs de Si ne sont pas exploitables. Enfin, la manipulation de HF, à cause de ses propriétés hautement corrosive et toxique, est soumise à des précautions très particulières et rend son usage délicat.
Plusieurs pistes existent afin d'éviter les problématiques liées à l'utilisation de HF, comme la substitution chimique (par HBF_4, H_3PO_4 condensé ou NH_4HF_2) (Bezerra de Oliveira et al., 2019; Krachler et al., 2002; Laptash & Maslennikova, 2016; Zimmermann et al., 2020) ou l'évaporation du HF après digestion (Pinna et al., 2022). Ne pas en utiliser peut aussi donner de bons résultats selon les matrices en présence (Dinali et al., 2019), mais ces solutions demandent de nombreux développements méthodologiques qui ne sont pas l'objet de cette étude.

La minéralisation par fusion alcaline a aussi quelques inconvénients, comme des phénomènes de sublimation des éléments très volatils (par exemple Hg, Se, Ge, Ga) lors de la fusion, rendant leur dosage peu précis, ainsi qu'un fort effet de matrice dû à l'ajout du fondant, nécessitant une dilution importante de l'échantillon (et l'impossibilité de sonder les éléments présents dans le fondant). En général, le standard interne au rhodium (Rh103) permet de tenir compte de cet effet de matrice et de le corriger lorsqu'il n'est pas trop fort. Pour le reste, cette technique permet une dissolution complète des phases en présence.

La comparaison entre les deux protocoles de minéralisation accessibles au laboratoire a donc permis de mettre en évidence les problématiques usuelles de la minéralisation par attaque acide, à savoir une dissolution incomplète des matrices et/ou des phénomènes de précipitations, touchant notamment les REEs. La méthode de minéralisation par fusion alcaline reste donc la plus efficace dans le cas de cette étude, où la dissolution des phases réfractaires et la composition des REEs sont primordiales.

Annexe D. DRX des résidus miniers marocains

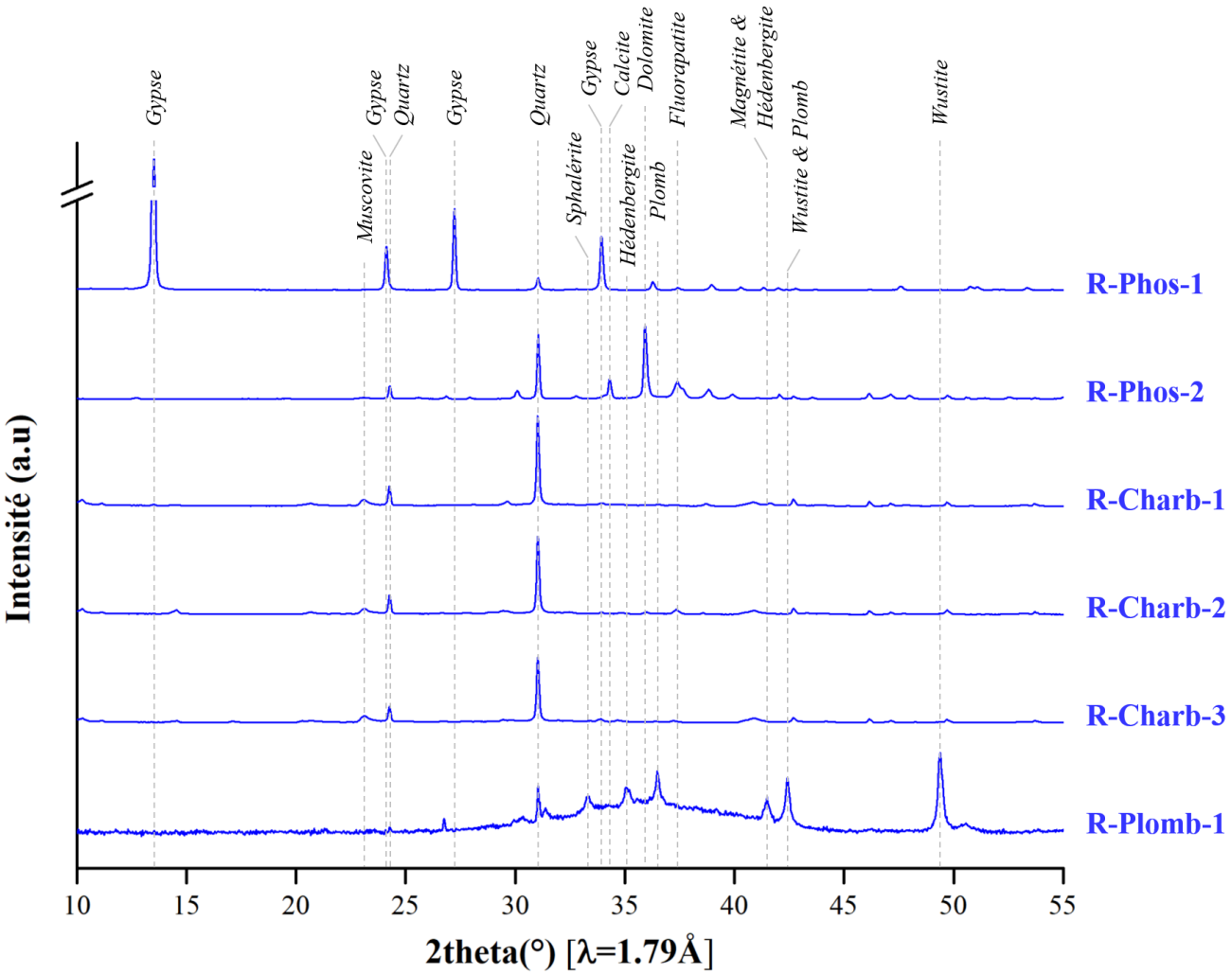


Figure VII.4 : Diffractogrammes des résidus miniers marocains (R-Phos-1, R-Phos-2, R-Charb-1, R-Charb-2, R-Charb-3, R-Plomb-1) et identification des principaux pics des phases majeures.

Annexe E. Composition chimique des résidus miniers marocains

*Tableau VII.7 : Composition chimique des résidus de l'industrie minière marocaine obtenue après minéralisation par fusion alcaline et analyse à l'ICP-MS (*concentration en Si hors gamme).*

Élément	R-Phos-1 (mg/kg)	R-Phos-2 (mg/kg)	R-Plomb-1 (mg/kg)	R-Charb-1 (mg/kg)	R-Charb-2 (mg/kg)	R-Charb-3 (mg/kg)
Be	0,6	1,2	2,1	3,2	3,2	3,5
Na	5445,4	5186,3	5461,1	5388,3	5266,0	5354,2
Mg	1669,2	24915,4	16803,1	8985,2	8780,0	4172,7
Al	3753,9	10506,8	33612,5	106353,0	101252,6	118105,2
Si	32052,7	118876,0		>250000*	>250000*	255236,3
P	19266,7	80208,6	486,7	1070,3	1298,2	1444,7
K	810,8	3059,7	6685,8	26881,9	24910,1	29252,4
Ca	301420,8	266153,9	76138,4	9855,8	9525,4	6821,6
Sc	2,0	8,2	10,8	20,4	20,0	21,3
Ti	342,9	808,5	3313,9	5746,7	5652,6	5218,0
V	22,7	262,5	107,9	143,7	146,4	158,6
Cr	33,9	366,4	201,6	140,5	113,5	129,6
Mn	26,4	46,1	3062,2	1350,8	1175,1	316,9
Fe	1887,8	5306,9	184354,7	60340,2	57522,1	58415,4
Co	0,7	1,2	121,9	20,6	20,7	11,9
Ni	10,7	86,9	252,0	51,2	50,5	45,2
Cu	45,4	47,4	5244,8	58,4	43,5	96,5
Zn	31,0	269,5	40074,8	154,2	132,4	129,7
Ga	1,3	3,6	15,4	25,7	25,0	30,0
Ge	2,1	1,7	12,0	5,8	4,6	5,5
As	9,0	13,2	1861,0	117,0	64,0	147,1
Rb	3,1	10,5	38,8	141,7	132,4	162,3
Sr	883,6	792,2	340,4	123,5	156,1	141,7
Y	216,6	123,4	22,2	31,5	31,7	27,0
Zr	42,8	120,0	341,3	220,4	220,9	182,4
Nb	1,2	2,5	11,6	18,7	21,1	17,7
Mo	1,5	11,3	111,9	2,4	3,3	3,8
Ag	0,9	0,8	16,3	0,7	0,8	0,7
Cd	6,2	15,1	437,4	0,5	0,3	0,3
Sn	3,8	3,4	507,5	6,0	4,1	6,2
Sb	3,9	6,2	993,5	6,9	4,5	16,1
Cs	0,2	0,6	3,0	12,2	11,3	14,9
Ba	114,6	132,8	3276,0	625,4	553,3	691,7
La	87,3	56,2	26,2	51,7	52,0	55,2
Ce	58,0	40,8	51,3	105,3	104,9	112,1
Pr	15,3	10,1	6,0	12,1	12,2	12,7
Nd	67,5	44,7	23,9	45,9	45,8	47,4
Sm	13,9	9,4	4,7	8,9	9,0	8,4
Eu	3,7	2,4	1,2	1,9	2,1	1,8
Gd	18,9	12,2	4,3	8,0	8,6	7,4
Tb	2,8	1,8	0,8	1,2	1,3	1,0
Dy	18,6	12,2	4,1	6,9	7,4	6,1
Ho	4,3	2,9	0,8	1,3	1,5	1,2
Er	13,3	9,1	2,6	4,0	4,2	3,8
Tm	1,7	1,3	0,3	0,6	0,6	0,5
Yb	10,1	8,2	1,6	3,6	3,8	3,6
Lu	1,6	1,4	0,4	0,6	0,6	0,5
Hf	1,1	2,9	11,1	6,3	6,1	5,2
W	0,4	0,4	11,6	7,8	2,7	2,8
Hg	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Pb	5,4	4,2	84180,6	179,6	105,8	544,2
Bi	0,1	0,1	33,1	0,4	0,2	0,4
Th	5,3	4,3	9,2	16,3	14,8	17,5
U	23,5	75,4	7,7	3,6	3,5	3,6

Annexe F. Article : Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions

Julien COUTURIER[1*], *Pierre Tamba Oularé*[1,2], *Blanche Collin*[1], *Claire Lallemand*[1], *Isabelle Kieffer*[3], *Julien Longerey*[1], *Perrine Chaurand*[1], *Jérôme Rose*[1], *Daniel Borschneck*[1], *Bernard Angeletti*[1], *Stéven Criquet*[4], *Renaud Podor*[5], *Hamed Pourkhorsandi*[6], *Guilhem Arrachart*[5], *Clément Levard*[1**]

[1]*Aix-Marseille Univ, CNRS, IRD, INRAE, CEREGE, 13545 Aix-en-Provence, France*

[2] ISMGB, BP 84 Boké, République de Guinée

[3] OSUG, Université Grenoble-Alpes, CNRS, Grenoble, France

[4] Aix-Marseille Univ, Avignon Université, CNRS, IRD, IMBE, Marseille, France

[5] ICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France

[6] Laboratoire G-Time, Université Libre de Bruxelles, CP 160/02, 50, Av. F.D. Roosevelt, 1050, Brussels, Belgium

*couturier@cerege.fr

**levard@cerege

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132941

Abstract

Bauxite residues (BRs) are highly alkaline wastes generated during alumina production from bauxite ore. Billions of tons have been accumulating worldwide for more than 100 years, they are stored in various forms, and pose environmental and societal issues. At the same time, BRs are promising secondary sources for the production of critical metals including rare earth elements (REEs). However, knowledge on REE speciation is lacking, and is consequently an obstacle to the development of large-scale extraction process.

This study analyses the influence of origin of the bauxite ore (lateritic or karstic), the storage conditions and storage time on the properties of ten BR samples, with a particular focus on the speciation of yttrium, which is used as a proxy to identify the behaviour of heavy REE.

A multi-scale approach linked yttrium speciation and the origin of the bauxite ore whereas no major variation was observed as a function of storage conditions or ageing of the BRs. Yttrium is mainly found in the form of xenotime phosphate particles in BRs of lateritic origin, while in karstic BRs, the majority of yttrium is probably adsorbed or incorporated into other minerals including iron oxyhydroxide and hydroxyapatite minerals.

1-Introduction

The global demand for metals is constantly increasing, both in terms of quantity and diversity (OECD, 2019; Zepf et al., 2014). This increase is linked to the growth of the world's population and also to the emergence of new societal needs, which consume large quantities of these resources. This is particularly true for sectors such as defense and the digital and environmental transition which makes some metals with specific physico-chemical properties highly strategic (European Commission, 2020; International Energy Agency, 2021) or even "critical" for a number of non-producing countries (British Geological Survey, 2015; Grohol & Veeh, 2023; Hatayama & Tahara, 2014; U.S. Geological Survey, 2022).

Rare earth elements (REEs), considered as one of the most critical elements according to European and American agencies (Grohol & Veeh, 2023; U.S. Geological Survey, 2022), are the focus of particular attention. The REE group includes metals from the lanthanide family (Z = 57 - 71), as well as yttrium (Y, Z = 39) and scandium (Sc, Z = 21) due to their similar physico-chemical properties. REEs are usually subdivided into two subgroups, light rare earth elements (LREEs), comprising lanthanides from lanthanum (La, Z = 57) to europium (Eu, Z = 63) and heavy rare earth elements (HREEs), including Y and lanthanides from gadolinium (Gd, Z = 64) to lutetium (Lu, Z = 71). This arbitrary distinction has no scientific basis because there is no clear physico-chemical separation between these groups, rather a progressive change in properties and behaviours, including in ionic radii (Gschneidner, 1990). Their particular electronic configuration gives them specific electromagnetic properties, making them essential for many applications in electronics, manufacturing, medicine, and renewable energy, among others (Balaram, 2019). China controls almost the entire REE value chain (Gauß et al., 2021), making the supply of REEs worldwide extremely vulnerable, as revealed in 2010, when China's quota policy causes a "REE crisis" in Europe and the US (Chen & Zheng, 2019).

Beyond these economic and geopolitical considerations, primary extraction also poses often neglected environmental and social problems (Eheliyagoda et al., 2020), due to the huge quantities of energy required and of waste generated (Adewuyi et al., 2020; Farjana et al., 2019), as well as social conflicts and accidents (Goodland, 2012; Scheidel et al., 2020). All these impacts are further amplified by the general decline in ore grades (Prior et al., 2012).

Faced with the ever-increasing demand for critical metals, the depletion of resources and the environmental and social crises associated with their extraction, a paradigm shift is urgently needed for the sustainable production of these metals. In particular, in the context of circular economy, there is a need to develop processes for extracting metals from secondary sources.

Since 2010 and the "REE crisis", the search for secondary sources of REEs has become a hot research topic with almost 350 papers published in 2022 whereas before 2010, fewer than 10 papers were published on this topic per year (

Figure A). This vast literature can be divided into two main categories. First, papers related to concentrated wastes (i.e. that contain REE concentrations above 1 wt%), which consist mainly in end-of-life products or product manufacturing scraps, and account for the majority of publications. In this category, permanent magnets are the most widely studied followed by waste from electrical and electronic equipment (WEEE), batteries, phosphors, catalysts or polishing powders (Belfqueh et al., 2022; Ramprasad et al., 2022; Yang et al., 2013). Second, diluted wastes (i.e. that contain REE concentration below 1 wt%) are usually more complex matrices (Binnemans et al., 2015) that are potentially more difficult to exploit given the low concentrations of REEs but which also attract considerable attention. This category includes mining and industrial wastes such as bauxite residues (BRs), phosphogypsum, coal fly ash, acid mine drainage, mine tailings or wastewater (Binnemans et al., 2015; Dupont & Binnemans, 2015; Hermassi et al., 2022; Peiravi et al., 2021). In this category, BRs are one of the most frequently cited and studied as a potential source for REEs (20-35% of identified papers in the last five years).

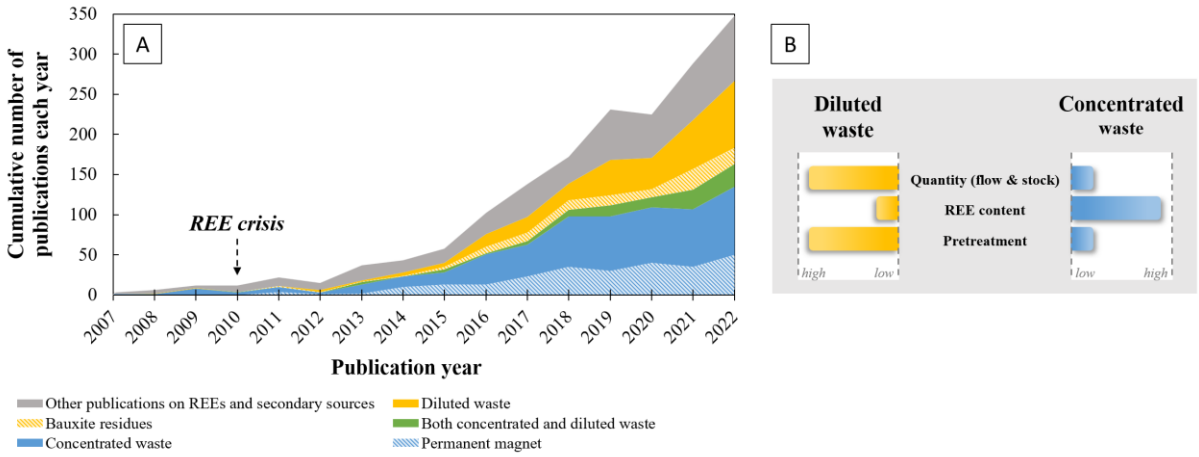


Figure 1 : (A) Evolution of cumulative number of scientific papers containing "rare earth elements" and "secondary sources" keywords, from 2007 and 2022, separated into several categories (source Web of Science). The "Concentrated waste" category contains the keywords: "magnet", "WEEE", "phosphor", "battery", "catalyst", "polishing waste". The "Diluted waste" category contains the keywords: "Bauxite residues", "phosphogypsum", "coal fly ash", "mine drainage", "mine tailings", "wastewater". (B) Conceptual scheme of the difference in properties in diluted and concentrated waste.

Bauxite residues (BRs), also known as "red mud" when hydrated, are wastes generated during the production of alumina using the Bayer process. During this process, the primary bauxite ore, rich in aluminium (Al), is digested with concentrated soda under pressure, leaving a highly alkaline and sodic residue at the end of the process. BRs are mainly composed of iron oxide but also contain a cocktail of toxic and critical metals (Borra et al., 2016a; Smith, 2009). REEs, which are naturally present in bauxite ore, are concentrated in BRs as a result of the Bayer process and can reach more than 2500 mg/kg (2500 ppm) (Qu & Lian, 2013; Rayzman, 1998; Wagh & Pinnock, 1987), which makes BRs a potentially good secondary source (Deady et al., 2014) with many advantages over concentrated waste (

Figure B). First, BRs represent a huge potential reserve of REEs: for every ton of alumina produced, between 1 and 2 tons of BRs are generated (Borra et al., 2016a). Today, it is estimated that approximately 170 Mt of BRs are generated each year, i.e. producing a global stockpile exceeding 4 billion tons (Evans, 2016; International Aluminium Institute, 2023). These stocks are generally easily accessible, as they are located in storage sites close to alumina plants. Moreover, with their very fine granulometry (Gräfe et al., 2011), BRs require little grinding pre-treatment, which is often described as the most energy-consuming stage of the primary extraction processes (Adewuyi et al., 2020).

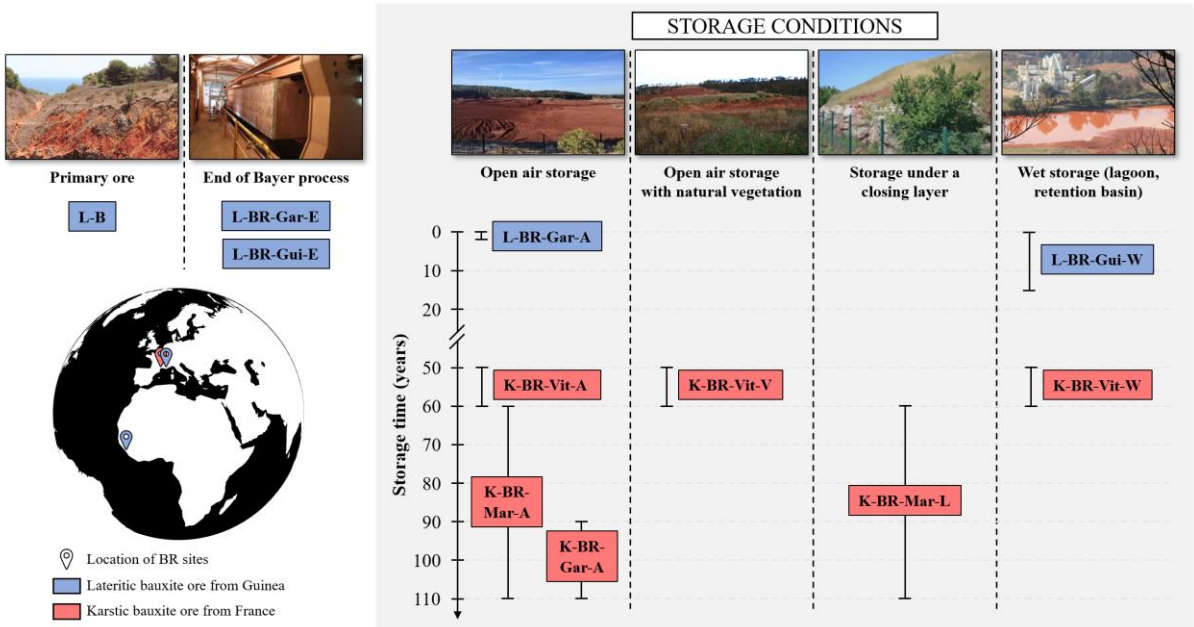
However, although this residue appears to be an interesting alternative for the production of REEs, the variability of the physico-chemical properties of these residues is an obstacle to the development of a universal process of REE extraction. Several parameters may cause physico-chemical variations in the stocks of BRs available worldwide. First, essentially two types of bauxite ores are used as inputs in the Bayer process: lateritic bauxites, which account for 90% of the mineable reserves, and karstic (or karst) bauxites (Freyssinet et al., 2005). Both derive from similar processes of alteration and sedimentation (weathering, transportation and deposition), leading to the formation of an Al-rich ore. The difference lies in their bedrock lithology: lateritic bauxite deposits overlie aluminosilicate rocks while karstic deposits overlie carbonate rocks (Bardossy, 1982). Second, differences in the efficiency of the Bayer process due to different Al mineralogy depending on the type or quality of the bauxite ore and variability in the implementation of the Bayer process, may result in variable amounts of Al remaining in the mine tailings. The conditions and time of storage of the residues may also affect their physico-chemical properties. When not directly discharged into the seas and oceans, BRs are stored in different ways ranging from dry storage in the open air to storage in the form of sludge in retention ponds (Evans, 2016; Fourrier, 2020; Power et al., 2011). Ageing of BRs can also induce physico-chemical variability since some residue deposits may be more than 100 years old: the Bayer process was invented at the end of the 19th century (Borra et al., 2016a). Consequently, treatment or remediation attempts (cover layers, organic or inorganic amendment, etc.) have been undertaken at many sites sometimes leading to revegetation of the site despite particularly hostile conditions for life (Di Carlo et al., 2019).

This variability also results in marked differences in chemical composition and mineralogy as reported in the literature (Borra et al., 2016a; Evans, 2016; Ma et al., 2022; Xue et al., 2016). Although the chemical and mineralogical variability is fairly well documented for major elements such as Fe and Al, very little information is available on REE speciation (i.e., the chemical environment) in BRs. Also, most studies that do address REE speciation are based on a microscopic approach (using electron probe microanalyses (EPMA) or scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS)) and rely on elemental co-localization to identify REE bearing phases, which are based on assumptions, rather than on direct speciation analyses (Gentzmann et al., 2021; Ochsenkiihn-Petropulu et al., 1996; Rivera et al., 2019; Vind et al., 2018). In addition, existing studies rarely investigate the influence of origin of the bauxite ore, or the time and conditions of storage of BRs. Indeed, detecting low

concentration phases and elements in such complex matrices is far from easy, plus detailed characterization of REEs in BRs requires state of the art facilities such as synchrotron sources.
In the present study, the physico-chemical properties, chemical composition, mineralogy and yttrium speciation of ten BR samples with different origins, ages and storage conditions were characterized. Yttrium was used as a proxy for HREEs thanks to its similar physico-chemical behaviour (Borst et al., 2020b; Lallemand et al., 2022; Pingitore et al., 2014). Improving knowledge of the REE speciation in BRs and the factors that influence it will pave the way for the development of extraction processes that account for the specificity of the targeted BRs in terms of origin, storage conditions and time (Deady et al., 2014). Such perspectives are discussed in light of our results.

2-Materials and methods

2.1-Materials and sampling



Sample nomenclature :
L/K: lateritic/karstic origin
B/BR: Bauxite ore/Bauxite residue
Gar/Gui/Mar/Vit: abbreviations for Gardanne/Guinea/Marseille/Vitrolles collection site
E/A/V/L/W: end of process/open air storage/open air with vegetation/storage under closing layer/wet storage

Figure 2: Presentation of the study samples according to the origin of the ore, age, storage conditions and associated nomenclature.

The sample bauxite residues were categorized in two types: those generated from a lateritic-type bauxite ore located in Guinea (Boké region), and those generated from a karstic-type bauxite ore located in the south of France (Provence region), hereafter referred to respectively as “lateritic BRs” and “karstic BRs” for the sake of simplicity. These ten residues were collected from four different tailing sites: three in France (Gardanne “Gar”, Vitrolles “Vit”, Marseille “Mar”) and one site in Guinea “Gui” (Fria plant site) from three alumina production plants which use the Bayer process. Samples were collected at several places: (i) directly at the end of the alumina extraction process (E

suffix), after the filter press (L-BR-Gar-E) or the last scrubber (L-BR-Gui-E), (ii) from open-air storage sites (A suffix) at the surface (maximum 30 cm depth) of the deposits (L-BR-Gar-A, K-BR-Vit-A, K-BR-Mar-A, K-BR-Gar-A), one of which in a heavily vegetated area (suffix V) (K-BR-Vit-V), (iii) from a storage site under a vegetated capping layer (suffix L), at a depth of 1 m below the surface (K-BR-Mar-L) and (iv) from wet storage sites (suffix W) as lagoon or retention basin (L-BR-Gui-W, K-BR-Vit-W). The storage conditions and ageing times (from 0 to 100 years) of the residues are detailed in Tableau II.*1* and Figure .
The initial lateritic bauxite ore (L-B) sample was supplied by Alteo company, a producer of alumina at the Gardanne site which, at that time, used lateritic bauxite ores imported from Guinea. No bauxite ore of karstic origin representative of the studied karstic BR samples was used in the present study because either the plant concerned had closed down or the supply had been switched to lateritic bauxite ores, as was the case in Gardanne between the 1970s and 1990s (Arnaud & Guillon, 1989).
Before the experiments began, all the samples were dried at between 60-70°C then manually ground to < 125 µm using an agate mortar and homogenized. The resulting dry materials were stored at ambient pressure and temperature.

2.2-Characterisation of the samples

2.2.1-pH and conductivity

For pH and electrical conductivity measurements, aqueous suspensions with a 1/5 solid/liquid ratio (1 g of material in 5 mL of distilled water) were prepared according to ISO 10390:2021. Measurements were made at 20°C with two replicates after 2 h of stirring and 24 h of decantation.

2.2.2-Chemical composition

Preparation and bulk chemical analyses were conducted at CEREGE (France). The samples were digested by alkaline fusion using 100 mg of sample mixed with 500 mg of previously dried flux (49.5% lithium tetraborate, 49.5% lithium metaborate, 1% LiBr) and placed in an oven (Malvern Panalytical Claisse LeNeo) to undergo specific high refractory material digestion (up to 1050°C for 22 min). The resulting fusion pearl was immediately dissolved in 40 mL of nitric acid (3-4 wt%). After appropriate dilution in distilled water, trace elements (<1000 µg/L) were analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer 300X quadrupole) and major elements (>1000 µg/L) were analysed by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP−OES Perkin Elmer Optima 4300 DV).
Three replicates were made of each analysis, and the results (concentration in mg/kg dry weight) are expressed along with the average and the standard deviation of the three samples.

Name of sample	Type of sample	Origin of bauxite	Plant	Sampling location	Storage conditions	Some known detailed conditions	Storage time
L-B	Bauxite ore	Lateritic (Guinea)	/	*	/	/	/
L-BR-Gui-E	Bauxite residue	Lateritic (Guinea)	Fria plant (Guinea)	At the plant (end of process)	End of Bayer process (after the last scrubber)	/	/
L-BR-Gui-W	Bauxite residue	Lateritic (Guinea)	Fria plant (Guinea)	Dote dam, Guinea	Wet storage (Tropical climate)	/	~0-15 years***
L-BR-Gar-E	Bauxite residue	Lateritic (Guinea)	Gardanne plant (France)	At the plant (end of process)	End of Bayer process (after the filter press)	/	/
L-BR-Gar-A	Bauxite residue	Lateritic (Guinea)	Gardanne plant (France)	Gardanne tailing site (Mange-Garri)	Storage in the open air (Mediterranean climate)	Occasional watering / BR was mixed with compost at this location	~1 year
K-BR-Gar-A	Bauxite residue	Karstic (France)	Gardanne plant (France)	Gardanne tailing site (Mange-Garri)	Storage in the open air (Mediterranean climate)	Occasional watering / soil amendment in the 1960's / light vegetation cover	~90-110 years**
K-BR-Mar-A	Bauxite residue	Karstic (France)	Saint-Louis-les-Aygalades plant (France)	Marseille tailing site (La Delorme)	Storage in the open air (Mediterranean climate)	/	~60-110 years**
K-BR-Mar-L	Bauxite residue	Karstic (France)	Saint-Louis-les-Aygalades plant (France)	Marseille tailing site (La Delorme)	Storage under closing layer (Mediterranean climate)	Backfill layer and vegetation (capping layer)	~60-110 years**
K-BR-Vit-A	Bauxite residue	Karstic (France)	Saint-Louis-les-Aygalades plant (France)	Vitrolles tailing site (Griffon)	Storage in the open air (Mediterranean climate)	Presumed landfill (sewage sludge spreading)	~50-60 years**
K-BR-Vit-V	Bauxite residue	Karstic (France)	Saint-Louis-les-Aygalades plant (France)	Vitrolles tailing site (Griffon)	Storage in a heavily vegetated area (Mediterranean climate)	Vegetation cover / backfills presence / presumed landfill	~50-60 years**
K-BR-Vit-W	Bauxite residue	Karstic (France)	Saint-Louis-les-Aygalades plant (France)	Vitrolles tailing site (Griffon)	Wet storage, in a retention basin (Mediterranean climate)	Presumed landfill and backfills presence	~50-60 years**

Table 1: Detailed description of the samples cited in this article

* Supplied by Alteo, the company that currently manages the Gardanne plant.

** Uncertainty concerning the time of use of the storage site. Dry samples collected on the surface and therefore considered to be young (in bold in the table).

*** Difficult to determine the exact age of storage of liquid samples in the dam because of the potential transfer between young and old residues. Liquid samples collected on the surface can be considered to be relatively young (0-15 years) compared to the age of the dam (40 years).

2.2.3-Mineralogy

Mineralogy was performed by X-ray diffraction (XRD) at 40 kV and 40 mA on a PANalytical X'Pert Pro (Malvern Panalytical, UK) diffractometer equipped with a rear monochromator and a cobalt anticathode (= 1.79 Å) at CEREGE (France). Powder samples were deposited on low background silicon plates with a drop of ethanol and scanned from 5 to 75° (2θ) with a step size of 0.033° and a total counting time of 3 h. The sample was rotated at 15 rpm during analysis to improve the statistics. Phase identification was performed using the X'pert Highscore plus software (Malvern Panalytical) with the PDF-2 ICDD (International Center for Diffraction data, Powder Diffraction Files 2) and COD (Crystallography Open Database).

2.2.4-Microscale observations

Microscale observations were performed using a Quattro S Environmental Scanning Electron Microscope (ThermoFisher) coupled with a XFlash6 / 100 Energy Dispersive X-ray Spectrometer with Quantax 400 software (Bruker) (SEM/EDS) (ICSM, France). The L-BR-Gui-E and K-BR-Mar-A powder samples were embedded in resin (Araldite 2020) and then polished (using silicon carbide and diamond) with oil. The cross-sections were then coated with carbon, and copper tape was used to ensure good conduction during microscopy. Series of elemental distribution maps (12×12 and 15×15, ×500 magnification) were first recorded (30 kV, 200 kcps, 20 min for each) to locate particles or grains containing Y over a large area (6-8 mm^2). Once the particles were identified, EDS point analyses (15 kV, 100 kcps, 1 min), as well as EDS elemental maps of the selected areas (12 kV, 50 kcps, 20 min) were performed. Finally, quantitative-EDS elemental maps were performed to avoid interference between elements. These maps were produced by integrating 8×8 pixels from the qualitative EDS maps to increase the counting statistics and reduce calculation time.

2.2.5-Yttrium speciation by X-ray absorption spectroscopy (XAS)

XAS spectra at Y K-edge (17.038 keV) were recorded at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France) on beamline BM30 (CRG-FAME beamline) (Chaurand et al., 2025).
Incoming photon flux energy was modulated using a Si(220) double crystal monochromator and higher harmonics were suppressed using Rh-curved mirrors. The data were collected in the step-by-step mode with a beam size of 200×150 µm. Samples of bauxite ore and BRs were prepared as pure pellets (~30 mg), and model compounds were prepared as pellets diluted with polyvinylpyrrolidone (PVP). For the latter, the dilution ratio with PVP was calculated to obtain an optimal $\Delta\mu_{theoritical}$of 1 with ABSORBIX software (v3.02) (Michalowicz et al., 2009).

During the experiment, incoming X-ray beam energy was calibrated and regularly checked using a reference metal foil of Y. Each sample was measured in an He cryostat at 10-20 K to prevent beam damage. Spectra were obtained in fluorescence mode for bauxite ore and BR samples (average of 3 to 9 scans depending on the signal to noise ratio), and in transmission mode for model compounds (1 to 3 scans), except for the Y-doped hematite model compound which was run in fluorescence mode due to the relatively low concentration of Y. XAS spectra (XANES and EXAFS) were recorded from 16.85 to 17.58 keV (k = 12 A-1) with an energy step of 5 eV between 16.85 and 17 keV (1s counting time), of 0.5eV from 17 to 17.085 keV and a k step of 0.05 A-1 from 17.085 to 17.58 keV. Calibration, merging and normalization were performed with XAS-Viewer software (Larch, v0.9.65) (Newville, 2013).
A library of Y reference compound spectra was used to identify Y species in bauxite ore and BRs (Couturier et al., 2022). The library consisted of commercial references (purity >99.9%): yttrium oxide (Y2O3; Acros Organics), yttrium carbonate (Y2(CO3)3·xH2O; Alfa Aesar), yttrium phosphate (YPO4·xH2O Alfa Aesar) hereafter “medium crystallized xenotime YPO4” or “mcxYPO4”, but also synthesized references (see protocols and XRD in SI): yttrium hydroxide (Y(OH)3), yttrium phosphate (YPO4) with different phase and crystallinity (churchite, low and high crystallized xenotime), Y-adsorbed on montmorillonite ((Na,Ca)0,3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2·xH2O), Y-doped Calcite (CaCO3), Y-doped hematite (Fe2O3), low and high crystallized Y-doped hydroxyapatite (Ca5(PO4)3(OH)).
Linear combination fitting (LCF) of the XANES region was performed from 17000 to 17220 eV with a maximum of three components (adding a fourth component did not improve fits) using XAS Viewer software (Larch, v0.9.65) (Newville, 2013). The reduced-chi-square value (χ^2_{red}), which accounts for degrees of freedom in the fit, was used to compare the relative quality of two fits that use the same interval but a potentially different number of variables. A change between two fits is considered statistically significant when the ratio of their two reduced-chi-square is greater than two standard deviations, according to the reference (Kelly et al., 2008). In our case, this criterion was used to identify all fits that were significantly identical to the best fit, which were then defined as "good fits". The value of the criterion was 1.185 and was obtained with the number of points in the fitting interval (N = 237-239) and the number of variables in the fit (V = 3-4).

3-Results and discussion

3.1-pH and electrical conductivity

pH and conductivity varied widely among the samples (Figure , Table S1). The bauxite ore sample (L-B) had an almost neutral pH and very low conductivity (<300 µS/cm), whereas the BRs had alkaline pH ranging from 8.4 to 12, and strongly varying conductivity, i.e. from 266 µS/cm to >4 mS/cm (saturation value). The high variability observed is nevertheless consistent with that reported in the literature (Gräfe et al., 2011; Snars & Gilkes, 2009).

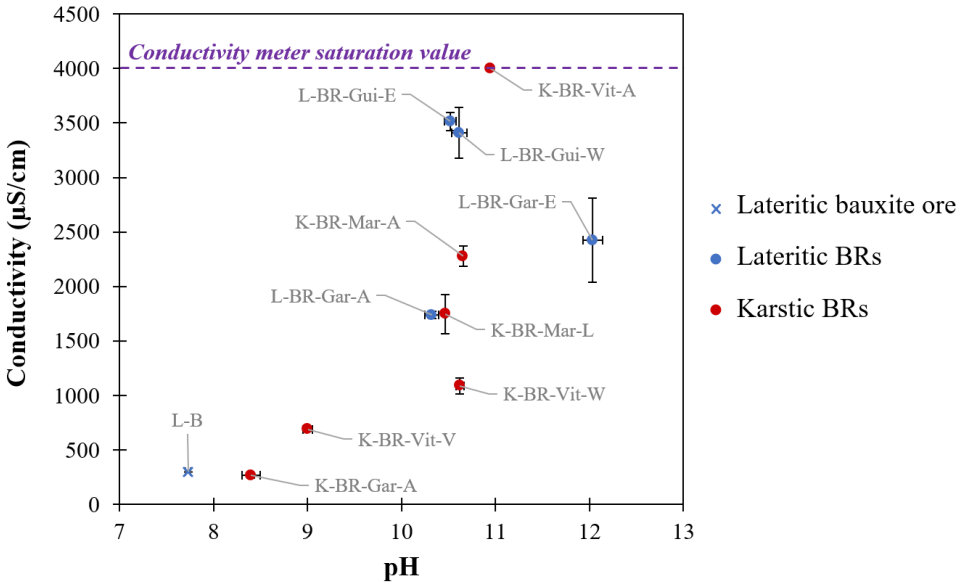


Figure 3: Conductivity of all the samples as a function of pH (solid/liquid ratio = 1/5, 20°C) (blue = lateritic-type, red = karstic-type).

The alkaline nature and high conductivity of BRs are due to the contact between bauxite ore and concentrated soda during the Bayer process. In addition to solubilizing Al, excess OH- and Na+ ions in the residue are responsible for the high pH and conductivity (Di Carlo et al., 2019; Gräfe et al., 2011). Many parameters can influence both pH and conductivity of the BRs. During the Bayer process, the concentration of the NaOH solution, the quality of the washing steps or the inclusion of a filtration step determine the alkalinity and salinity of the BR at the outlet of the plant, among other things (Power et al., 2011). During storage, locally strong increases in pH and conductivity can occur at the surface of the deposit, resulting in the formation of efflorescence (Di Carlo et al., 2019; Wu et al., 2020), mainly in the form of a thin white layer composed of Na2CO3 and NaHCO3. This phenomenon has already been observed at the Vitrolles site (Fourrier, 2020) and may explain the high conductivity of K-BR-Vit-A. However, a decrease in pH and conductivity is most often observed as a function of the storage time of the deposit. The decrease is related to the leaching of alkaline soluble compounds by natural weathering (mainly rainfall), to the slow carbonation of BRs by atmospheric CO2 or even to the activity of micro-organisms and plants (Cusack et al., 2019; Di Carlo et al., 2019; Khaitan et al., 2010; Kong et al., 2017a; Macías-Pérez et al., 2022; Zhu et al., 2016). This aging effect was particularly visible in the oldest sample, K-BR-Gar-A. Organic, inorganic, acidic or seawater amendments also lead to the neutralization of BRs, which is one of the most desired effects when the aim is remediation or use of these wastes around the world (Fourrier et al., 2021; Jones et al., 2012; Khaitan et al., 2009, 2010; Klauber et al., 2011; Kong et al., 2017b; Menzies & Kopittke, 2021; Wong & Ho, 1991). Neutralization of BRs is the main factor that enables the natural establishment of micro-organisms and vegetation (Di Carlo et al., 2019; Santini & Fey, 2013; Xue et al., 2016), as can be seen at the K-BR-Gar-A and L-BR-Vit-V sites.

The age or storage conditions of the BRs thus appear to have an influence on their pH and conductivity, but many other parameters also come into play, making it difficult to make a clear correlation, especially when the history of operations at the site is difficult to trace.

3.2-Chemical composition

Table 2: Chemical composition by mass of major elements (Fe, Al, Ti, Si, Ca), Y and sum of all REEs (including Y and Sc) present in our samples, obtained by ICP-MS and ICP-OES after alkaline fusion (3 replicates).

Sample	Fe (wt%)	Al (wt %)	Ti (wt %)	Si (wt %)	Na (wt %)	Ca (wt %)	Y (mg/kg)	ΣREEs (mg/kg)
L-B	14.51 ± 0.08	23.11 ± 0.04	1.57 ± 0.01	1.00 ± 0.01	0.01 ± 0.02	0.00 ± 0.01	34 ± 2	218 ± 6
L-BR-Gui-E	31.24 ± 0.11	8.05 ± 0.14	3.26 ± 0.08	2.02*	1.94 ± 0.03	1.16 ± 0.09	102 ± 2	562 ± 15
L-BR-Gui-W	32.33 ± 1.34	8.73 ± 0.35	3.40 ± 0.18	2.31*	1.98 ± 0.12	1.46 ± 0.11	101 ± 6	563 ± 25
L-BR-Gar-E	31.48 ± 0.45	5.56 ± 0.11	4.74 ± 0.10	1.97 ± 0.02	2.23 ± 0.09	4.28 ± 0.09	118 ± 0	727 ± 4
L-BR-Gar-A	31.90 ± 0.23	6.49 ± 0.03	5.15 ± 0.04	1.92 ± 0.02	2.54 ± 0.04	2.82 ± 0.04	123 ± 2	778 ± 13
K-BR-Gar-A	28.47 ± 0.65	8.97 ± 0.06	2.37 ± 0.03	3.13 ± 0.06	1.28 ± 0.04	3.53 ± 0.05	226 ± 4	1792 ± 24
K-BR-Mar-A	29.43 ± 1.01	5.60 ± 0.17	4.08 ± 0.14	3.20 ± 0.11	3.06 ± 0.15	4.45 ± 0.02	226 ± 8	2261 ± 74
K-BR-Mar-L	39.02 ± 0.13	6.22 ± 0.03	4.52 ± 0.02	2.76 ± 0.01	2.34 ± 0.02	0.85 ± 0.01	265 ± 10	2702 ± 128
K-BR-Vit-A	25.31 ± 0.51	9.92 ± 0.15	2.70 ± 0.04	3.67 ± 0.07	5.91 ± 0.27	1.85 ± 0.04	219 ± 2	1924 ± 18
K-BR-Vit-V	21.64 ± 0.28	7.96 ± 0.05	2.47 ± 0.02	5.25 ± 0.03	3.04 ± 0.06	5.01 ± 0.04	184 ± 1	1549 ± 11
K-BR-Vit-W	20.80 ± 0.06	7.78 ± 0.03	2.47 ± 0.01	5.88 ± 0.02	3.79 ± 0.22	6.01 ± 0.02	199 ± 3	1668 ± 7

* Silicon was only measured in one replicate of L-BR-Gui-E and L-BR-Gui-W samples.

The chemical composition of the samples is listed in Table (additional elements are reported in Table S2). The bauxite ore sample (L-B) mainly contained aluminium (Al, 23.1 wt%) and iron (Fe, 14.5 wt%) while BR samples mainly contained Fe (20-39 wt%), Al (5-10%), silicon (Si, 2-6 wt%) and titanium (Ti, 2-5 wt%). The main difference in composition between bauxite ore and the BR samples was due to Al extraction during the Bayer process. The Bayer process was also at the origin of the non-negligible sodium content (Na, 1.3-5.9 wt%) and calcium content (Ca, 0.8-6.0 wt%) in the BRs, whereas these elements were not present in the L-B sample. The presence of Na is due to digestion of bauxite ore with caustic soda (NaOH) and the presence of Ca to the addition of lime (CaO, Ca(OH)2) during preliminary desilication and causticization (Borra et al., 2016a; Smith, 2009).

Among the minor elements, the amount of total REEs (including Y and Sc) in the L-B sample was 218 mg/kg while total REE contents in BRs ranged from 562 to 2702 mg/kg. The enrichment of the REE content in BRs is specific to the Bayer process, as these elements are not released by soda during the process and are consequently concentrated in the residues. Individually, REE concentrations agree with their natural occurrence,

ranked in decreasing order: Ce, followed by Y, La, Nd and Sc and the other REEs (Table S2).

Despite the significant differences between the BR samples considered in the present study, in terms of their ore origin, storage conditions, ages, as well as pH and conductivities, variations in the concentrations of the major elements remain limited compared to the variety of compositions reported in the literature (Binnemans et al., 2015; Evans, 2016; Gräfe et al., 2011; Khairul et al., 2019; Snars & Gilkes, 2009; Xue et al., 2016). In particular, no correlation was found between the variations in the concentration of these elements and their storage time, thereby confirming some findings reported in the literature (Cusack et al., 2019). However, some slight variations in the composition of BRs can be explained by the history of activities at the storage site concerned or during the implementation of the Bayer process. To give an example, aerial image archives have proven the presence of construction site landfills in the lower part of the Vitrolles tailing site over the last 30 years, which correspond to the areas where the K-BR-Vit-V and K-BR-Vit-W were sampled (Fourrier, 2020). The addition of Si and Ca rich materials is probably responsible for lower concentrations of Fe, Al and Ti and higher concentrations of Si and Ca compared to the K-BR-Vit-A sample, which was collected from the upper part of the same tailing site and has never been in contact with these landfills. However, the difference in Al content between L-BR-Gui-E (8.0 wt%) and L-BR-Gar-E (5.6 wt%) could also be due to differences in the quality of the ore and/or in the performance of the Bayer process.

In contrast to major elements, the origin of the bauxite ore has a strong influence on REE content in BRs (657 ± 112 mg/kg (n = 4) for lateritic BRs and 1983 ± 429 mg/kg (n = 6) for karstic BRs). Indeed, karstic bauxites are known to have higher concentrations of REEs than lateritic bauxites (Binnemans et al., 2015; Borra et al., 2016a; Vind et al., 2018), and can reach 1000 mg/kg or more (Liu et al., 2016; Mondillo et al., 2019). This difference has been widely reported and is usually attributed to the "pH-barrier" of the underlying alkaline carbonate rock that tends to favour REE concentration in karstic bauxites (Gentzmann et al., 2021). Consequently, the difference is carried over to the BRs with concentrations of up to 2702 mg/kg in the K-BR-Mar-L sample, which is more than ten times the average for the earth's crust ($\sum$REEs ≈ 240 mg/kg) (Haynes, 2014). The high REE contents in BRs originating from karstic bauxite ores make them promising secondary sources of REEs for the future. In comparison, some natural deposits currently being exploited for their REEs contain less than 1 wt% REEs (Davris et al., 2017; Huang et al., 2021; Li et al., 2019).

The specific karstic/lateritic signature in terms of the chemical compositions of BRs can also be observed in other elements. For example, P, Cr, V, Ga are more abundant in lateritic BRs, while Si, Mg, Mn, Sr, Ni, Pb As, Co are present at higher concentrations in karstic BRs. Finally, among the elements present in the BRs (Table S2), we also noted the presence of significant quantities of Ti (up to >5 wt%), Mg (up to >3000 mg/kg in karstic BRs), Zr (up to >2000 mg/kg), P (up to >2000 mg/kg in lateritic BRs), V (up to >1500 mg/kg in lateritic BRs), Cr (up to >1500 mg/kg in lateritic BRs), Mn (up to >800 mg/kg in karstic BRs), Sr (up to >400 mg/kg in karstic BRs), Ni (up to >300 mg/kg in karstic BRs), which are also

considered as critical elements by the European Commission or the USGS (Grohol & Veeh, 2023; U.S. Geological Survey, 2022), and for which the possibility to use BRs as a secondary source remains to be investigated.

3.3-Chondrite-normalized REE profiles

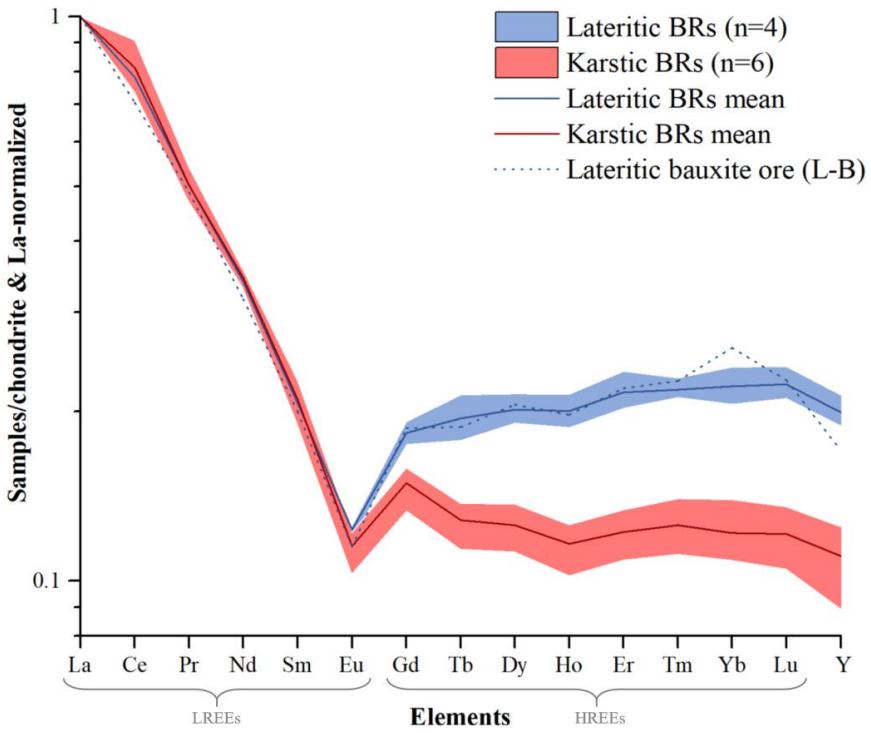


Figure 4: Patterns of chondrite and lanthanum-normalized rare earth elements in all the bauxite residue samples studied here, separated according to the origin of the ore. The normalized spectrum of lateritic bauxite ore sample is plotted for the purpose of comparison. The normalized values come from (Taylor & McLennan, 1985).

For a more in-depth analysis of the observed differences between lateritic and karstic BRs with respect to REEs, chondrite-normalized REE profiles are plotted by normalizing each REE content by the corresponding value in the chondrites (Taylor & McLennan, 1985) (Figure , Table S3). In order to compare samples independently of their total REE content, the REE profiles are also normalized by the lanthanum value for each sample.
All the BRs showed dominance of LREEs over HREEs, which decreased with an increase in Z, as often reported for bauxites in the literature (Das et al., 2020). The Ce and Eu anomalies, defined as the $\frac{Ce_N}{\sqrt{(La_N * Pr_N)}}$ and $\frac{Eu_N}{\sqrt{(Sm_N * Gd_N)}}$ ratios also presented similar values (1.0 to 1.3 and 0.6 to 0.7 respectively), when we compared BR compositions (Table S4). Interestingly, a difference appeared in the behaviour of HREEs depending on the origin of the bauxite ore. Evidence for a relative enrichment of HREEs, also visible on Y, was found in lateritic BRs compared to in karstic BRs. This variation can be characterized by the value of the slope of the REE pattern, defined as the ratio of normalized LaN/LuN values, which is lower for lateritic BRs (4.2 to 4.7) than for karstic BRs (7.4 to 9.5) (Table S4). It

is also important to note that the lateritic bauxite ore sample (L-B) followed the same pattern as the lateritic BRs despite a 2 to 4 times lower REE concentration. This supports the conclusion that the differences observed in the HREEs are characteristic of the origin of the bauxite ore, as, when we compared the REE profiles of L-B and lateritic BRs, the Bayer process had no effect on the relative proportions of the REEs.

Differences in REE patterns may be the signature of different speciation (Bea, 1996). Figure suggests that HREEs bearing phases in BRs differ depending on the origin of the bauxite ore. This hypothesis was reinforced by further analysis of the chemical data. For example, the scatterplot between P and HREEs shows that HREEs concentration is correlated with the concentration of P in lateritic BRs, whereas no correlation was apparent in karstic BRs (Figure S2). To identify the HREE-bearing phases and the potential association of HREEs with P in the BRs, the mineralogy of the samples was next examined from a macroscopic and microscopic perspective, as described in the following sections.

3.4-Mineralogy

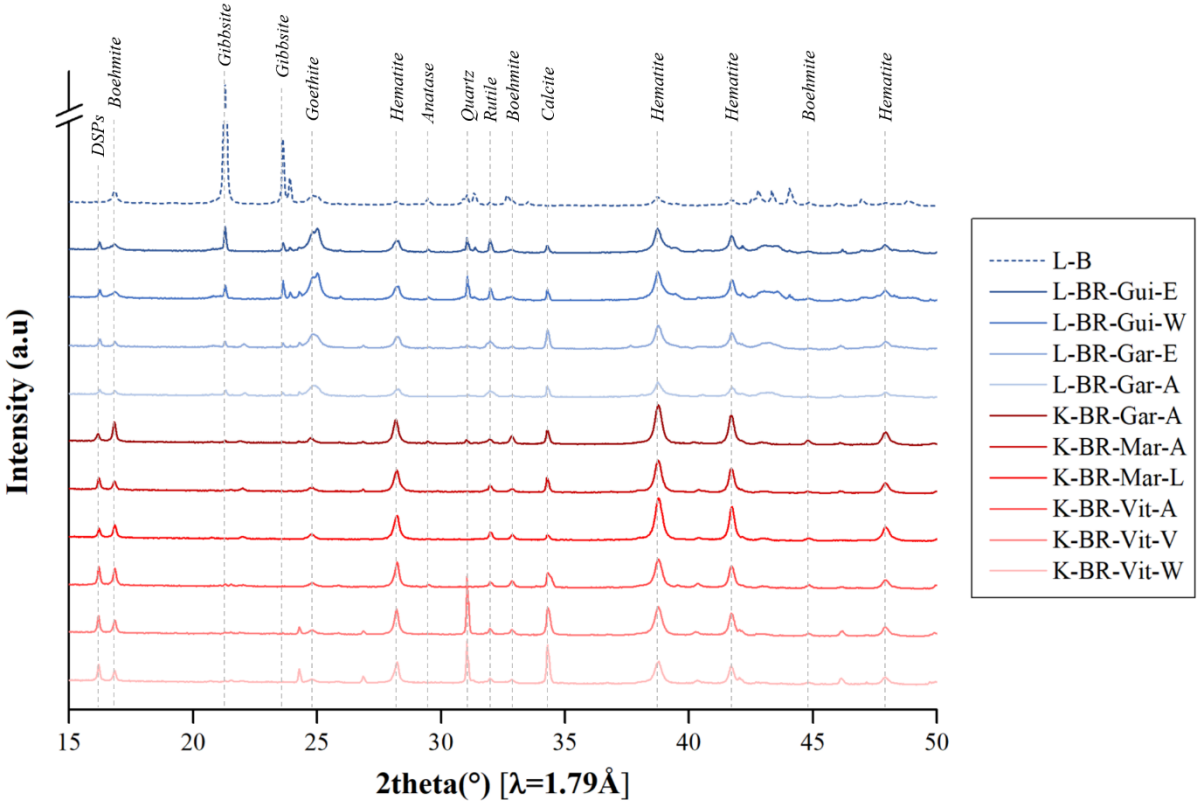


Figure 5: X-ray diffraction patterns of the studied bauxite ore (L-B) and bauxite residue samples sorted by origin of the ore (blue = lateritic-type, red = karstic-type). Identification of the main peaks of the major phases. DSPs: desilication products.

The X-ray diffraction (XRD) patterns are reported in Figure . In agreement with the elemental composition, the mineralogy of the lateritic bauxite ore sample (L-B) was dominated by Al phases, mostly in the form of gibbsite (Al(OH)3). Gibbsite is known to be

the main Al phase in lateritic bauxites characterized by weathering under a tropical climate (Baioumy, 2016; Bhukte et al., 2020; De Oliveira et al., 2016; Negrão & Costa, 2021; Sidibe & Yalcin, 2018; Vind et al., 2018), although diaspore (AlO(OH)) may be encountered in certain cases (Gu et al., 2013). Also, karstic bauxites (not studied here) often contain boehmite (AlO(OH)) as the main Al phase (Kloprogge et al., 2002; Mondillo et al., 2019; Radusinović & Papadopoulos, 2021; Reinhardt et al., 2018) even if gibbsite or diaspore phases are the main phases in some non-Mediterranean karstic bauxites (Li et al., 2013; Torró et al., 2017).

The effect of the Bayer process transforming bauxite ore into BR is clearly visible on XRD diffractograms. The majority of the Al phases contained in L-B were extracted showing the Fe phases to be predominant in BRs as hematite (Fe2O3) or goethite (FeO(OH)). The decrease in the Al phase in the BRs also brought out minor Ti phases, such as anatase or rutile (TiO2), and Si, as quartz (SiO2) which were masked in L-B due to the limit of detection of this technique (≈1 wt%). Similarly, calcite (CaCO3) and aluminosilicate phases (cancrinite, sodalite, vishnevite) corresponding to desilication products (Gräfe et al., 2011; Radomirovic et al., 2013; Senaputra et al., 2012) were observed in the XRD patterns of BRs. These results are consistent with data reported in the literature (Evans, 2016; Gentzmann et al., 2021; Khairul et al., 2019; Klauber et al., 2011).

The mineralogy of all the BR samples was relatively similar, except for some slight variations that mainly depended on the origin of the bauxite ore. Gibbsite (main peak at θ = 21.3°) was not observed from the XRD pattern of karstic BRs. The intensity of the boehmite-related peak (main peak at θ = 16.9°) was more intense in the XRD pattern of karstic BRs than in the XRD pattern of lateritic BRs, confirming reports on karstic bauxites in the literature (Kloprogge et al., 2002; Mondillo et al., 2019; Radusinović & Papadopoulos, 2021; Reinhardt et al., 2018). Iron-containing phases were present as a mixture of hematite and goethite, but relatively speaking, the intensity of hematite peaks was far greater than that of the goethite peaks in karstic BRs. The intensity of the aluminosilicate peak (main peak at θ = 16.2°) was also greater in karstic BRs.

In agreement with the chemical composition, the effect of the construction site backfill during storage of K-BR-Vit-V and K-BR-Vit-W is visible here due to more intense quartz (θ = 31.0°) and calcite peaks (θ = 34.3°) on the diffraction patterns. Similarly, we attribute the higher gibbsite and quartz peaks in L-BR-Gui-E and L-BR-Gui-W, compared to the other lateritic BRs on the diffractograms, to the quality of the ore or to the performance of the Bayer process. Indeed, the bauxite ore used at Fria plant is reputed to be of lower quality than that used at the Gardanne plant, due to its higher silica content, which hampers aluminium extraction.

The structural analysis performed by XRD revealed differences in the mineralogy of the major phases of BRs depending on the origin of the bauxite ore, but no other drastic mineralogical variation was found related to the age or storage conditions of the BRs. However, other characterization techniques are needed to investigate the possible REE phase differences mentioned earlier in more detail.

3.5-Microscopic and macroscopic evidence of speciation

3.5.1-SEM/EDS observations

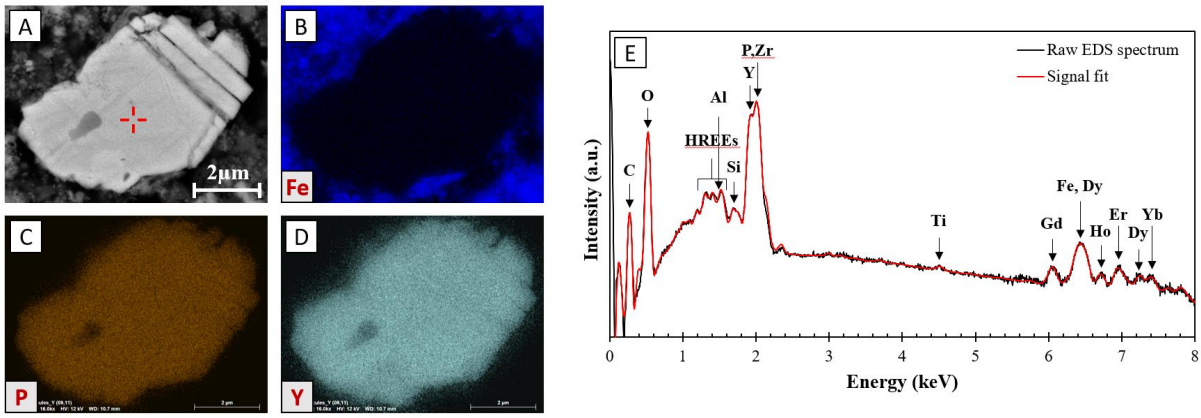


Figure 6: (A) SEM image (BSE detector) of an yttrium particle found in samples L-BR-Gui-E as an example of lateritic bauxite residue (magnification ×4000) and associated quantitative EDS elemental maps showing the spatial distribution for (B) iron (C) phosphorus and (D) yttrium (12 kV, 50 kcps, 20 min). (E) EDS spectrum associated to the micro-analyse performed with the incident beam centered at the red cross position on (A) (15 kV, 100 kcps, 1 min).

Scanning electron microscopy (SEM) observations coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were performed on L-BR-Gui-E and K-BR-Mar-A BRs, as these two samples were assumed to be representative of lateritic and karstic BRs, respectively (Figure and Figure S3). In order to identify the occurrence of the particles in the samples in a representative way, a series of elemental distribution maps (magnification ×500) were performed on large regions of interest (6-8 mm^2) for both samples. The analytical conditions chosen allowed the identification of particles with a diameter as small as 500 nm.

In both cases, Y-rich particles were found, co-localized with similar elements. Yttrium was found co-localized with other HREEs (Gd, Dy, Ho, Er, Yb), which supports the classification of Y as HREEs and validates using it as a proxy for HREEs (Borst et al., 2020b; Lallemand et al., 2022; Pingitore et al., 2014). EDS elemental maps show that Y and HREEs are always associated with phosphorus (P), but not associated with major elements (Fe, Al, Ti, Ca < 3 at%) (Figure B, C and D). Moreover, the local chemical micro-analyses show P/HREEs atomic ratios close to 1 and Y/O atomic ratios between 0.15 and 0.25, suggesting the presence of xenotime (YPO4) or churchite (YPO4.2H2O) phases. In rare cases, Si and Zr can also be associated (>3 at%), suggesting traces of zircon (ZrSiO4) associated with xenotime, as well as with Fe from the surrounding matrix. These results are in good agreement with microscopic observations reported in the literature on BRs and bauxites (Lallemand et al., 2022; Li et al., 2013; Mordberg et al., 2001; Radusinović & Papadopoulos, 2021; Reinhardt et al., 2018; Rivera et al., 2019; Vind et al., 2018). All these studies show that Y is found as xenotime or churchite phosphate particles in BRs, as in bauxites, regardless of the origin of their geological ore, although Y has also been detected in mixed phases of REEs in Greek BRs (Vind et al., 2018).

Based on this local probe technique, it seems that Y speciation does not differ as a function of the lateritic or karstic origin of the samples and cannot confirm our hypothesis that there is a difference in HREE mineralogy between lateritic and karstic BRs based on REE patterns. However, scanning large sample areas (6-8 mm2) indicated approximately twice as many particles present in the L-BR-Gui-E sample than in the K-BR-Mar-A sample (2.4 and 1.3 particles/mm^2 respectively) while the Y content was twice lower in the L-BR-Gui-E sample than in the K-BR-Mar-A sample (102 and 226 mg/kg respectively). Additionally, while in both samples, most of the particle diameters were smaller than 5 µm, several large particles were found in L-BR-Gui-E, including one particle with a 50 µm diameter (Table S5 and Table S6). This suggests that most of the Y in the K-BR-Mar-A sample is not detectable by SEM and, according to the P vs HREE scatterplot (Figure S2), is probably not associated with P. X-ray absorption spectroscopy (XAS) was performed at bulk scale to specifically characterize the atomic environment of Y species in all the samples, including the phosphate phases and other potential Y-bearing phases not detected by SEM analysis (Y-minerals and absorbed species).

3.5.2-X-Ray absorption spectroscopy measurements at Y K-edge

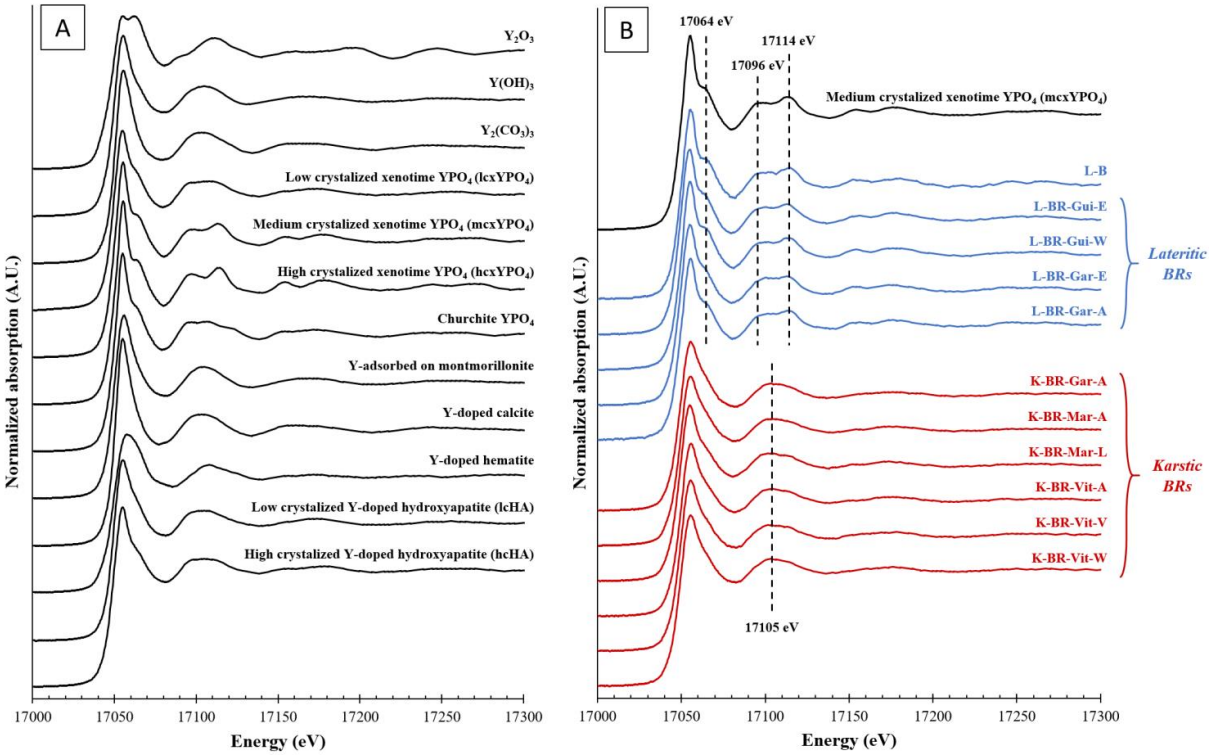


Figure 7: (A) Stacking of Y K-edge XANES spectra of the model yttrium compounds used in the study. (B) Stacking of Y K-edge XANES spectra of all the studied samples sorted by origin of the ore (blue = lateritic-type, red = karstic-type). Spectra of crystallized YPO4 xenotime model compound is plotted for the purpose of comparison. The main features of the spectra are identified by the dashed lines.

The X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra of the model compounds are shown in

Figure A. Among them, the xenotime YPO4 compounds show a clearly identifiable structure consisting of a shoulder after the white line at 17064 eV and a double feature at 17096 eV and 17114 eV that is repeated at 17153 and 17178 eV, these structures being more pronounced with higher crystallization. The churchite YPO4 spectrum shows a slightly different structure with three features instead of two between 17090 and 17130 eV, allowing the xenotime to be differentiated from churchite using XAS measurements. The spectra of Y-doped hematite and Y2O3 are also very specific and easily identifiable. Conversely, high-crystallized Y-doped hydroxyapatite (hcHA), which is a calcium phosphate, shows very similar characteristics to those of low crystallized xenotime YPO4 (lcxYPO4). None of the other model compound spectra show a very specific signature but consist in a single oscillation centered around 17105 eV and little or no post-white line shoulder, making identification of the presence of these phases potentially difficult.

The Y speciation in the samples studied here can be categorized in two types of signals mainly correlated with the origin of the bauxite ore (

Figure B).

Visually, the speciation of Y in samples of lateritic origin is very similar to a xenotime phase. Indeed, linear combination fitting (LCF) of the results of the XANES region (17000 to 17220 eV) confirmed these observations with the strong presence (>34% in all best fits) of medium crystallized xenotime YPO4 (mcxYPO4) (Table S7). For example, the best fit for L-BR-Gui-E consisted in a mixture comprising 57% medium crystallized xenotime YPO4 (mcxYPO4) and 35% hcHA with a very good match (χ^2 = 0.02) (Figure A).

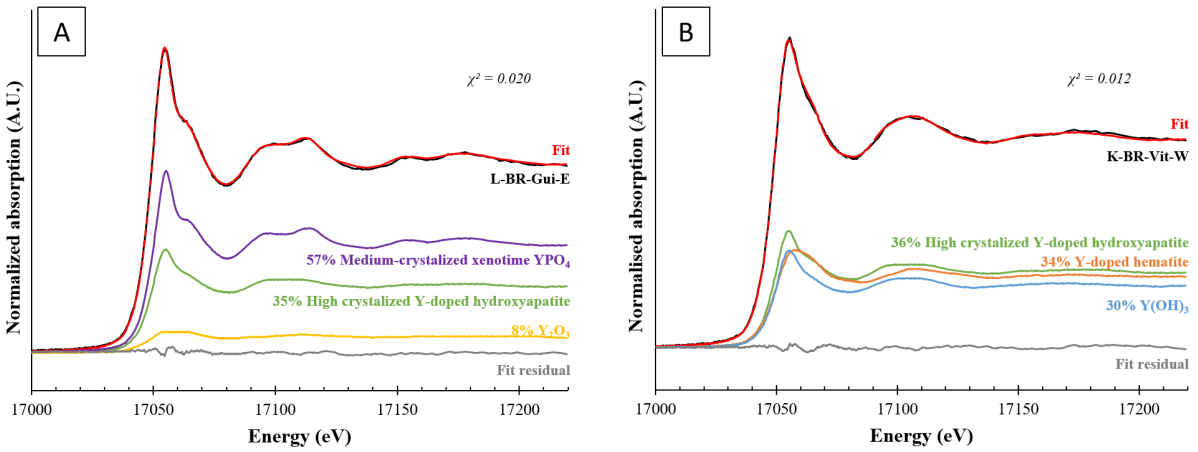


Figure 8: Best linear combination fitting (LCF) XANES analysis results for (A) L-BR-Gui-E, as an example of lateritic samples and (B) K-BR-Vit-W, as an example of karstic samples. Fits were performed with Larch software (17000-17220 eV, with a maximum of 3 components).

Figure is a statistical study of the LCF results to compare samples with different noise levels and to obtain statistically relevant results. In Figure A, the percentages of occurrence of the main model compounds (with an arbitrary threshold of 25% in the fit) in all the good fits (i.e., all fits that do not statistically differ from the best fit) are plotted for each sample. A quality criterion (Figure C), based on reduced chi-square value (χ^2_{red}),

was used to determine the number of significantly good fits for each sample (Figure B) (see section 0). Indeed, in the case of a noisy spectrum, a large number of combinations of model compounds can correctly fit the experimental data, as is the case of L-B sample with 11 fits (fit n°1 to fit n°11 in the white area) considered to be good. Thus, it does not seem reasonable to rely only on the best fit.

Our statistical study confirmed that xenotime YPO4 appears in 100% of good fits of all lateritic samples in the form of mcxYPO4 or less often in the form of hcxYPO4. With the exception of the strong presence of hcHA in L-BR-Gar-A good fits, as well as Y(OH)3, which was present in the majority of L-BR-Gar-E good fits, no other model compounds appear significantly in the good fits of lateritic samples. These results confirm and complement the results of the study by (Lallemand et al., 2022) who proposed speciation of Y as a mixed amorphous and crystalline xenotime phosphate based on the same lateritic material (L-BR-Gar-E).

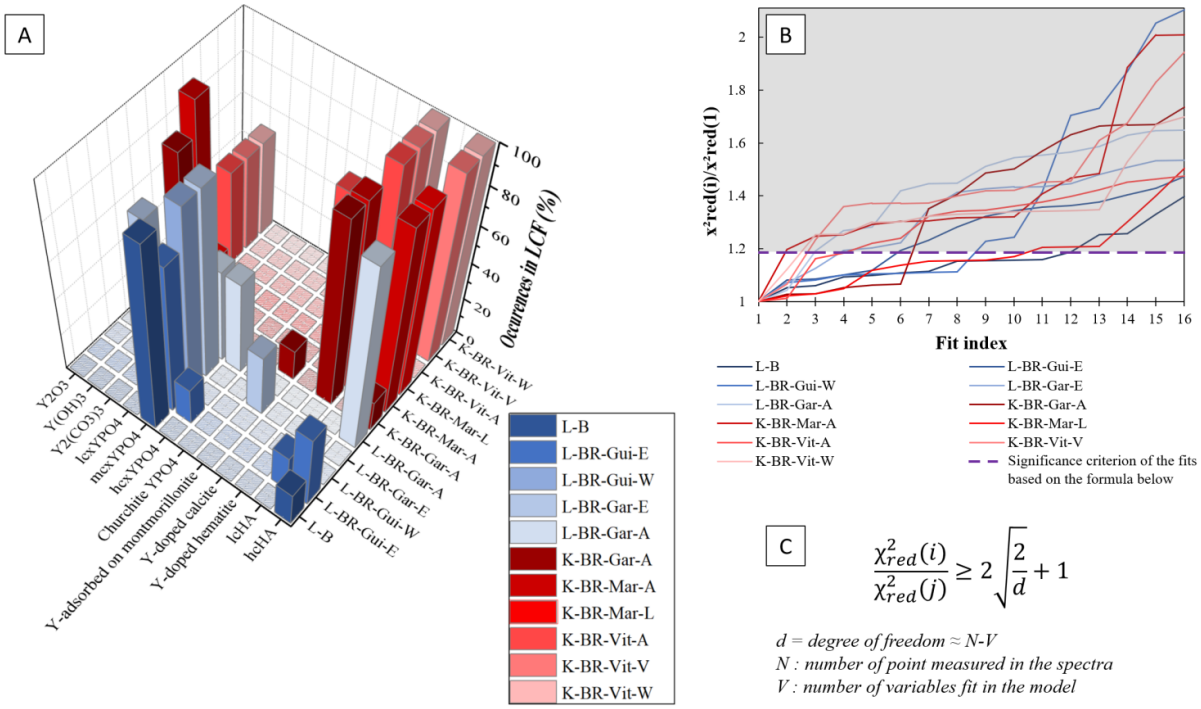


Figure 9: (A) Occurrence of model compounds in all good fits (i.e. significantly identical to the best LCF) performed with Larch software in the XANES region (17000-17220 eV, maximum of 3 components), for all the samples studied. Only model compounds that contributed more than 25% are shown. (B) Changes in the goodness of fit (reduced-chi-square value) normalized by the best fit for each sample and significance cut-off criterion. Fits present in the grey area differ significantly from the best fit. (C) Significant criterion formula between two fits, i and j according to the reference (Kelly et al., 2008).

The speciation of Y in samples of karstic origin clearly differs from speciation in samples of lateritic origin, but is also more difficult to identify than in lateritic ones. Visually, the XANES signals do not reveal a specific structure or if they do, only tenuously. The LCF results of the XANES region showed no clear predominance (Table S7), as illustrated by the best fit for K-BR-Vit-W, consisting, with a very good match (χ^2 = 0.01) of a mixture of 36% highly crystallized hydroxyapatite (hcHA), 34% Y-doped hematite and 30% Y(OH)3 (Figure B). Our statistical study nevertheless showed that only hcHA, Y-doped hematite,

Y(OH)3 and to a lesser extent, Y-adsorbed on montmorillonite, are present in the good fits of karstic BRs (Figure A). In none of the cases, do the xenotime YPO4 compounds stand out, in contrast to in the samples of lateritic origin. To be consistent with XAS responses, Y in karstic BRs could be adsorbed or incorporated into one or more mineral phases, as is the case for Sc in BRs (Gentzmann et al., 2021). However, Sc speciation is known to diverge from that of other REEs (Horovitz, 1975; Suss et al., 2018; Vind et al., 2018), so extrapolation to Y behaviour is not feasible. For example, in their study, Gentzmann et al. show that the geological origin of the ore implies only minor changes in the distribution of Sc in the host mineral phases, which is not the case for Y (Gentzmann et al., 2021).

Yttrium speciation in the BRs probed by bulk XANES analysis is mainly influenced by the origin of the bauxite ore and tend to corroborate the differences between the lateritic and karstic BRs suggested by the REE patterns, contrary to the microscopic approach. In all samples of lateritic origin, Y was mainly found in the form of xenotime YPO4, which could be distinguished from churchite YPO4, confirming the microscopic observations. Given that YPO4 xenotime particles were also found in karstic BRs using microscopic observation methods, but that the XANES signal indicates that the majority of Y is not in xenotime or churchite phosphate form, we can assume that Y is present in several phases in the karstic BRs. Pellet heterogeneity was also investigated by examining each XANES spectrum collected at different locations in the sample pellet before averaging, confirming the presence of rare YPO4 particles in karstic BRs (2 out of 27 scans collected) resulting in noisier, more intense spectra and exhibiting the xenotime YPO4 features (Figure S4). However, the majority of Y in karstic BRs is probably incorporated in small quantities in other mineral phases (iron oxyhydroxide, hydroxyapatite) or adsorbed on the surface of other minerals, which would explain why they are not easily detectable by SEM-EDS (below the limit of detection).
However, no variability in Y speciation was detected linked to the storage conditions of the tailings, nor their aging time for a given origin.

4-Perspectives

The information obtained in this study is crucial for the use of BRs as a secondary source of REEs, particularly for the design and implementation of selective recovery processes.
First, HREE solubility probably differs as a function of origin. Indeed, the observed difference in speciation may affect HREE recovery yields depending on the origin of the bauxite ore. A comparative study of the dissolution behaviour of HREEs from these different BRs is needed to validate this hypothesis. The solubility of HREEs was found to be very low for lateritic BRs (Lallemand et al., 2022) because of the very low solubility of xenotime. Given the higher REE content in karstic BRs than in lateritic BRs and the difference in HREE speciation, it would be interesting to test and compare similar recovery approaches. Second, the marked variability of BR storage conditions and duration does not appear to have a significant effect on HREE speciation which should

consequently facilitate the treatment of tailings stored in different conditions and for different storage times at large scales.

Although origin appears to be the only parameter that affects HREE speciation, we recall that some geographical disparities may also exist due to variations in the bedrock lithology of a given origin (lateritic or karstic). In our case, bauxites ore from all lateritic BR samples came from the Boké region in Guinea (West Africa) and bauxite ore from all the karstic BR samples came from the region of Provence (South of France). Therefore, to extrapolate these results worldwide, it is crucial to study potential geological differences, including HREE speciation, for a given origin in other geographical regions of the world, such as China, Australia, Brazil or India, which are the main generators of BRs at the present time. In addition, some alumina production sites use a mixture of lateritic and karstic bauxites as ore input, e.g., at the Aluminium of Greece plant (Vind et al., 2018). In these cases, it would be impossible to address the link between the origin of the ore and HREE speciation in the BRs.
Finally, a complete understanding of REE speciation in BR remains to be achieved for LREEs, for which no clear speciation has been assigned to date.

5-Conclusion

The aim of this study was to perform a multi-scale characterization of different bauxite residues (BRs) as a function of origin of the ore, of the storage conditions and storage time, with a particular focus on the speciation of Y as a proxy of the behaviour of heavy rare earth elements (HREEs).
We have shown that some physico-chemical properties of BRs, such as pH, conductivity or chemical composition of major elements, vary with the storage conditions and storage time and may partially explain the marked variability of physico-chemical properties of BRs reported in the literature.
More interestingly, this study has shown that other properties of the BRs, such as the mineralogy of the major phases as well as the chemical composition and speciation of the HREEs varied with the origin of the bauxite ore but were not influenced by the storage conditions or by the age of the BRs. Notably, and to our knowledge, for the first time, we were able to link the origin of the bauxite ore, lateritic or karstic, and the speciation of Y. In the case of lateritic BRs, HREEs are mostly present in the form of pure and crystallized phosphate particles (xenotime). In karstic BRs, HREEs are mainly present in a more complex speciation, probably adsorbed or incorporated in other minerals, including iron oxyhydroxide and hydroxyapatite minerals, although some xenotime phosphate particles were also detected (< 25%). Only the complementarity use of macroscopic, microscopic and spectroscopic approaches enabled us to reach a full understanding of Y speciation in these complex residues.
The present study thus paves the way for a study of the potential of BRs for the selective recovery of HREEs in a circular economy context. Our results also underline the importance of considering BRs produced in different parts of the world not as a single

material but as incorporating certain disparities as a function of the origin of the ore that may require a range of different extraction processes. It is true for REEs but also for other critical elements including vanadium for example for which such eventual disparities are not documented today.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors acknowledge financial support from the CNRS through the MITI interdisciplinary programmes (PRIME 2020:ExtraMet project), the Agence Nationale de la Recherche through the RECALL project (ANR-20-CE04-0007). The thesis contract of Claire Lallemand was funded by CEPAC (Caisse d'épargne Provence Alpes Corse) through the AMIDEX foundation (Aix-Marseille University). We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for provision of synchrotron radiation facilities on beamline BM30. Hamed Pourkhorsandi thanks F.R.S.-FNRS for funding. The authors also thank the ACE Partner project that funded the work of Pierre Tamba Oulare (World Bank, the Association of African Universities, the French Development Agency, the Institute of Research for Development and INRIA)

Annexe G. Supplementary information for the article

Protocols for the synthesis of model compounds

Yttrium hydroxide (Y(OH)3):

Yttrium hydroxide was synthesized by dissolving 0.007 mol of $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar) in 25 mL of milliQ water and adjusting to pH 9 using dropwise Na(OH) solution. After stirring at room temperature for 20 h, the resulting solution was centrifuged (2060 x g, 30 min) and salts were removed using successive centrifugation/washing steps with MilliQ water. The recovered product was heated at 70°C in an oven during 20 h.

Yttrium phosphate (YPO4) with different crystallinities (xenotime and churchite, TA, 900°C)

Yttrium phosphate was synthesized by dissolving 0.01 mol of $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar) in 80 mL of a 0.25 mol/L $H_2NaPO_4 \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich) solution. After stirring at room temperature for 30 min, the resulting solution was centrifuged (2060 x g, 30 min) and salts were removed using successive centrifugation/washing steps with MilliQ water. Churchite ($YPO_4 \cdot 2H_2O$) was obtained after oven drying at 60°C for 48 h. Low crystallized xenotime YPO_4 was obtained after freezing (-20°C, 2 h) and freeze-drying (-40°C, 40 mTorr, 80 h). High crystallized xenotime YPO_4 was obtained after freezing (-20°C, 2 h), freeze-drying (-40°C, 40 mTorr, 80 h) and heating at 900°C for 2 hours.

Y-adsorbed on montmorillonite ((Na,Ca)0,3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2·xH2O))

Y-adsorbed montmorillonite was prepared using 1 g of montmorillonite SWy-2 mixed with 0.087 g of $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar) in MilliQ water. After stirring at room temperature for 4 h, the resulting solution was centrifuged (2060 x g, 45 min) and the solid fraction was dispersed in 1 L of MilliQ water and stirred for 90 minutes at 700 rpm. The rinsed solid was separated by centrifugation at 2060 x g for 1 h. Y-adsorbed montmorillonite was obtained after freeze-drying.

Y-doped Calcite (CaCO3)

Yttrium-doped Calcite (5% Y in substitution of Ca) was synthesized from protocol adapted from Liu et al. (2008). $4.75.10^{-3}$ mol of $CaCl_2.2H_2O$ was mixed with $0.25.10^{-3}$ mol $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (Alfa Aesar) in 50 mL MilliQ water and then, 10.10^{-3} mol of NaHCO3 was added. Yttrium-doped Calcite was obtained after centrifugation (2600 x g, 30 min) and washing of the resulting solid.

Y-doped hematite (Fe2O3)

Yttrium-doped hematite used was synthesized by (Taggart et al., 2018), by mixing a solution of yttrium-doped Fe(III) chloride with EDTA in alkaline medium. The solution

was then autoclaved for 1 h and the resulting precipitate was centrifuged (4000 x g) and washed with MilliQ water to remove residual salts. The washed sample was heated at 550°C for 3 h.

Y-doped hydroxyapatite (Ca5(PO4)3(OH) synthetized at 100°C and 700°C.

Yttrium-doped hydroxyapatite (5% Y in substitution of Ca) was synthesized from protocol adapted from Saranya et al. (2021) (Saranya & Prema Rani, 2021). $4.75.10^{-3}$ mol of $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ was mixed with $0.25.10^{-3}$ mol of $Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Alfa Aesar) in 40 mL MilliQ water. In parallel, 3.10^{-3} mol of $(NH_4)2HPO_4$ was dissolved in 40 mL MilliQ water and the pH was adjusted to pH 9 using a 30 % NH_4OH solution. Phosphate solution was added dropwise into the Ca/Y solution under stirring and adjusted to pH 9.5 using 30 % NH_4OH solution. Salts were removed using successive centrifugation/washing steps with MilliQ water until the conductivity reached 2 µS/cm. The recovered product was heated at 100°C in an oven during 20 h. Finally, the dry powder was heated at 700°C for 2 hours.

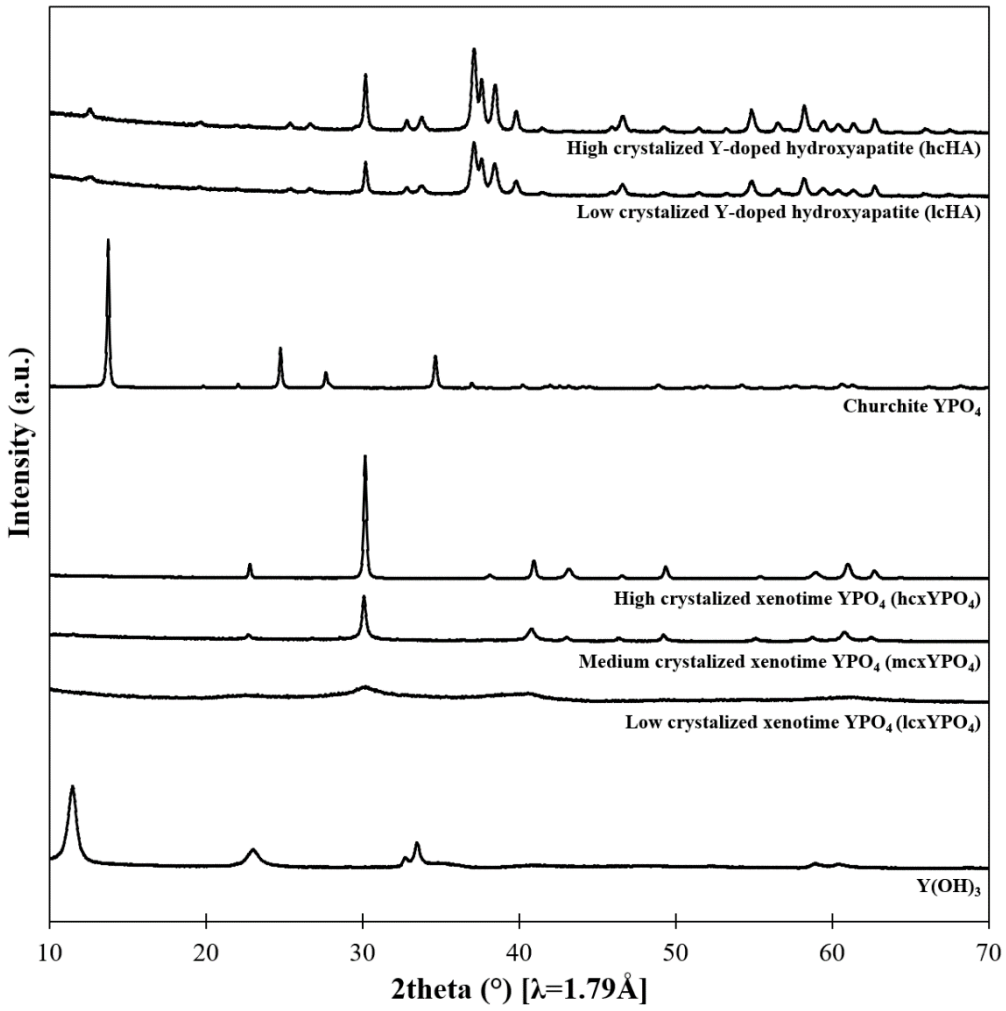


Figure S1: X-ray diffraction pattern of the synthesized materials.

Table S1: pH and conductivity results for all studied samples (solid/liquid ratio = 1/5, 20°C, 2 replicates).

Sample	pH	Conductivity (µS/cm)
L-B	7.7 ± 0.0	300 ± 4
L-BR-Gui-E	10.5 ± 0.1	3514 ± 84
L-BR-Gui-W	10.6 ± 0.1	3408 ± 232
L-BR-Gar-E	12.0 ± 0.1	2424 ± 384
L-BR-Gar-A	10.3 ± 0.1	1739 ± 35
K-BR-Gar-A	8.4 ± 0.1	266 ± 26
K-BR-Mar-A	10.7 ± 0.0	2278 ± 91
K-BR-Mar-L	10.5 ± 0.0	1747 ± 180
K-BR-Vit-A	10.9 ± 0.0	4000*
K-BR-Vit-V	9.0 ± 0.0	690 ± 14
K-BR-Vit-W	10.6 ± 0.0	1088 ± 75

* Reach the conductivity meter detection limit

Table S2: Chemical composition by mass (mg/kg) of all studied samples obtained by ICP-MS and ICP-OES after alkaline fusion (3 replicates). * indicate only one replicate.

Elements	L-B	L-BR-Gui-E	L-BR-Gui-W	L-BR-Gar-E	L-BR-Gar-A	K-BR-Gar-A	K-BR-Mar-A	K-BR-Mar-L	K-BR-Vit-A	K-BR-Vit-V	K-BR-Vit-W
Be	0.5 ± 0	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0	1 ± 0	1.1 ± 0.1	7.4 ± 0.4	7.9 ± 0.2	5.8 ± 0.2	6 ± 0.1	5.3 ± 0.2	5.7 ± 0.3
Na	85.7 ± 171.8	19350.8 ± 335.7	19800.5 ± 1200	22333 ± 890.4	25435.3 ± 378.9	12830.2 ± 378.1	30644.2 ± 1471.7	23440.5 ± 203.4	59069 ± 2733.6	30361.7 ± 583.5	37855 ± 2184.3
Mg	133.7 ± 6.3	321.7 ± 4	334 ± 18.3	793.1 ± 23.1	931.8 ± 32.4	2621.5 ± 97	1719.8 ± 55.9	2027.1 ± 94.8	2156.9 ± 45.9	3672.1 ± 149.5	2928.6 ± 35.5
Al	231050.5 ± 395.8	80512.3 ± 1398.6	87289.1 ± 3542.7	55565.6 ± 1091.7	64872.9 ± 305.4	89703.2 ± 626.9	56042.9 ± 1664.6	62198.8 ± 306.5	99183.2 ± 1479.2	79625.2 ± 534.9	77773.2 ± 291.4
Si	9951.8 ± 80.4	20155.0*	23102.5*	19737.1 ± 187	19208.4 ± 172.2	31292.9 ± 630.6	31980.6 ± 1134.2	27594.9 ± 110.5	36651.6 ± 698.8	52486 ± 337.4	58810.6 ± 208.1
P	577.9 ± 15	1468.9 ± 86.7	1201.8 ± 100.9	1893.7 ± 13.7	2320.8 ± 12	836.8 ± 10.1	837.7 ± 14.7	945.4 ± 24.7	707.6 ± 4.1	904.7 ± 10.2	710.8 ± 21.6
S	N/A	N/A	N/A	874.8 ± 58.9	1015.1 ± 16.2	512.1 ± 13.9	N/A	N/A	817.2 ± 12.5	778.9 ± 37.5	611.3 ± 20.2
K	60.3 ± 54.8	461.8 ± 8.3	499.7 ± 46	587.4 ± 66.8	881.2 ± 93.6	1246.3 ± 134.8	720.2 ± 72.7	2208 ± 332.2	714.5 ± 130.1	3895.3 ± 220.7	2368.1 ± 77.8
Ca	3.6 ± 63.4	11580.5 ± 911	14632.5 ± 1091.1	42805 ± 906.8	28189.9 ± 401.8	35330.1 ± 466.1	44453.8 ± 191.1	8477.4 ± 98	18535.4 ± 374.2	50079.3 ± 469.6	60078.4 ± 245.8
Sc	23.2 ± 0.7	56.6 ± 1.2	61.6 ± 4.2	84.2 ± 1.6	88 ± 2.2	123.1 ± 2.6	148.6 ± 4.2	168.1 ± 7.9	116 ± 0.9	97.3 ± 3.3	100 ± 2
Ti	15655.2 ± 72.8	32587.7 ± 772.2	34013.3 ± 1770.7	47367.5 ± 1004	51537.8 ± 406.9	23675.2 ± 251.9	40849 ± 1381.5	45234.8 ± 183.4	26960.1 ± 381.4	24721.7 ± 229.2	24662.8 ± 104
V	582.7 ± 18.1	948 ± 10.6	950.3 ± 51.9	1562.9 ± 21.9	1601.8 ± 26.3	687.5 ± 21	642.5 ± 22.1	720.1 ± 33.3	662.2 ± 4.7	563.3 ± 10.4	547.8 ± 6.6
Cr	551.1 ± 12.2	1353 ± 21.3	1399.8 ± 67.5	1694.2 ± 21.5	1967.8 ± 38.1	634.8 ± 14.2	723.6 ± 24.2	881.6 ± 40.9	654.6 ± 9.1	579.9 ± 8.9	562.1 ± 2.6
Mn	161.4 ± 2.3	349.2 ± 12	356.1 ± 16.1	475.5 ± 8.2	496.9 ± 12.8	882.1 ± 27.1	770 ± 25.8	838.5 ± 33.3	532.9 ± 15	496.5 ± 8.7	500.3 ± 6.3
Fe	145059.9 ± 840.6	312363.9 ± 1057.5	323320.7 ± 13450	314826.7 ± 4493.7	318990.4 ± 2297.7	284731.4 ± 6490.8	294286.4 ± 10122.3	390205.5 ± 1281.5	253112.2 ± 5055.6	216379.8 ± 2790.9	208009.9 ± 618.1
Co	3.9 ± 1.9	7.3 ± 1.3	6.9 ± 0.6	3.1 ± 0.4	6.3 ± 0.5	51.9 ± 3	69.6 ± 2.5	72.8 ± 3.7	46.1 ± 0.3	38.1 ± 0.6	38.7 ± 0.4
Ni	6.6 ± 3.5	19.3 ± 0.9	20.4 ± 1.1	23.8 ± 1.8	19.5 ± 5.2	231.7 ± 11.1	352.9 ± 11	346.9 ± 11.8	223.3 ± 1.5	191.2 ± 3.8	194.8 ± 1.2
Cu	29.2 ± 22.8	44 ± 0.6	49.9 ± 7	32.4 ± 1.2	37.8 ± 0.9	19.1 ± 1.5	40.5 ± 16.3	33.1 ± 13.4	16.2 ± 1.2	19.1 ± 1.5	17.2 ± 1
Zn	24.1 ± 1	67 ± 1.1	74.2 ± 5.9	50.1 ± 1.6	58.6 ± 0.7	43.5 ± 2.3	45.2 ± 3.4	49.6 ± 3	29.7 ± 0.6	182.1 ± 2.8	45.2 ± 0.7
Ga	59.3 ± 1.8	68.6 ± 1.6	74.8 ± 3	88.3 ± 1.2	86.1 ± 1	48.3 ± 1.5	48.1 ± 2.7	41.2 ± 2	63.7 ± 0.6	43.9 ± 0.6	43.3 ± 0.5
Ge	3.2 ± 0.4	9.5 ± 0.1	11.3 ± 1	11 ± 0.8	12.2 ± 0.8	15.4 ± 0.7	14.5 ± 0.6	19.1 ± 0.9	17.4 ± 0.6	13.5 ± 0.4	12.6 ± 1.6
As	35 ± 3.2	75 ± 1.5	71.4 ± 4.3	81.6 ± 1.4	74.6 ± 0.8	120.1 ± 3	118.1 ± 5.5	110.4 ± 4.4	132.3 ± 1.9	104.5 ± 2.6	105.8 ± 1.3
Se	3.5 ± 0.8	0.9 ± 0.3	0.2 ± 0.7	3 ± 0.8	1.2 ± 0.2	6.2 ± 1	8.3 ± 1.5	7.8 ± 1.3	3.5 ± 0.2	3.7 ± 0.3	3.7 ± 0.8
Rb	1.9 ± 0	2.7 ± 0	2.8 ± 0.2	2.2 ± 0.1	3 ± 0.2	7.1 ± 0.2	2.8 ± 0.1	11.9 ± 0.5	5.4 ± 0.2	12.7 ± 0.2	14.8 ± 0.7
Sr	28.1 ± 0.7	79.3 ± 2	81.1 ± 3.5	118.1 ± 5.9	148.4 ± 1.7	456.4 ± 13.9	344.9 ± 0.6	366.1 ± 1.6	422.8 ± 12	407.4 ± 13.4	425.7 ± 14.9
Y	34.1 ± 1.6	101.6 ± 2.2	100.9 ± 6.2	117.7 ± 0.2	123.4 ± 1.7	225.8 ± 4.4	226.4 ± 8.1	265.4 ± 10.2	219.3 ± 1.7	183.8 ± 1.3	198.9 ± 2.7
Zr	475.1 ± 69.3	2013.7 ± 99.6	1877 ± 95.3	2254.9 ± 59.8	2441.3 ± 71	1390.5 ± 44.8	2059.9 ± 66.4	2240.4 ± 75.8	1325.2 ± 112.5	1347.7 ± 14.1	1452.7 ± 52.6
Nb	32.5 ± 2.6	104.9 ± 11.6	107.4 ± 13.5	146.1 ± 5.7	168.2 ± 4.8	129.3 ± 5.5	157.3 ± 4.4	170.6 ± 5	116.9 ± 3.6	109.9 ± 1.8	111.1 ± 2
Mo	5.4 ± 0.2	17.9 ± 0.3	17.9 ± 0.8	8.2 ± 0.1	7.5 ± 0.1	7.2 ± 0.1	8.3 ± 0.5	8.7 ± 0.3	13 ± 0.2	5.3 ± 0.1	5.1 ± 0
Sn	4.2 ± 0.7	15.3 ± 0.8	16.9 ± 1.8	22.1 ± 0.3	20.2 ± 1.5	24.7 ± 2.2	28.7 ± 0.8	31.5 ± 0.6	21.1 ± 0.7	20.6 ± 1.5	20.2 ± 0.8
Sb	1.9 ± 0.4	3.9 ± 0.2	4.6 ± 0.4	5.5 ± 0.1	5.8 ± 0.2	19.2 ± 0.1	25.7 ± 1.5	27.3 ± 1.6	14.7 ± 0.3	13.1 ± 0.2	12.1 ± 0.1
Ba	20.3 ± 0.4	56.5 ± 2	57.3 ± 2.2	64.9 ± 1.2	76.5 ± 0.6	99.8 ± 3.2	46.4 ± 0.6	52.2 ± 1.2	105.7 ± 4.6	137.1 ± 2.5	144.8 ± 1.4
La	35 ± 1.1	83 ± 3	83.6 ± 3.1	108.6 ± 0.8	118.5 ± 2	331.1 ± 4.2	385.1 ± 13.5	517.3 ± 21.8	356.5 ± 1.7	266.9 ± 2.3	278.5 ± 1.5
Ce	64.2 ± 2.1	169.2 ± 6.3	168.7 ± 7.2	224.9 ± 0.8	238.8 ± 3.8	638.3 ± 8.1	886.1 ± 28	1008.6 ± 50	704.5 ± 9.4	586.6 ± 5	660 ± 1.9
Pr	6.4 ± 0.2	15.1 ± 0.2	15.2 ± 0.5	21 ± 0.1	23.1 ± 0.4	58.4 ± 0.9	77.6 ± 2.3	101.4 ± 4.8	64.7 ± 0.6	49.6 ± 0.1	51.2 ± 0.1
Nd	21.4 ± 0.7	54.5 ± 1.4	54.1 ± 2.2	72.7 ± 1.1	78.2 ± 1	213.3 ± 2.7	265.2 ± 9.1	338 ± 17.5	236.1 ± 1.6	181.5 ± 1.5	188.7 ± 1.3
Sm	4.4 ± 0.1	10.7 ± 0.3	10.3 ± 0.2	14.7 ± 0.3	15.8 ± 0.3	41.5 ± 0.6	54.9 ± 1.9	62.1 ± 3.3	47.1 ± 0.5	36.4 ± 0.4	37.8 ± 0.1
Eu	1 ± 0	2.5 ± 0	2.4 ± 0.1	3.2 ± 0.1	3.5 ± 0.1	8.6 ± 0.1	11.1 ± 0.3	12.7 ± 0.7	9.8 ± 0.1	7.6 ± 0.1	8 ± 0.1
Gd	5.4 ± 0.2	13.3 ± 0.3	12.9 ± 0.4	15.9 ± 0.1	17.8 ± 0.7	39.1 ± 0.5	49.8 ± 1.5	57.7 ± 2.9	43.9 ± 0.5	35.2 ± 0.4	36.9 ± 0.4
Tb	1 ± 0	2.8 ± 0.1	2.7 ± 0.1	3.1 ± 0.1	3.4 ± 0.1	6.3 ± 0.1	8.3 ± 0.3	9.3 ± 0.4	7.1 ± 0.1	5.8 ± 0.1	6 ± 0.1
Dy	7.5 ± 0.3	18.5 ± 0.3	17.7 ± 0.9	21.6 ± 0.1	24 ± 0.9	40.3 ± 0.6	54.8 ± 2.1	60.8 ± 3.1	44.5 ± 0.8	37 ± 0.6	38.2 ± 0.4
Ho	1.6 ± 0.1	4.1 ± 0	4 ± 0.2	4.7 ± 0.1	5.3 ± 0.1	8.4 ± 0.1	11 ± 0.4	12.3 ± 0.6	9.4 ± 0.1	7.8 ± 0.1	7.9 ± 0
Er	5.2 ± 0.1	13.3 ± 0.7	12.5 ± 0.4	15 ± 0.2	16.5 ± 0.6	25.4 ± 0.2	35 ± 1.3	38.4 ± 2.1	28.5 ± 0.4	23.6 ± 0.1	24.4 ± 0.1
Tm	0.8 ± 0	1.9 ± 0	1.8 ± 0.1	2.3 ± 0	2.5 ± 0.1	3.7 ± 0	5.3 ± 0.2	5.7 ± 0.3	4.3 ± 0.1	3.5 ± 0.1	3.6 ± 0
Yb	6.1 ± 0.1	13.4 ± 0.1	12.8 ± 0.5	15.2 ± 0	17.1 ± 0.3	24.6 ± 0.2	36.3 ± 1.1	38.2 ± 2.2	28.2 ± 0.7	23.1 ± 0.2	23.7 ± 0.1
Lu	0.8 ± 0	2.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.4 ± 0	2.7 ± 0.1	3.8 ± 0	5.4 ± 0.2	5.6 ± 0.3	4.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1	3.7 ± 0.1
Hf	14.2 ± 1.2	57 ± 2	53.2 ± 3.2	58.9 ± 0.8	64.1 ± 1.9	41.7 ± 2.2	59.6 ± 2	64.5 ± 1.1	35.9 ± 2.4	33.8 ± 0.5	37.3 ± 1.8
W	3.6 ± 0.2	7.3 ± 0.9	7.4 ± 1.3	11.8 ± 0.4	11.4 ± 0.2	10.7 ± 0.3	8.9 ± 0.5	10.2 ± 0.3	9.1 ± 0.1	12.1 ± 0.3	9.6 ± 0.2
Pb	20.9 ± 0.9	47 ± 0.1	47.6 ± 2.8	60.2 ± 0.9	71.6 ± 2.1	204.9 ± 3	235.8 ± 6.7	268.9 ± 6.8	200.2 ± 1.1	168.6 ± 4.2	154.2 ± 2.4
Th	N/A	132.8 ± 2.2	135.2 ± 8.1	125 ± 1.5	133.1 ± 1.4	129.4 ± 2	N/A	N/A	139.1 ± 1.6	111.8 ± 2.7	113.6 ± 0.5
U	N/A	13.3 ± 0.3	13.7 ± 0.8	15 ± 0.3	16.3 ± 0.7	16.7 ± 0.4	N/A	N/A	19.7 ± 0.1	13.1 ± 0.4	14.3 ± 0.5

Table S3: Chemical composition (mg/kg) of the chondrite used for REE pattern normalization according to (Taylor & McLennan, 1985).

Elements	Chondrite composition (mg/kg)
La	0.37
Ce	0.96
Pr	0.14
Nd	0.71
Sm	0.23
Eu	0.09
Gd	0.31
Tb	0.06
Dy	0.38
Ho	0.09
Er	0.25
Tm	0.04
Yb	0.25
Lu	0.04
Sc	0.50
Y	2.10

Table S4: Main features of REE patterns of all studied samples.

Sample	Ce anomaly: $\frac{Ce_N}{\sqrt{(La_N * Pr_N)}}$	Eu anomaly: $\frac{Eu_N}{\sqrt{(Sm_N * Gd_N)}}$	Slope of REE pattern: La_N/Lu_N
L-B	1.0	0.6	4.4
L-BR-Gui-E	1.1	0.6	4.2
L-BR-Gui-W	1.1	0.6	4.5
L-BR-Gar-E	1.1	0.6	4.7
L-BR-Gar-A	1.1	0.6	4.6
K-BR-Gar-A	1.1	0.7	8.9
K-BR-Mar-A	1.2	0.7	7.4
K-BR-Mar-L	1.0	0.6	9.5
K-BR-Vit-A	1.1	0.7	8.3
K-BR-Vit-V	1.2	0.6	7.8
K-BR-Vit-W	1.3	0.7	7.9

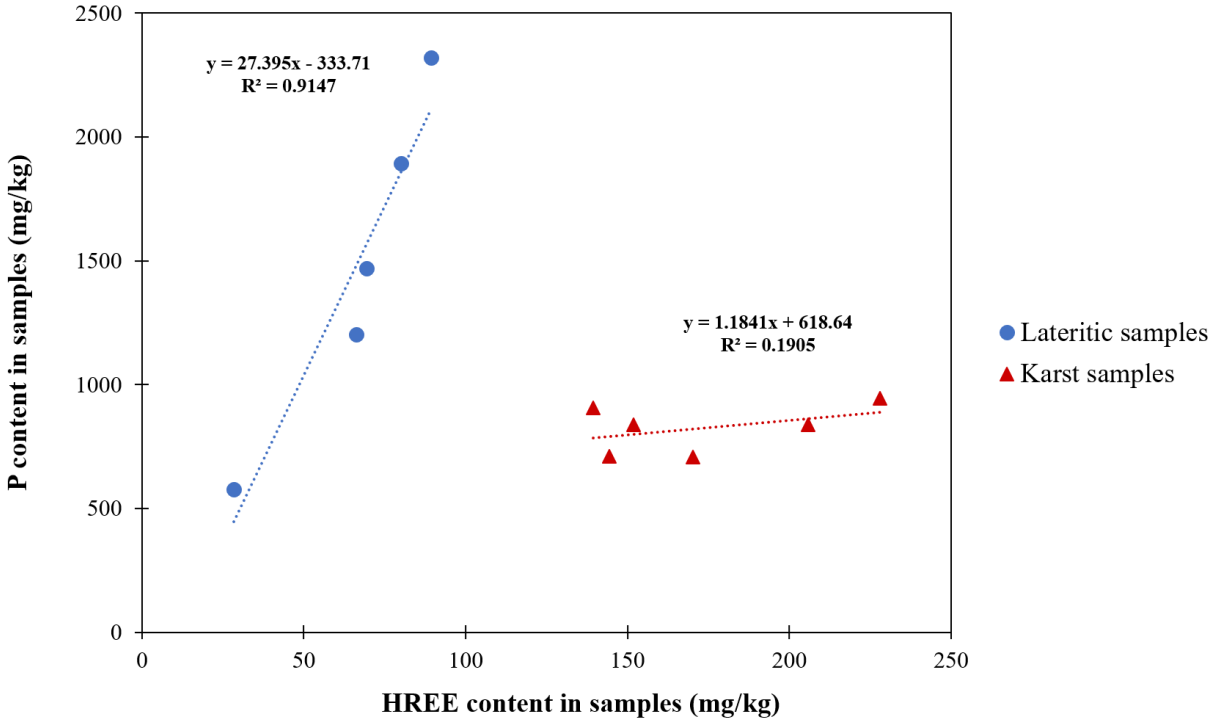


Figure S2: Scatterplot diagram of P content versus HREE content in all samples studied, differentiated according to the origin of the ore (blue = lateritic-type, red = karstic-type). Linear regression was applied to each category.

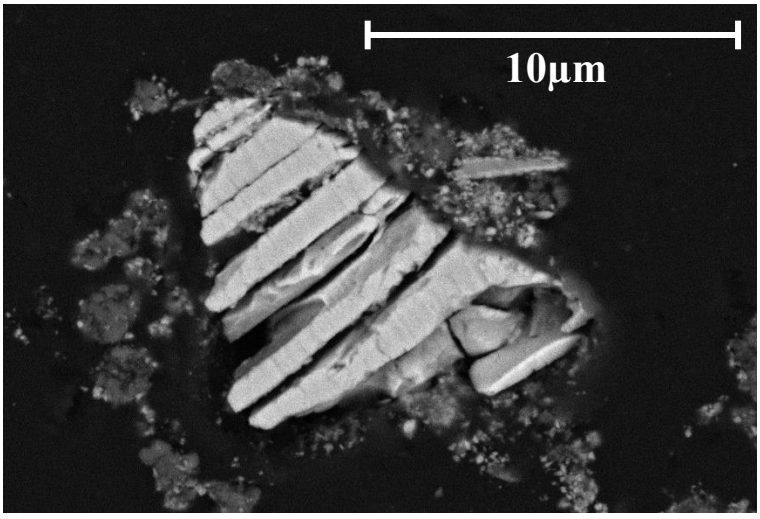


Figure S3: SEM image of an yttrium particle found in samples K-BR-Mar-A as an example of karstic bauxite residues (magnification ×4000).

Table S5: Detailed information on all yttrium containing particles found in BRs L-BR-Gui-E and K-BR-Mar-A.

Spot analysis (at%)	Particle type	Particle size	O	Na	Al	Si	P	Ti	Fe	Y	Zr	Ce	Nd	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Th	Ratio P/HREEs
L-BR-Gui-E_part1	xenotime/churchite	≈ 10µm	60.4	0.1	0.7	0.3	18.0	0.1	1.6	14.3	1.2	0.0	0.0	0.5	0.2	1.2	0.2	0.7	0.5	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part2	xenotime/churchite	<5µm	61.4	0.1	0.7	0.3	17.4	0.1	1.6	13.3	1.5	0.0	0.0	0.6	0.2	1.4	0.3	0.7	0.4	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part3	xenotime/churchite + Zircon	<5 µm	66.5	0.2	1.0	3.5	6.6	8.7	1.7	5.3	3.9	0.0	0.0	0.3	0.1	0.9	0.1	0.3	0.2	0.0	0.9
L-BR-Gui-E_part4	xenotime/churchite	≈ 50 µm	60.0	0.0	0.7	0.3	18.7	0.0	0.7	14.3	1.6	0.0	0.0	0.6	0.2	1.4	0.3	0.7	0.4	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part5	xenotime/churchite	<5 µm	65.6	0.2	1.0	0.5	14.8	0.1	1.7	11.8	1.4	0.0	0.0	0.5	0.1	1.2	0.2	0.5	0.3	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part6	xenotime/churchite	≈ 5 µm	59.0	0.0	0.9	0.9	18.0	0.1	1.7	13.4	2.1	0.0	0.0	0.7	0.2	1.6	0.3	0.6	0.4	0.1	1.0
L-BR-Gui-E_part7	xenotime/churchite	<5 µm	65.6	0.0	1.1	0.5	15.1	0.1	1.5	11.8	1.4	0.0	0.0	0.4	0.1	0.9	0.2	0.7	0.5	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part8	xenotime/churchite	<5 µm	64.6	0.6	2.3	0.6	12.0	0.7	5.7	9.4	1.3	0.0	0.0	0.4	0.0	1.2	0.2	0.6	0.3	0.1	1.0
L-BR-Gui-E_part9	xenotime/churchite	≈ 5 µm	60.2	0.0	0.6	0.3	18.2	0.1	1.7	12.9	1.6	0.0	0.1	1.1	0.4	1.8	0.3	0.5	0.3	0.0	1.1
L-BR-Gui-E_part10	xenotime/churchite	≈ 5 µm	64.3	0.1	0.7	0.8	15.7	0.2	1.2	12.1	1.4	0.1	0.2	0.5	0.2	1.1	0.2	0.6	0.4	0.2	1.0
L-BR-Gui-E_part11	xenotime/churchite	≈ 25 µm	59.1	0.0	0.7	0.5	18.7	0.1	1.3	14.7	1.6	0.0	0.0	0.3	0.1	0.9	0.2	0.8	0.8	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part12	xenotime/churchite	<5 µm	64.1	0.4	0.8	0.4	15.7	0.2	1.8	10.0	1.4	0.0	0.3	1.5	0.5	1.6	0.2	0.4	0.2	0.1	1.1
L-BR-Gui-E_part13	xenotime/churchite + Zircon	<5 µm	58.1	0.3	2.9	4.5	10.4	0.4	7.2	8.1	4.9	0.0	0.0	0.5	0.0	1.4	0.2	0.5	0.3	0.1	1.0
L-BR-Gui-E_part14	xenotime/churchite	<5 µm	64.6	0.3	1.4	0.5	14.9	0.2	1.9	11.0	1.3	0.0	0.1	0.6	0.2	1.3	0.2	0.7	0.5	0.1	1.0
L-BR-Gui-E_part15	xenotime/churchite	≈ 5 µm	64.8	0.2	1.5	1.5	12.9	0.1	3.7	9.6	2.3	0.0	0.0	0.4	0.2	1.4	0.2	0.6	0.3	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part16	xenotime/churchite	≈ 10 µm	62.6	0.3	0.5	0.6	16.8	0.1	1.3	10.6	1.7	0.0	0.4	1.8	0.6	1.8	0.2	0.3	0.0	0.2	1.1
L-BR-Gui-E_part17	xenotime/churchite	<5 µm	64.5	0.1	0.8	0.4	15.6	0.2	1.7	11.3	1.5	0.0	0.1	0.7	0.2	1.5	0.2	0.5	0.3	0.1	1.1
L-BR-Gui-E_part18	xenotime/churchite	≈ 5µm	62.3	0.1	0.7	0.6	16.8	0.1	1.2	13.6	1.5	0.0	0.0	0.5	0.2	1.3	0.2	0.6	0.3	0.0	1.0
L-BR-Gui-E_part19	xenotime/churchite	≈ 5µm	64.1	0.2	0.9	0.5	15.2	0.1	1.7	11.5	1.4	0.0	0.1	0.7	0.2	1.4	0.3	0.7	0.6	0.2	1.0
L-BR-Gui-E_part20	xenotime/churchite + presence of Fe	<5µm	61.3	0.9	3.0	1.7	4.5	0.5	21.2	3.6	0.5	0.0	0.0	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	0.0	0.0	1.0
K-BR-Mar-A_part1	xenotime/churchite	<5µm	67.5	0.8	1.0	0.7	13.2	0.3	1.8	10.2	1.0	0.0	0.0	0.5	0.2	1.0	0.2	0.5	0.4	0.1	1.0
K-BR-Mar-A_part2	xenotime/churchite	<5µm	65.6	0.1	0.6	0.4	15.3	0.1	1.2	12.9	1.1	0.0	0.0	0.2	0.1	0.8	0.2	0.7	0.5	0.1	1.0
K-BR-Mar-A_part3	xenotime/churchite	<5µm	63.3	0.2	0.5	0.3	16.5	0.2	1.2	13.5	1.1	0.0	0.0	0.5	0.2	1.1	0.2	0.5	0.3	0.0	1.0
K-BR-Mar-A_part4	xenotime/churchite	<5µm	66.5	0.3	0.8	0.4	14.2	0.4	2.3	10.8	1.0	0.0	0.0	0.7	0.2	1.2	0.2	0.5	0.3	0.0	1.0
K-BR-Mar-A_part5	xenotime/churchite	≈ 10µm	65.2	0.1	0.6	0.4	15.7	0.1	1.3	12.7	1.1	0.0	0.1	0.3	0.2	0.9	0.2	0.6	0.4	0.1	1.0
K-BR-Mar-A_part6	xenotime/churchite	<5µm	65.8	1.1	1.4	1.7	12.1	0.8	3.2	9.8	0.9	0.0	0.0	0.6	0.2	1.2	0.2	0.5	0.1	0.0	0.9
K-BR-Mar-A_part7	xenotime/churchite	<5µm	68.2	0.2	1.1	0.4	13.1	0.2	2.0	10.8	1.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.7	0.2	0.8	0.7	0.0	1.0

Table S6: Summary of the information obtained with the series of element distribution maps.

Spot analysis (at%)	Details	Scanning area (mm^2)	Particle / mm^2
L-BR-Gui-E	20 particles of YPO_4 (1 >50µm and 3 > 10µm) including 2 associated with zircon and 1 with Fe	3.4 x 2.5	2.4
K-BR-Mar-A	7 particles of YPO_4 (1>10µm)	2.7 x 2.0	1.3

Table S7: Best linear combination fitting result of XANES region for each sample performed with Larch software (17000-17220 eV, maximum of 3 components).

Model compound in best fit (%)	L-B	L-BR-Gui-E	L-BR-Gui-W	L-BR-Gar-E	L-BR-Gar-A	K-BR-Gar-A	K-BR-Mar-A	K-BR-Mar-L	K-BR-Vit-A	K-BR-Vit-V	K-BR-Vit-W
Y2O3	5.8	8.4	11.8	15.2	11.9						
Y(OH)3				51.3		45.3			36.7	31.9	29.7
Y2(CO3)3											
Low crystallized xenotime YPO4											
Medium-crystallized xenotime YPO4	72.1	57.2	75.7	33.7	42.1						
High crystallized xenotime YPO4											
Churchite YPO4											
Y-adsorbed on montmorillonite							29.8	16.5	28.1		
Y-doped calcite											
Y-doped hematite						41.0	35.1	18.6	35.4	27.2	34.2
Low crystallized Y-doped hydroxyapatite											
High crystallized Y-doped hydroxyapatite	23.2	35.2	13.8		45.9	13.6	35.4	65.2		40.5	36.1
Total	101.1	100.8	101.2	100.2	99.8	99.9	100.4	100.3	100.2	99.6	100.0
chi-square	0.036	0.020	0.013	0.012	0.017	0.009	0.010	0.018	0.008	0.012	0.012
Reduced chi-square	1.5E-04	8.6E-05	5.4E-05	5.0E-05	7.4E-05	4.0E-05	4.2E-05	7.8E-05	3.5E-05	4.9E-05	5.1E-05
E_0 shift	0.07	-0.51	-0.09	-0.40	0.06	-0.39	-0.35	-0.56	-0.57	-0.17	-0.46

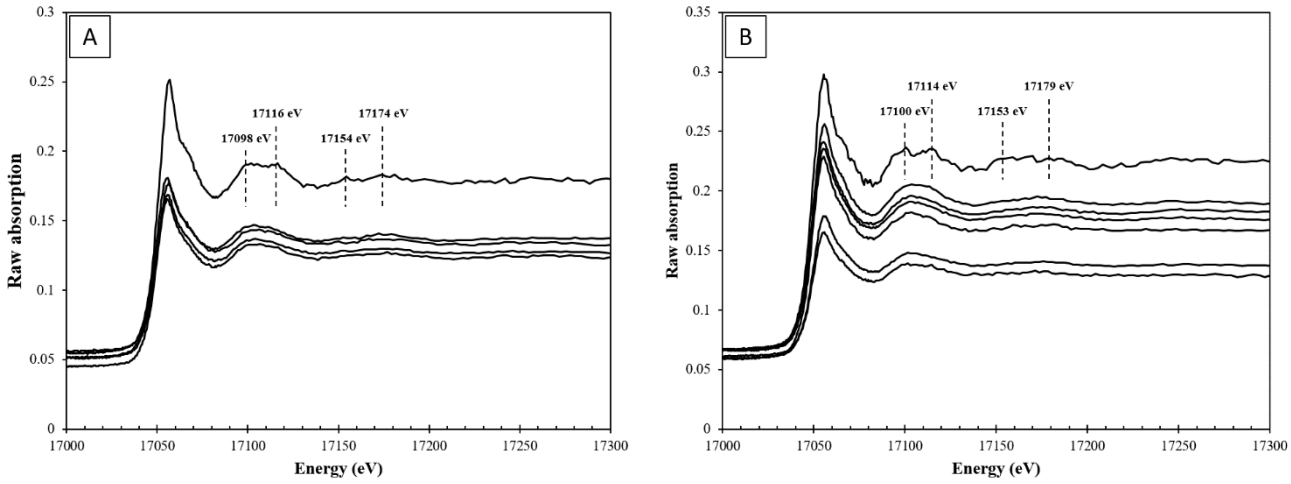


Figure S4: Raw XANES spectra corresponding to measurements made on (A) 5 different 200x150µm spots probed on the K-BR-Mar-L sample and (B) 7 different 200x150µm spots probed on the K-BR-Vit-V sample. The specific YPO_4 features are identified on one spectrum in each case. The merge of these spectra gives the K-BR-Mar-L and K-BR-Vit-V spectra of Figure 6 respectively.

Internal variability in XAS measurements

The presence of a locally concentrated YPO_4 particle in the matrix could also explain the noisier and more intense characteristic of this anomaly. Indeed, the ideal configuration for a good signal to noise ratio is to have the element of interest (Y) homogeneously distributed in the sample. If Y is located in a unique particle smaller than the beam size (100x200 µm), the small displacements of the beam compared to the sample during the energy scan induce intensity variations (the beam hitting more or less the particle), thus noise. From the average Y concentration in the sample (200 ppm) and the average amount of pure YPO_4 particles (1 particle per mm^2, according to the MEB measurements), one can estimate roughly the contribution of a 10 µm particle entirely in the beam: it represents 1/300 of the beam surface but generates about 90% of the Y signal. Thus, even if the particle is only on the border of the beam spot, it can increase the signal significantly, in addition to induce noise.

Annexe H. Résultats statistiques des ajustements EXAFS sur les BRs

Tableau VII.8 : Pourcentage de présence des composés modèles dans les bons ajustements (càd, significativement identiques au meilleur selon Kelly et al. (2008)*) dans la région EXAFS, réalisés avec le logiciel Fastosh (k = 2,5-8 Å, 3 composantes) pour tous les échantillons étudiés (seuls les composés modèles qui ont contribué à plus de 25% dans l'ajustement sont comptabilisés). Les couleurs représentent les 3 types de spéciation obtenus (en bleu : type A = BR latéritiques, en rouge : type B = BR karstiques, en vert : type C = K-BR-Gre-E et K-BR-Hon-L), La qualité du meilleur ajustement (critère χ^2) et le nombre de bons ajustements sont indiqués pour chaque échantillon.*

	L-B	L-BR-Gui-E	L-BR-Gui-W	L-BR-Gar-E	L-BR-Gar-A	K-BR-Gar-A	K-BR-Mar-A	K-BR-Mar-L	K-BR-Vit-A	K-BR-Vit-V	K-BR-Vit-W	K-BR-Gre-E	K-BR-Hon-L
Y_2O_3													
$Y(OH)_3$				6%								41%	64%
$Y_2(CO_3)_3$				6%									
YPO_4 xénotime F crist.	2%			6%				14%					
YPO_4 xénotime M crist.	75%	100%	95%	63%	100%								
YPO_4 xénotime H crist.	25%		5%	38%									
YPO_4 churchite				6%									
Y ads. montmorillonite				13%								53%	45%
Y dop. calcite												6%	
Y dop. hématite			5%	50%		100%	100%	100%	100%	100%	100%	6%	
Y dop. hydroxyapatite F crist.	2%			6%		50%	50%	14%	50%		50%		
Y dop. hydroxyapatite H crist.	26%			13%		50%	50%	71%	50%	100%	50%		
Nombre d'ajustements équivalents	61	19	20	16	10	2	2	14	2	1	2	17	11
χ^2 du meilleur ajustement	7,7	2,3	2,0	1,6	3,4	1,8	2,6	1,6	1,2	1,4	2,0	2,1	1,8

Annexe I. Analyse en composantes principales

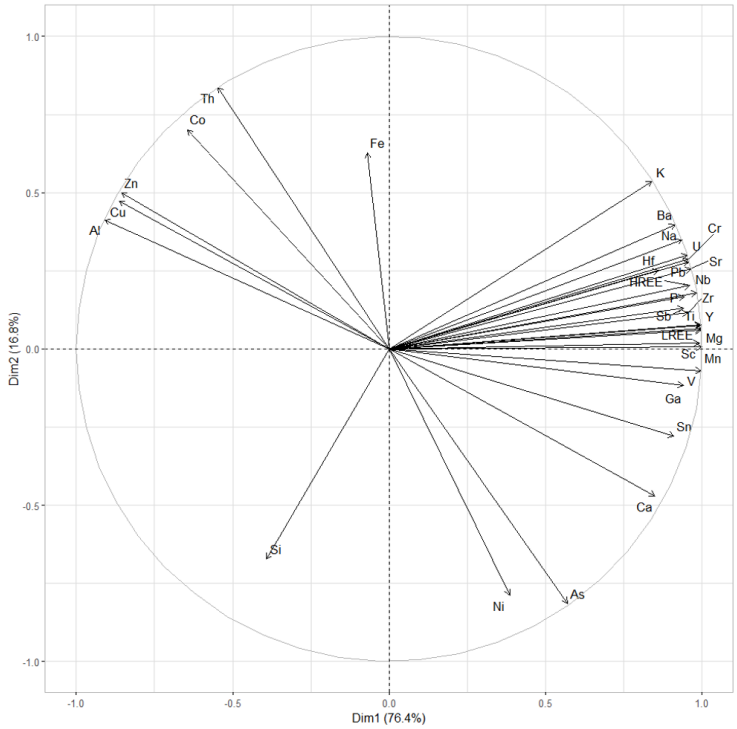


Figure VII.5 : Résultats de l'analyse en composantes principales issue des compositions chimiques (comprenant les éléments > 20 mg/kg) des BRs latéritiques.

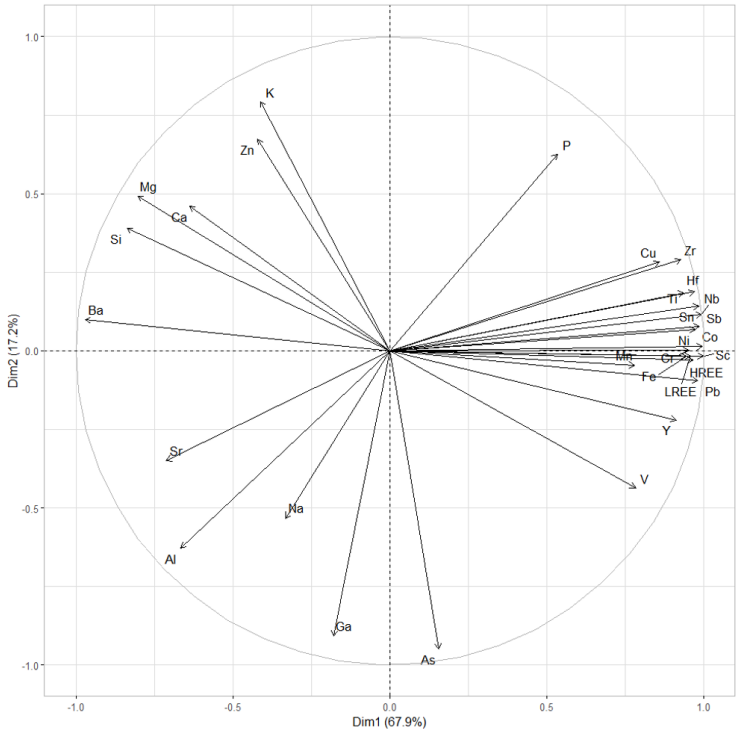


Figure VII.6 : Résultats de l'analyse en composantes principales issue des compositions chimiques (comprenant les éléments > 20 mg/kg) des BRs karstiques.

Annexe J. Script pour simulation FDMNES

Exemple du La_2O_3 (commentaires en bleu)

```
Filout          # Chemin et nom du fichier de sortie
C:\Users\jcouturier\Nextcloud\These en ligne 2\Manuscrit de these\Pour graph\FDMNES\output\La2O3

cif_file # Chemin et nom du fichier structure
C:\Users\jcouturier\Nextcloud\These en ligne 2\Manuscrit de these\Pour graph\FDMNES\cif\La2O3_24693_RoomT

Range           # Défini les bornes de la simulation et le pas entre chaque borne
-10 0,2 10 0,5 30 1 50 2 150

ESTART          # Fait commencer la simulation à une énergie définie avant le calcul
-40

Z_absorbeur     # Définit la nature de l'atome absorbeur
57              # Numéro atomique du lanthane

Edge            # Définit le seuil d'absorption étudié
L3

Radius          # Défini le rayon du cluster étudié autour de l'atome absorbeur
5,0             # Valeur à 5 pour prendre en compte la 2ème sphère de coordination des différentes espèce (entre 4 et 4,9 Å)

Gamma_hole      # Définir une largeur de trou profond (nécessaire en mode HERFD)
0,68            # Valeur défini d'après (Proux et al., 2017)

Excited         # Calcul dans l'état excité
SCF             # Calcul en réelle auto-cohérence
Quadrupole      # Prise en compte de la partie quadrupole dans les calculs
Relativism      # Calculs relativistes (nécessaire pour Z>36)
Full_atom       # Améliore la convergence dans le cas des oxydes
Convolution     # Exporte la somme des données convoluées de l'atome absorbeur
Density         # Exporte les densités d'états dans un nouveau fichier

End
```

Annexe K. Tests de prétraitements des BRs

Avant le traitement d'un matériau par hydrométallurgie, des étapes de prétraitements ont souvent lieu afin de se débarrasser d'impuretés, de faciliter la lixiviation ou encore de concentrer les éléments visés dans la matrice. Ces étapes reposent la plupart du temps sur des principes physiques et sont peu couteuses en énergie (concentration gravimétrique, séparation magnétique/électrostatique, flottation) (McNulty et al., 2022).

Dans notre cas, des tentatives de concentration des REEs ont été effectuées sur l'échantillon **L-BR-Gar-E**, en fractionnant l'échantillon par la taille et/ou la densité des particules. L'objectif est ensuite d'analyser les fractions pour voir si un enrichissement en REEs est observé dans une fraction particulière.
Une première expérience de fractionnement granulométrique (>500 µm / 500-50 µm / 50-5 µm / <5 µm) avait été réalisée au laboratoire en amont de cette étude. Cela avait révélé un faible enrichissement en REEs dans les fractions <5 µm, constituant près de 70 wt% du matériau, et un appauvrissement dans les fractions intermédiaires : 500-50 µm et 50-5 µm. Concernant les éléments majeurs, l'Al suivait les mêmes variations, mais de façon plus ténue, alors que le Fe montrait des variations inverses, avec notamment un enrichissement important dans la fraction 500-50 µm.

Dans cette étude, une séparation densimétrique a été effectuée à l'aide d'une table de Wilfley, permettant la séparation des phases minérales en quatre fractions, des plus légères aux plus lourdes, à partir d'un échantillon préalablement broyé (<125 µm). L'échantillon est placé dans un coin de la table dont le plateau est légèrement incliné et couvert de rainures (*Figure VII.7*).

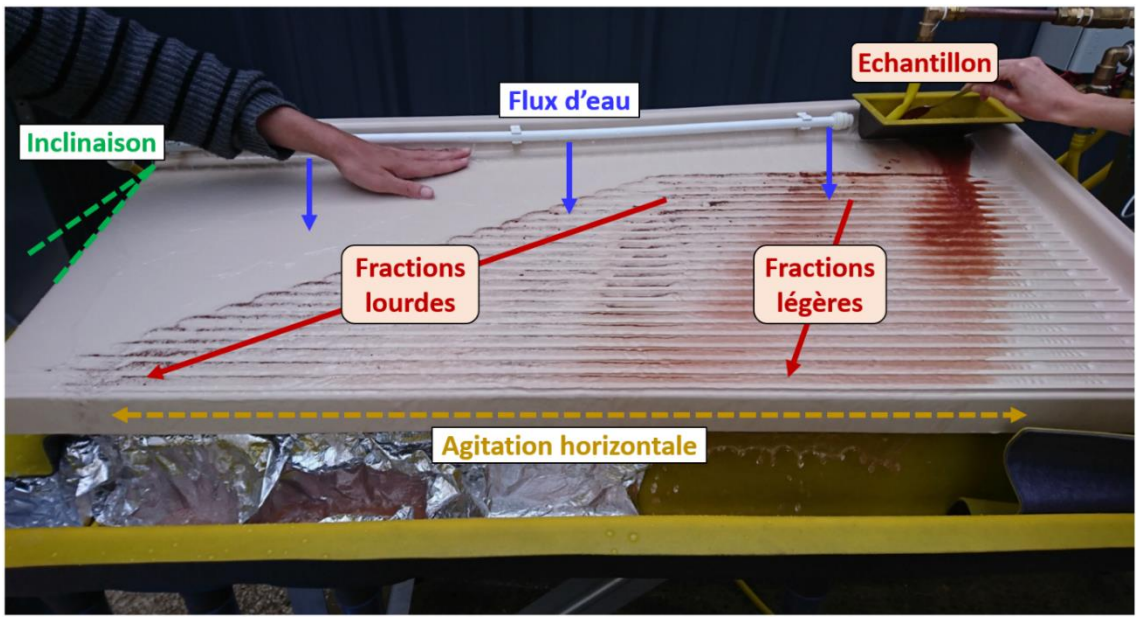


Figure VII.7 : Fonctionnement de la table de Wilfley utilisée pour la séparation densimétrique.

Sous l'action d'un flux d'eau continu et perpendiculaire aux rainures, ainsi que d'une agitation horizontale dans le sens des rainures, les phases minérales vont plus ou moins être entrainées d'un bout à l'autre de la table, où les différentes fractions sont récupérées. Comme les REEs sont des éléments lourds (Z>57), il était attendu que les minéraux de REEs se trouvent davantage concentrés dans les fractions lourdes.
Cependant, l'analyse chimique de la fraction lourde a montré que les REEs étaient également légèrement moins concentrés que dans le matériau initial (**L-BR-Gar-E**) et au contraire, le Fe et le Ti étaient légèrement plus concentrés. Une légère diminution corrélée des concentrations en Na, Ca et Al est également observée, en corrélation avec une diminution des phases cancrinite et calcite en DRX. De manière générale, aucune variation majeure (> ±20%) n'est observée alors qu'une grande quantité d'eau a été utilisée (≈1 L/g).

Une autre expérience a été réalisée pour fractionner l'échantillon **L-BR-Gar-E** (*Figure VII.8*). Elle consiste en une répétition successive des étapes (i) de mise en suspension du matériau dans de l'eau milliQ (L/S ≈ 40) (ii) d'activation par ultrasons (iii) de décantation sur un temps court (1-5min). Lors de chaque cycle, la fraction en solution est récupérée et le culot est remis en contact avec de l'eau milliQ pour un nouveau cycle. Le cycle est répété jusqu'à ce que la solution de lavage soit limpide (40-50 fois). La somme des fractions en suspension ainsi que le culot final est alors analysé.
Les différences par analyse chimique sont plus nettes pour cette expérience (*Figure VII.9*).

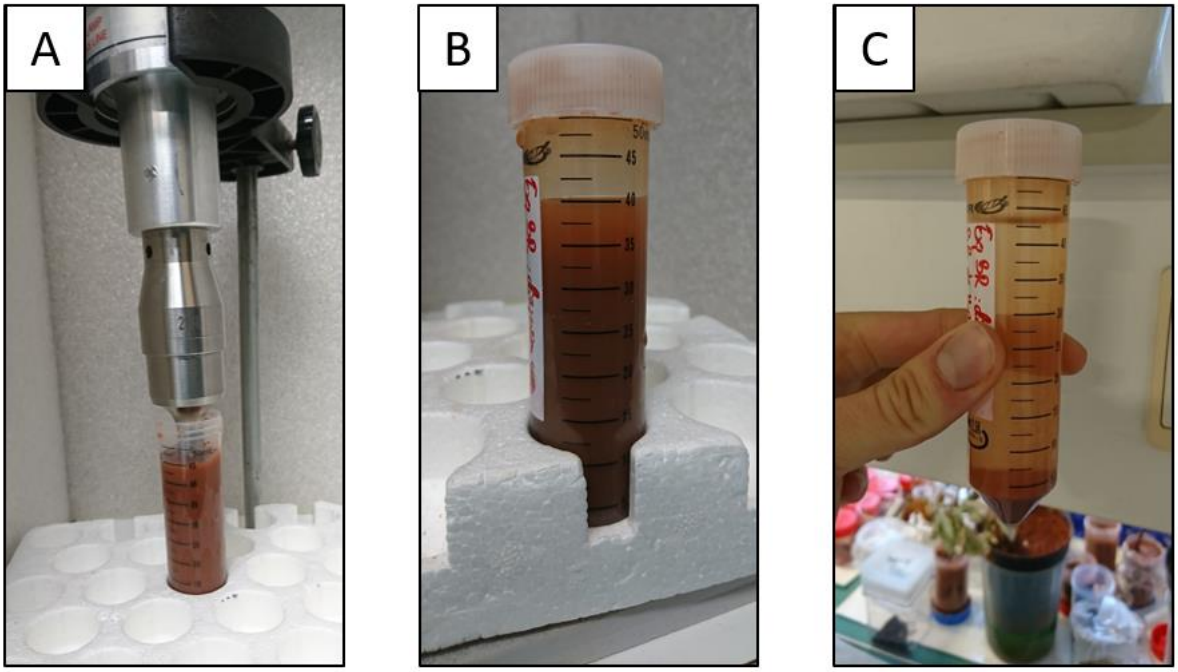


Figure VII.8 : Photographie (A) de la mise en suspension de L-BR-Gar-E par activation ultrasonique, (B) au début et (C) à la fin de l'étape de décantation.

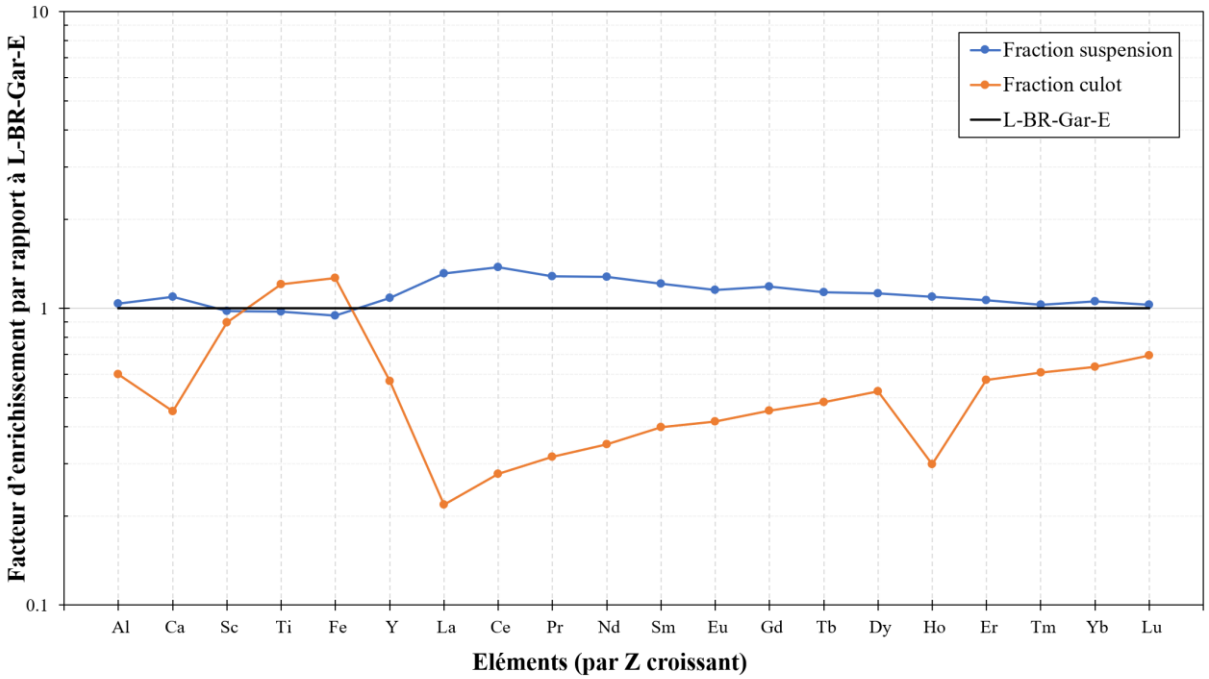


Figure VII.9 : Facteur d'enrichissement dans les fractions en suspension et dans le culot final après séparations successives par lavages et décantations.

Un fort appauvrissement des REEs (davantage accentué sur les LREEs) est visible dans le culot, couplé à un appauvrissement en Al et Ca et à un enrichissement en Fe et Ti, de façon similaire à ce qui a été observé avec la séparation densimétrique, mais en plus prononcé (le Sc est une exception, sa teneur reste identique quelle que soit la fraction considérée). La fraction en suspension subit donc logiquement les variations inverses, mais de façon beaucoup plus ténue, en cohérence avec le bilan de matière. En effet, à la fin de l'expérience, environ 24 wt% de l'échantillon se retrouve dans le culot, et 74 wt% dans la fraction en suspension (environ 2 wt% de perte).
De manière générale, cette méthode a permis la séparation de l'échantillon **L-BR-Gar-E** en une fraction enrichie et une fraction appauvrie en REEs. Néanmoins, la fraction enrichie l'est trop peu pour que cela soit intéressant pour les expériences de lixiviation, d'autant plus qu'une grande quantité d'eau a été nécessaire pour l'obtenir (≈1,7 L/g).

Les deux méthodes employées ici pour séparer les fractions de l'échantillon **L-BR-Gar-E** jouent sur la vitesse de décantation ou de sédimentation des particules, or, celle-ci est régie par la loi de Stockes (Équation (VII.1)), proportionnelle à la masse volumique des particules (densité), mais aussi au carré de la dimension de la particule.

$$V = \frac{2r^2 g(\rho_{particule} - \rho_{eau})}{9\mu_{eau}} \qquad \text{(VII.1)}$$

Avec :
V : la vitesse de chute de la particule
r : le rayon de la particule
$\rho_{particule}$ et ρ_{eau} : la masse volumique de la particule et celle de l'eau

μ_{eau} : la viscosité dynamique du fluide

On peut donc supposer que le fractionnement dans les deux cas est davantage guidé par la taille des particules que leur densité, ce qui expliquerait pourquoi les REEs ne se retrouvent pas dans les phases denses. Cela expliquerait également le parallèle avec les résultats des tests de fractionnement par granulométrie effectués précédemment. En effet, les fractions en suspension et la fraction granulométrique <5 µm ont les mêmes caractéristiques : environ 70 wt% de l'échantillon, un enrichissement en REEs et Al et un appauvrissement en Fe. De même, les fractions denses ressemblent beaucoup aux fractions granulométriques intermédiaires 500-50 µm et 50-5 µm (il n'y a pas de fraction >500 µm dans notre cas parce que l'échantillon a été broyé <125 µm au préalable).

Cette étude permet également de soutenir le fait que les REEs, et plus particulièrement les LREEs, sont présents dans les BRs sous forme de petites particules ou associées à des petites particules, ce qui est cohérent avec les résultats de caractérisation des BRs (section III.3).

Annexe L. Données DSC

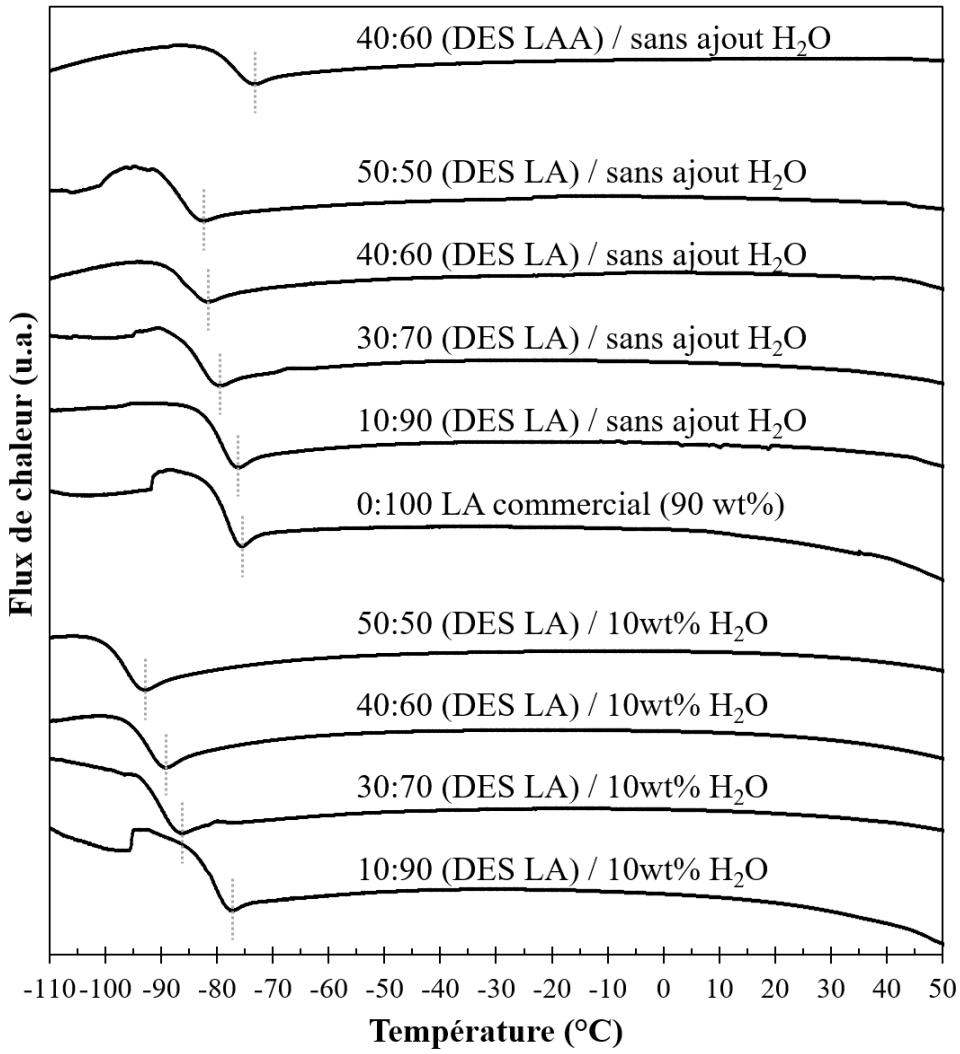


Figure VII.10 : Thermogrammes de différents mélanges DES à base de ChCl et acide lactique (LA) obtenu lors d'un balayage de -120°C à +120°C (4 °C/min).

Annexe M. DRX des synthèses de REXs

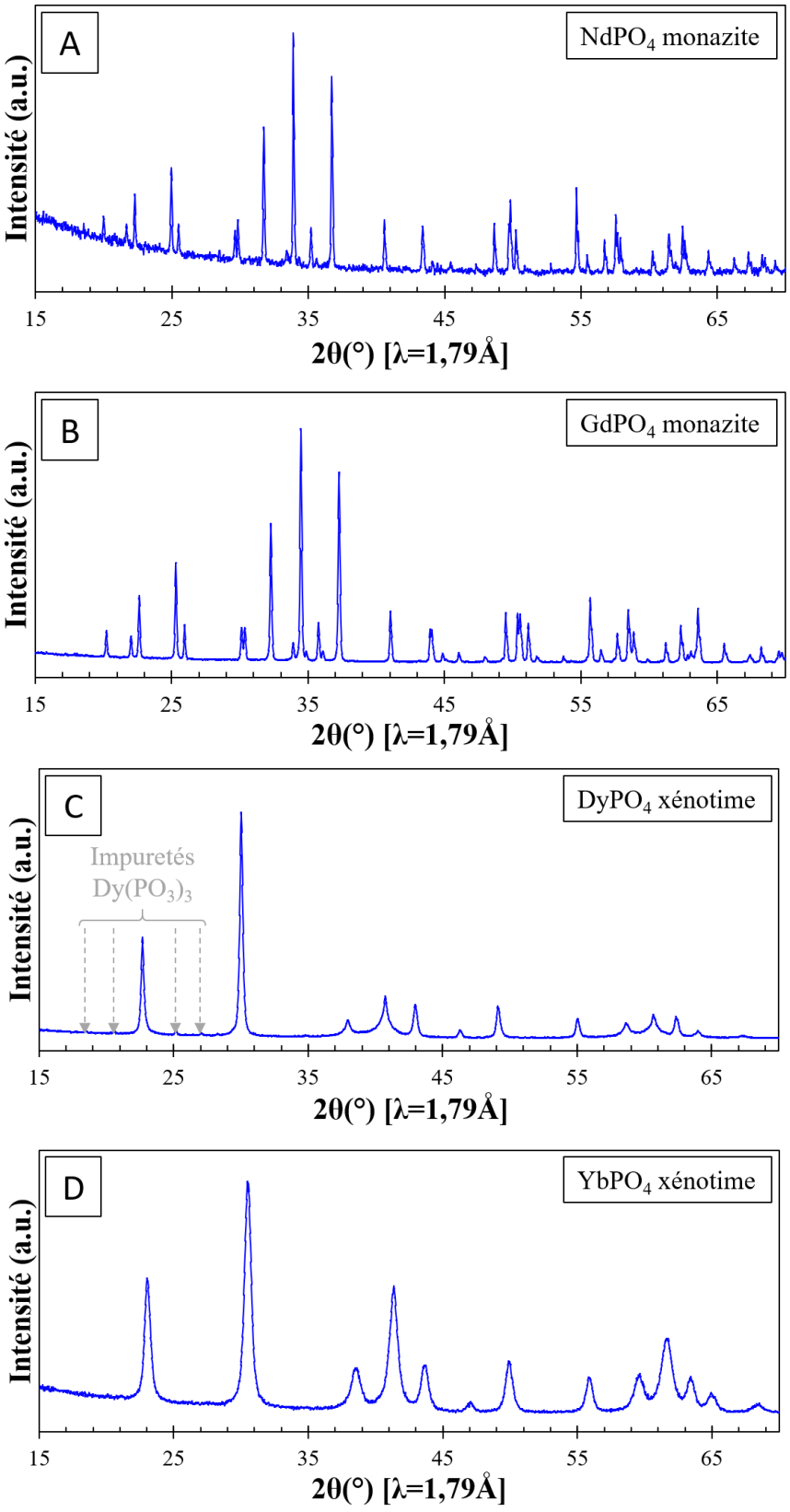


Figure VII.11 : Diffractogrammes des synthèses de (A) $NdPO_4$ (B) $GdPO_4$ (C) $DyPO_4$ (D) $YbPO_4$ (fiches cristallographiques respectives (ICDD) : 01-083-0654, 01-083-0657, 01-076-1532 et 01-083-0664).

Annexe N. Résultats de décomposition des REXs par ATG

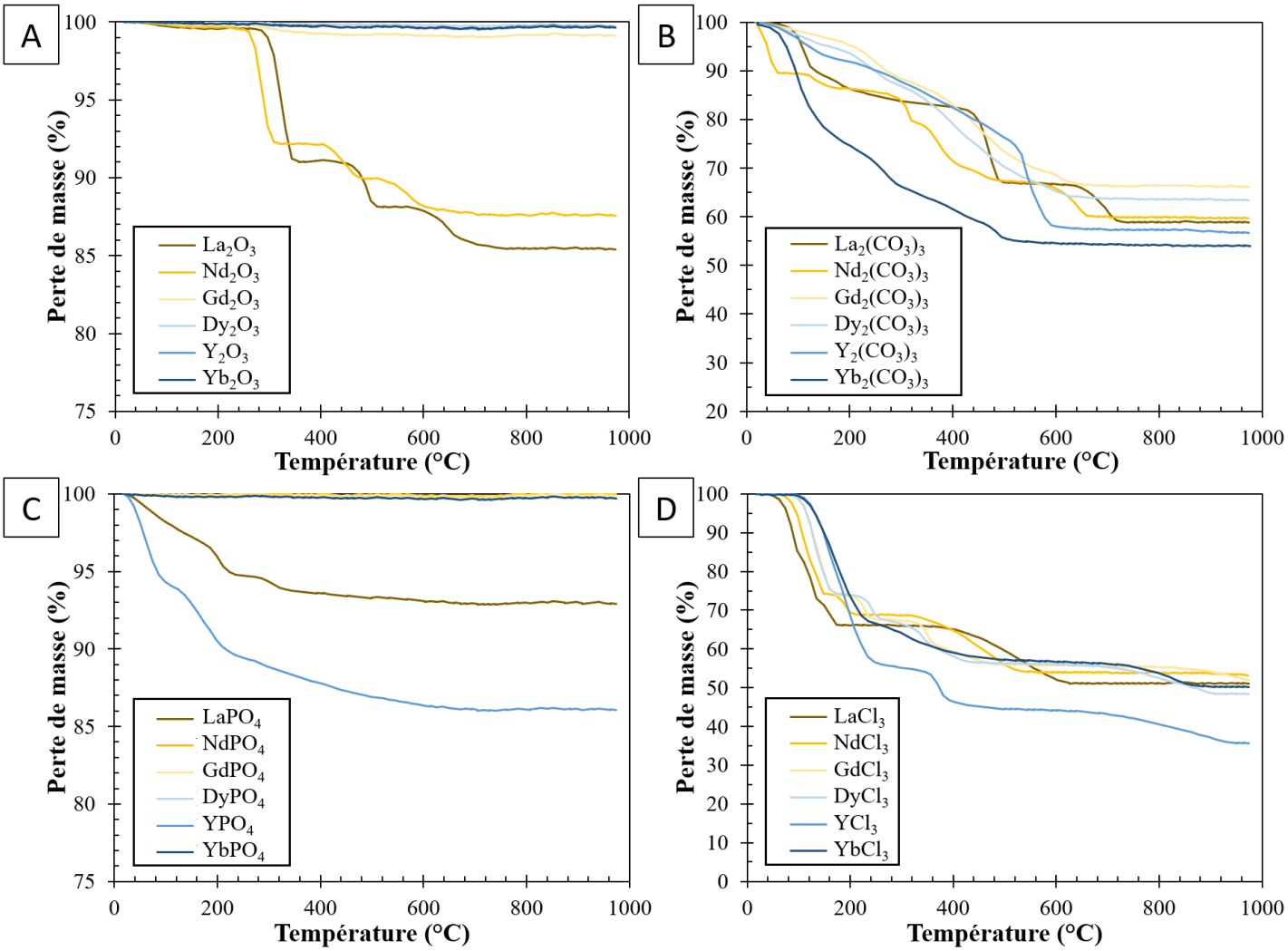


Figure VII.12 : Courbes de décomposition thermique par ATG (5 °C/min) des (A) oxydes, (B) carbonates, (C) phosphates et (D) chlorures de REE.

Annexe O. Analyse DRX de la phase Nd_2O_3

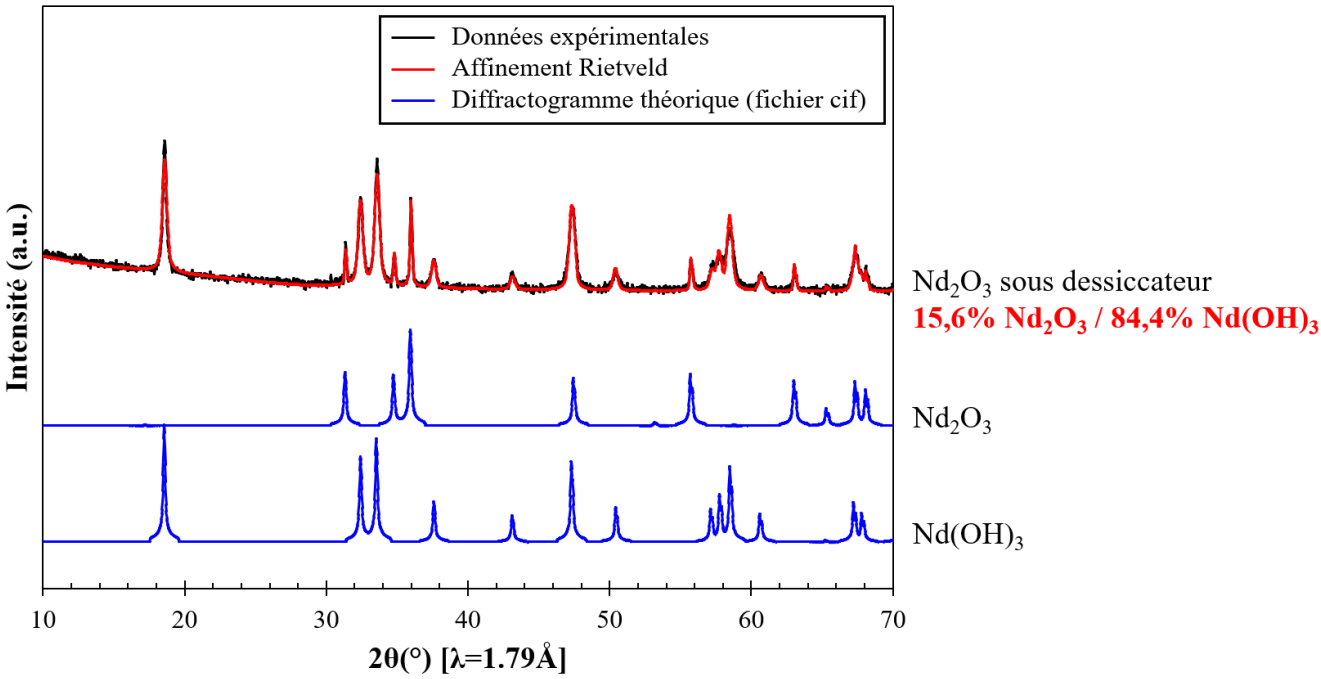


Figure VII.13 : Diffractogrammes de Nd_2O_3 après 24 h sous dessiccateur, comparaison avec les signaux théoriques des structures Nd_2O_3 et $Nd(OH)_3$ (ICSD 1603297 et 1705129) et analyse semi-quantitative par affinement Rietveld.

Annexe P. Influence des contre-ions et de la force ionique dans les calculs de spéciation avec Spana

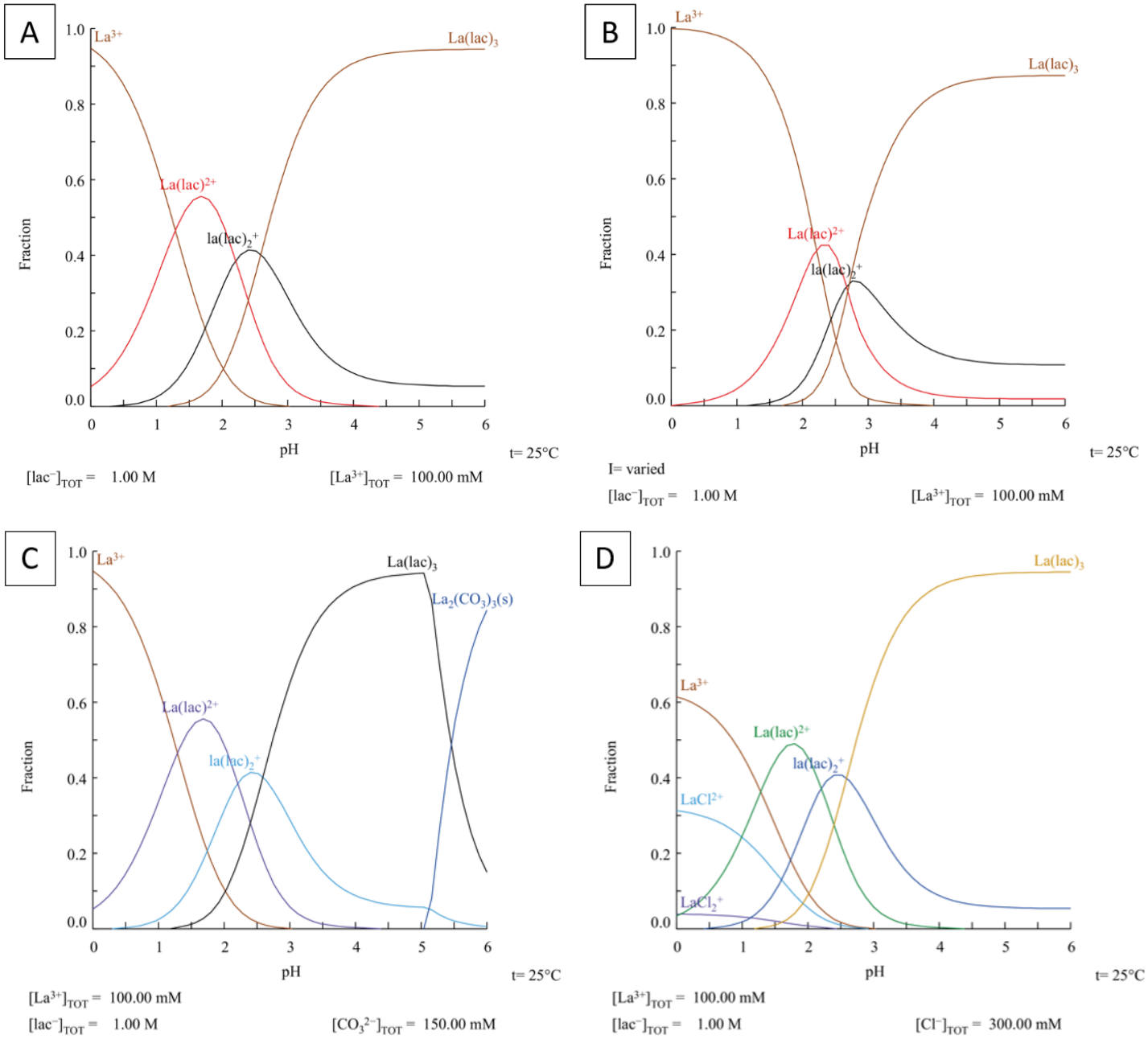


Figure VII.14 : Diagrammes de spéciation du La^{3+} en présence de ligands lactate : (A) sans contre-ion, (B) sans contre-ion, mais avec prise en compte de la force ionique, (C) avec des contre-ions de type CO_3^{2-} et (D) avec des contre-ions de type Cl^-. Calculs effectués avec le logiciel Spana, à 25°C sans prise en compte de la force ionique (sauf pour (B)) et dans les conditions de concentration des expériences de dissolution des REXs.

Annexe Q. Analyse µXRF de précipités après lixiviation des REXs (Gd_2O_3 et $Gd_2(CO_3)_3$) avec Sol LA 1M

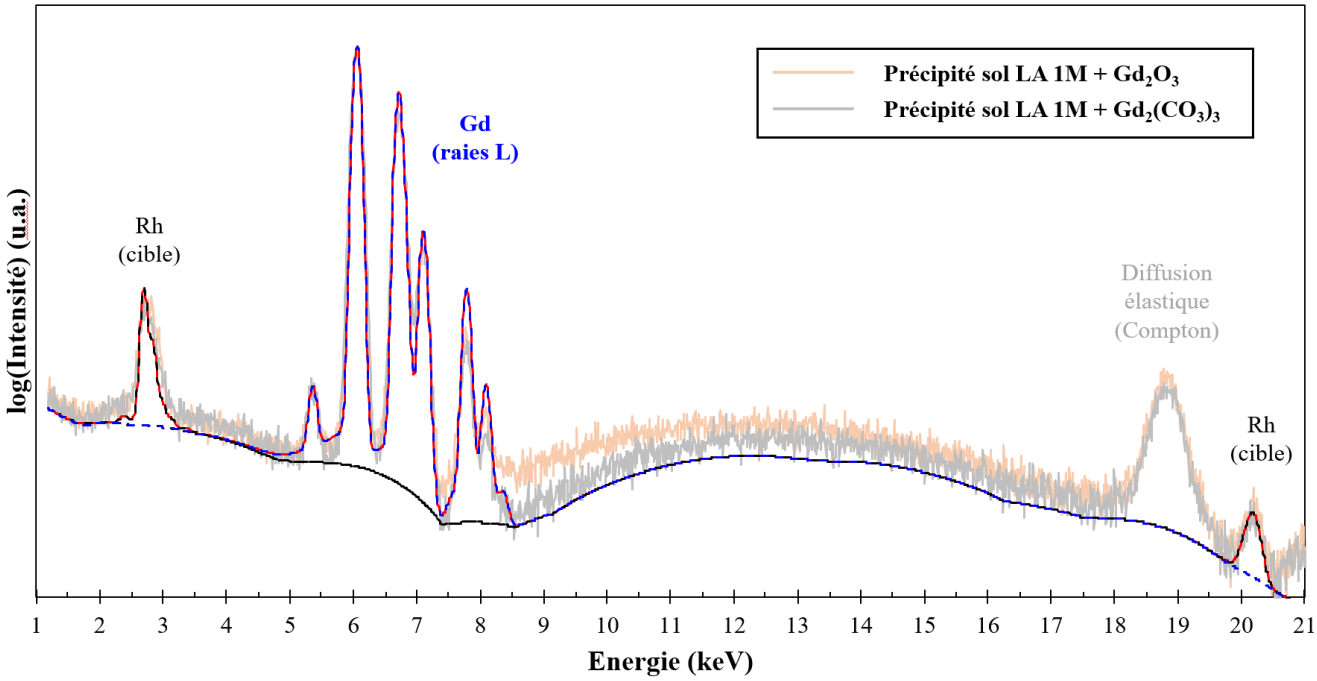


Figure VII.15 : Spectre µXRF du précipité issu du lixiviat de Sol LA 1M et Gd_2O_3 (gris clair), fit (rouge) et déconvolution des raies d'émission du Gd et du Rh (cible) (30 kV, 100 µm, 1 mA, 150 s, cible Rh). Le spectre du précipité issu du lixiviat de Sol LA 1M et $Gd_2(CO_3)_3$ (orange clair) est superposé pour comparaison.

Annexe R. Analyse XANES au seuil L_1 du La des lixiviats de dissolution

Tableau VII.9 : Résultats des meilleurs ajustements par LCF (2 composantes, -20 eV à + 80 eV), pour chaque échantillon.

Échantillon	Meilleur ajustement	χ^2
Lixiviat DES LA + La_2O_3	**90,5% La-lactate sol.** / 9,5% $LaPO_4$ rhabdophane	0,034
Lixiviat DES LA + $LaCl_3$	**91,7% La-lactate sol.** / 28,3% La^{3+} en solution	0,033
Lixiviat Sol LA 1M + $LaCl_3$	**96,3% La-lactate sol.** / 3,7% $La(OH)_3$	0,026

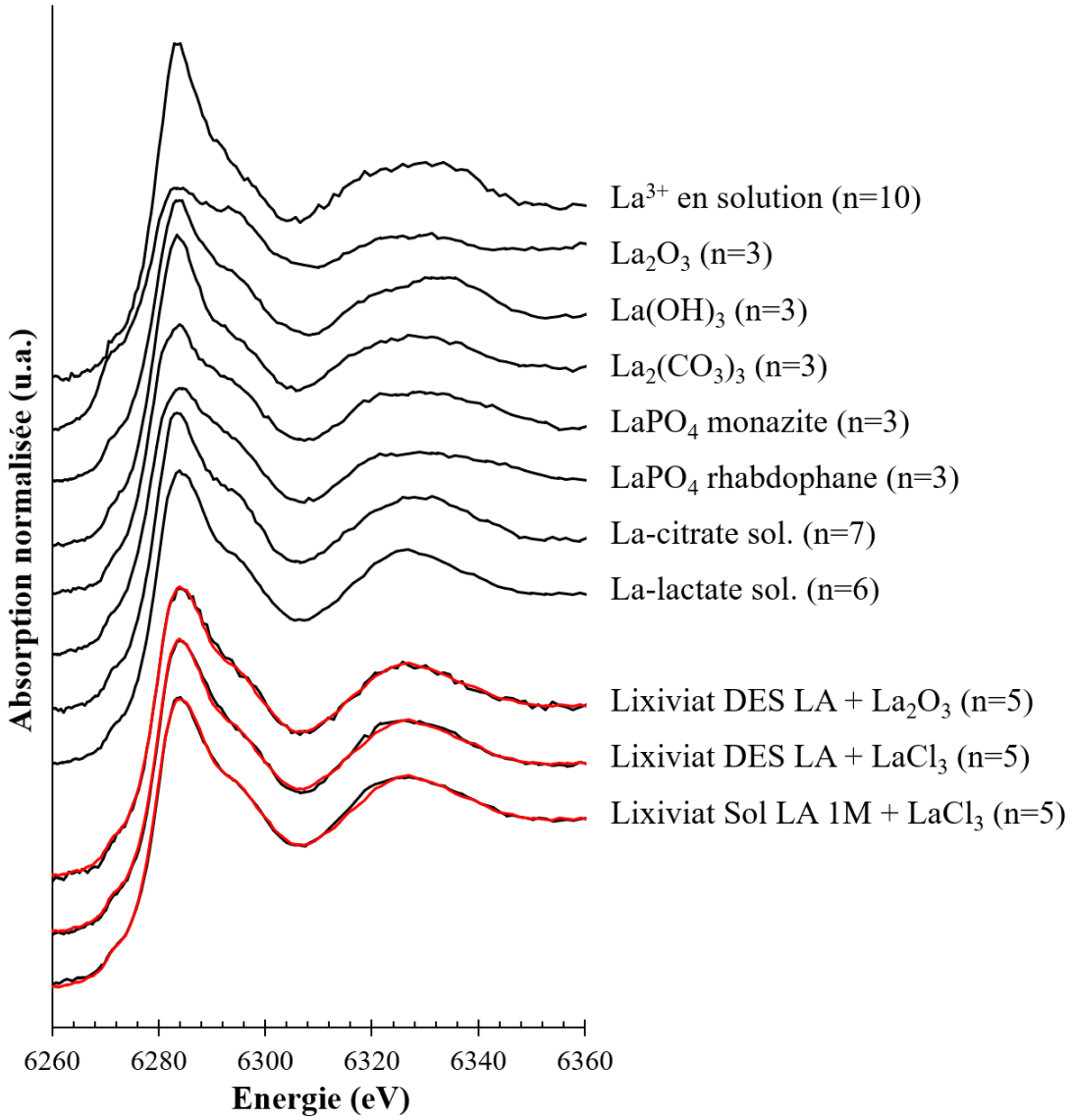


Figure VII.16 : Spectres XANES au seuil L_1 du La des composés de références, des lixiviats issus des expériences de dissolution des REXs aux micro-ondes et leur meilleur ajustement (2 composantes, -20 eV à + 80 eV) (en rouge). Le nombre de spectres bruts est indiqué entre parenthèses.

Bibliographie

Abbott, A. P., Frisch, G., Gurman, S. J., Hillman, A. R., Hartley, J., Holyoak, F., & Ryder, K. S. (2011). Ionometallurgy: designer redox properties for metal processing. *Chemical Communications*, *47*(36), 10031–10033. https://doi.org/10.1039/C1CC13616J

Abbott, Andrew P., Barron, J. C., Ryder, K. S., & Wilson, D. (2007). Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chemistry – A European Journal*, *13*(22), 6495–6501. https://doi.org/10.1002/CHEM.200601738

Abbott, Andrew P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(29), 9142–9147. https://doi.org/10.1021/ja048266j

Abbott, Andrew P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J., & Obi, S. U. (2006). Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *51*(4), 1280–1282. https://doi.org/10.1021/je060038c

Abbott, Andrew P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Shikotra, P. (2005). Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, *44*(19), 6497–6499. https://doi.org/10.1021/ic0505450

Abbott, Andrew P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, *1*, 70–71. https://doi.org/10.1039/B210714G

Abbott, Andrew P., Frisch, G., Hartley, J., & Ryder, K. S. (2011). Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chemistry*, *13*(3), 471–481. https://doi.org/10.1039/C0GC00716A

Abhilash, Sinha, S., Sinha, M. K., & Pandey, B. D. (2014). Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud. *International Journal of Mineral Processing*, *127*, 70–73. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.12.009

Abranches, D. O., Martins, M. A. R., Silva, L. P., Schaeffer, N., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2019). Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: The quest for type v des. *Chemical Communications*, *55*(69), 10253–10256. https://doi.org/10.1039/c9cc04846d

Ackland, G. J., & Jones, A. P. (2006). Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *73*(5), 054104. https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.73.054104/FIGURES/5/MEDIUM

Adachi, G. Y., & Imanaka, N. (1998). The Binary Rare Earth Oxides. *Chemical Reviews*, *98*(4), 1479–1514. https://doi.org/10.1021/CR940055H

Addou, R., Hannawi, K., Prince William, & M., Z. (2015, November). Caractérisation des déchets stériles de charbon de la mine de Jerada (Est du Maroc), en vue de l'élaboration d'un éco-matériau en génie civil. *1er Congrès International Sur Les Ingénieries Civile, Mécanique et Electrique Pour l'Energie (CMEEE 2015)*. https://www.researchgate.net/publication/294736243_Caracterisation_des_dechets_steriles_de_charbon_de_la_mine_de_Jerada_Est_du_Maroc_en_vue_de_l%27elaboration_d%27un_eco-materiau_en_genie_civil

Adewuyi, S. O., Ahmed, H. A. M., & Ahmed, H. M. A. (2020). Methods of Ore Pretreatment for Comminution Energy Reduction. *Minerals 2020, Vol. 10, Page 423*, *10*(5), 423. https://doi.org/10.3390/MIN10050423

Amphlett, J. T. M., Lee, Y., Yang, W., Kang, D., Sung, N. E., Park, J., Jung, E. C., & Choi, S. (2022). Spectroscopic Study into Lanthanide Speciation in Deep Eutectic Solvents. *ACS Omega*, *7*(1), 921–932. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05386

Anawati, J., & Azimi, G. (2019). Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching. *Waste Management*, *95*, 549–559. https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2019.06.044

Andres, J., & Chauvin, A.-S. (2012). Lanthanides: Luminescence Applications. In D. A. Atwood (Ed.), *The Rare earth elements, Fundamentals and Applications* (pp. 135–152).

Aritani, H., Yamada, H., Yamamoto, T., Tanaka, T., & Imamura Seiichiro. (2001). *XANES study of Li-MgO and Li-La2O3-MgO catalysts for oxidative coupling of methane*. 593–595. https://doi.org/10.1107/s0909049500014448

Arnaud, C., & Guillon, J.-M. (1989). *Les Gueules Rouges. Un siècle de bauxite dans le Var*. 1st edition CDDP du Var, 1989 and augmented reedition by Association des Gueules rouges du Var, Tourves, 2003.

Arocena, J. M., Rutherford, P. M., & Dudas, M. J. (1995). Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in phosphogypsum by-product. *Science of The Total Environment*, *162*(2–3), 149–160. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04446-8

Arrachart, G., Couturier, J., Dourdain, S., Levard, C., & Pellet-Rostaing, S. (2021). Recovery of Rare Earth Elements (REEs) Using Ionic Solvents. *Processes 2021, Vol. 9, Page 1202*, *9*(7), 1202. https://doi.org/10.3390/PR9071202

Asakura, H., Shishido, T., Fuchi, S., Teramura, K., & Tanaka, T. (2014a). *Local Structure of Pr, Nd, and Sm Complex Oxides and Their X - ray Absorption Near Edge Structure Spectra*.

Asakura, H., Shishido, T., Teramura, K., & Tanaka, T. (2014b). Local structure and la L1 and L3-edge XANES spectra of lanthanum complex oxides. *Inorganic Chemistry*, *53*(12), 6048–6053. https://doi.org/10.1021/ic500381z

Asakura, H., Shishido, T., Teramura, K., & Tanaka, T. (2015). A theoretical approach to la L1-edge XANES spectra of la complex oxides and their local configuration. *Journal of Chemical Physics*, *142*(16). https://doi.org/10.1063/1.4919055/14823558/164507_1_ACCEPTED_MANUSCRIPT.PDF

Atilhan, M., & Aparicio, S. (2018). Molecular Dynamics Simulations of Metal Nanoparticles in Deep Eutectic Solvents. *Journal of Physical Chemistry C*, *122*(31), 18029–18039. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.8B02582/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2018-02582C_0018.JPEG

Awaji, S., Nakamura, K., Nozaki, T., & Kato, Y. (2006). A simple method for precise determination of 23 trace elements in granitic rocks by ICP-MS after lithium tetraborate fusion. *Resource Geology*, *56*(4), 471–478. https://doi.org/10.1111/J.1751-3928.2006.TB00299.X

Ayuk, E. T., & Pedro, A. M. (2020). *Mineral Resource Governance in the 21st Century : Gearing extractive industries towards sustainable development*. https://www.resourcepanel.org/reports/mineral-resource-governance-21st-century

Bainton, N. (2020). Mining and Indigenous Peoples. *Oxford Research Encyclopedia of Anthropology*. https://doi.org/10.1093/ACREFORE/9780190854584.013.121

Baioumy, H. (2016). Factors controlling the geochemical variations of lateritic bauxites formed upon different parent rocks in Peninsular Malaysia. *Arabian Journal of Geosciences*, *9*(6), 1–15. https://doi.org/10.1007/S12517-016-2476-9/METRICS

Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, *10*(4), 1285–1303. https://doi.org/10.1016/J.GSF.2018.12.005

Balomenos, E., Davris, P., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2023). Recovering of REEs from unconventional resources – Bauxite Residue. *ESS Open Archive*. https://doi.org/10.22541/ESSOAR.167875679.92011560/V1

Balomenos, E., Davris, P., Pontikes, Y., & Panias, D. (2017). Mud2Metal: Lessons Learned on the Path for Complete Utilization of Bauxite Residue Through Industrial Symbiosis. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *3*(3), 551–560. https://doi.org/10.1007/s40831-016-0110-4

Bar-On, Y. M., Phillips, R., & Milo, R. (2018). The biomass distribution on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *115*(25), 6506–6511. https://doi.org/10.1073/PNAS.1711842115/SUPPL_FILE/1711842115.SAPP.PDF

Bardossy, G. (1982). *Karst Bauxites: Bauxite Deposits on Carbonate Rocks* (Elsevier Science Ltd (ed.); Vol. 14).

Bea, F. (1996). Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of Petrology*, *37*(3). https://doi.org/10.1093/petrology/37.3.521

Beatriz, V.-L., Blengini, G. A., Mathieux, F., Latunussa, C., Mancini, L., Nita, V., Hamor, T., Ardente, F., Nuss, P., Torres de Matos, C., Wittmer, D., LastNamePeiró, L. T., Garbossa, E., Pavel, C., Dias, P. A., Blagoeva, D., Bobba, S., Huisman, J., Eynard, U., … Pennington, D. (2018). Raw Materials Scoreboard 2018 - European innovation partnership on raw materials. In *European Commission*. https://doi.org/10.2873/13314

Behnajady, B., Seyf, J. Y., Karimi, S., Moradi, M., & Sohrabi, M. (2024). Molecular dynamic (MD) simulation and density function theory (DFT) calculation relevant to green leaching of metals from spent lithium-ion battery cathode materials using glucose-based deep eutectic solvent (DES). *Hydrometallurgy*, *223*, 106223. https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2023.106223

Belfqueh, S., Seron, A., Chapron, S., Arrachart, G., & Menad, N. (2022). Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for rare earth elements recovery from NdFeB magnets. *Journal of Rare Earths*. https://doi.org/10.1016/J.JRE.2022.04.027

Bernal, S., Díaz, J. A., García, R., & Rodríguez-Izquierdo, J. M. (1985). Study of some aspects of the reactivity of La2O3 with CO2 and H2O. *Journal of Materials Science*, *20*(2), 537–541. https://doi.org/10.1007/BF01026524/METRICS

Bezerra de Oliveira, A. L., Afonso, J. C., da Silva, L., Alcover Neto, A., Castro Carneiro, M., Dias da Silva, L. I., & Couto Monteiro, M. I. (2019). Hydrofluoric Acid-Free Digestion of Geological Samples for the Quantification of Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, *43*(4), 689–699. https://doi.org/10.1111/GGR.12286

Bhukte, P. G., Daware, G. T., Masurkar, S. P., Mahendiran, P., Janbandhu, K., Rao, K. R., Singh, U., Puttewar, S. P., & Agnihotri, A. (2020). Geochemical, Mineralogical and Petrological Characteristics of Lateritic Bauxite Deposits formed on Deccan Trap Basalt with Reference to High-level and Coastal (low level) Deposits of Maharashtra. *Journal of the Geological Society of India*, *95*(6), 587–598. https://doi.org/10.1007/S12594-020-1485-1/METRICS

Binnemans, K., & Jones, P. T. (2017). Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *3*(3), 570–600. https://doi.org/10.1007/s40831-017-0128-2

Binnemans, K., & Jones, P. T. (2022). The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy 2022 9:1*, *9*(1), 1–25. https://doi.org/10.1007/S40831-022-00636-3

Binnemans, K., & Jones, P. T. (2023). Ionic Liquids and Deep-Eutectic Solvents in Extractive Metallurgy: Mismatch Between Academic Research and Industrial Applicability. *Journal of Sustainable Metallurgy 2023 9:2*, *9*(2), 423–438. https://doi.org/10.1007/S40831-023-00681-6

Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., & Pontikes, Y. (2015). Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, *99*, 17–38. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.089

Blight, G. (2011). Mine Waste: A Brief Overview of Origins, Quantities, and Methods of Storage. *Waste: A Handbook for Management*, 77–88. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10005-1

Boglaienko, D., Andersen, A., Heald, S. M., Varga, T., Mortensen, D. R., Tetef, S., Seidler, G. T., Govind, N., & Levitskaia, T. G. (2022). X-ray absorption spectroscopy of trivalent Eu, Gd, Tb, and Dy chlorides and oxychlorides. *Journal of Alloys and Compounds*, *897*, 162629. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.162629

Bogomazov, A. V., & Senyuta, A. S. (2012). *Method for the acid treatment of red mud* (Patent No. US9771633B2). Rusal Engineering and Technological Center LLC.

Bolanz, R. M., Kiefer, S., Göttlicher, J., & Steininger, R. (2018). Hematite (α-Fe2O3) – A potential Ce4 + carrier in red mud. *Science of The Total Environment*, *622–623*, 849–860. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.12.043

Bole, D., Senčar Mrdaković, M., & Tiran, J. (2023). From a mining town to a town of industrial multinationals: Explaining transformation through human agency and mining assets. *The Extractive Industries and Society*, *14*, 101243. https://doi.org/10.1016/J.EXIS.2023.101243

Bonomi, C., Alexandri, A., Vind, J., Panagiotopoulou, A., Tsakiridis, P., & Panias, D. (2018). Scandium and Titanium Recovery from Bauxite Residue by Direct Leaching with a Brønsted Acidic Ionic Liquid. *Metals 2018, Vol. 8, Page 834*, *8*(10), 834. https://doi.org/10.3390/MET8100834

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016a). Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *2*(4), 365–386. https://doi.org/10.1007/s40831-016-0068-2

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016b). Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *2*(1), 28–37. https://doi.org/10.1007/S40831-015-0026-4/FIGURES/13

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2017). Recovery of Rare Earths and Major Metals from Bauxite Residue (Red Mud) by Alkali Roasting, Smelting, and Leaching. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *3*(2), 393–404. https://doi.org/10.1007/S40831-016-0103-3/METRICS

Borra, C. R., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2015). Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering*, *76*, 20–27. https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2015.01.005

Borst, A. M., Finch, A. A., Friis, H., Horsburgh, N. J., Gamaletsos, P. N., Goettlicher, J., Steininger, R., & Geraki, K. (2020a). Structural state of rare earth elements in eudialyte-group minerals. *Mineralogical Magazine*, *84*(1), 19–34. https://doi.org/10.1180/mgm.2019.50

Borst, A. M., Smith, M. P., Finch, A. A., Estrade, G., Villanova-de-Benavent, C., Nason, P., Marquis, E., Horsburgh, N. J., Goodenough, K. M., Xu, C., Kynický, J., & Geraki, K. (2020b). Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, *11*(1), 1–15. https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5

Boudreault, R., Fournier, J., Primeau, D., & Labrecque-Gilbert, M.-M. (2013). *Processes for treating red mud* (Patent No. WO2013104059A1).

Boulanger, J. F., Bazin, C., & Turgeon, K. (2019). Effect of Depressants and Temperature on Bastnaesite and Monazite Flotation Separation from a Canadian Rare Earth Element (REE) Ore. *Minerals 2019, Vol. 9, Page 225*, *9*(4), 225. https://doi.org/10.3390/MIN9040225

Bowker, L. N., & Chambers, D. M. (2016). Root causes of tailings dam overtopping: the economics of risk & consequence. *2nd International Seminar on Dam Protection Against Overtopping*, *Figure 1*, 978–979. https://doi.org/10.25675/10217/179793

Boyarintsev, A. V., Aung, H. Y., Stepanov, S. I., Shoustikov, A. A., Ivanov, P. I., & Giganov, V. G. (2022). Evaluation of Main Factors for Improvement of the Scandium Leaching Process from Russian Bauxite Residue (Red Mud) in Carbonate Media. *ACS Omega*, *7*(1), 259–273. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.1C04580

British Geological Survey. (2015). *Risk list 2015: an update to the supply risk indexfor elements or element groups that are of economic value.* https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/risklist.html

Brito, P., Prego, R., Mil-Homens, M., Caçador, I., & Caetano, M. (2018). Sources and distribution of yttrium and rare earth elements in surface sediments from Tagus estuary, Portugal. *The Science of the Total Environment*, *621*, 317–325. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.11.245

Bru, K., Christmann, P., Labbé, J. F., & Lefebvre, G. (2015). *Panorama 2014 du marché des Terres Rares*.

Buna, O., Ramos, A. Y., & Joly, Y. (2021). X-ray Absorption Spectroscopy and Related Techniques : The FDMNES code. In *international tables Int. Tables Crystallogr. I: Vol. Volume I*. https://doi.org/10.1107/S1574870720003304

Calvo, G., Mudd, G., Valero, A., & Valero, A. (2016). Decreasing Ore Grades in Global Metallic Mining: A Theoretical Issue or a Global Reality? *Resources 2016, Vol. 5, Page 36*, *5*(4), 36. https://doi.org/10.3390/RESOURCES5040036

Carter, C. M., Van Der Sloot, H. A., Cooling, D., Van Zomeren, A., & Matheson, T. (2008). Characterization of Untreated and Neutralized Bauxite Residue for Improved Waste Management. *Https://Home.Liebertpub.Com/Ees*, *25*(4), 475–488. https://doi.org/10.1089/EES.2006.0234

Chagnes, A. (2022). Métallurgie extractive - Hydrométallurgie. *Techniques de l'Ingénieur*. https://doi.org/10.51257/A-V4-M2235

Charles, N., Dupuy, J.-J., Christmann, P., Galin, R., & Guillon, D. (2017). *Industrie minérale et activité minière en France : Tome 1*.

Charles, Nicolas, Tuduri, J., Lefebvre, G., Pourret, O., Gaillard, F., & Goodenough, K. (2022). *Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland : potentiel minier et enjeux*. *1*, 1–137. https://doi.org/10.13039/501100001665

Chaurand, P., Collin, B., Couturier, J., Lallemand, C., & Levard, C. (2025). *Insights into Yttrium speciation in bauxite residue before and after unconventional leaching*

experiments [Data set]. https://doi.org/doi.org/10.15151/ESRF-ES-806199268
Chen, W., Jiang, J., Lan, X., Zhao, X., Mou, H., & Mu, T. (2019). A strategy for the dissolution and separation of rare earth oxides by novel Brønsted acidic deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, *21*(17), 4748–4756. https://doi.org/10.1039/c9gc00944b
Chen, Y., & Zheng, B. (2019). What Happens after the Rare Earth Crisis: A Systematic Literature Review. *Sustainability*. https://doi.org/10.3390/su11051288
Chen, Z., & Wan, C. (2018). Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment. *Bioresource Technology*, *250*, 532–537. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.11.066
Ciacci, L., Reck, B. K., Nassar, N. T., & Graedel, T. E. (2015). Lost by Design. *Environmental Science and Technology*, *49*(16), 9443–9451. https://doi.org/10.1021/ES505515Z/SUPPL_FILE/ES505515Z_SI_001.PDF
Çiftçi, E., Podjaski, F., Gouder, A., Lotsch, B. V., Dinnebier, R. E., & Bette, S. (2022). Crystal structure and spectral characterization of La2(CO3)3 · 5H2O – an industrially relevant lanthanide carbonate. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, *648*(23), e202200218. https://doi.org/10.1002/ZAAC.202200218
Čížková, M., Mezricky, D., Rucki, M., Tóth, T. M., Náhlík, V., Lanta, V., Bi ová, K., Zachleder, V., & Vítová, M. (2019). Bio-mining of Lanthanides from Red Mud by Green Microalgae. *Molecules 2019, Vol. 24, Page 1356*, *24*(7), 1356. https://doi.org/10.3390/MOLECULES24071356
Collectif. (2017). Bonnes pratiques de l'activité minière. In *Collection "La mine en France ", Tome 12*.
Costa, F. R., Nery, G. P., Carneiro, C. D. C., Kahn, H., & Ulsen, C. (2022). Mineral characterization of low-grade gold ore to support geometallurgy. *Journal of Materials Research and Technology*, *21*, 2841–2852. https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.10.085
Cotton, S. (2006). *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd.
Cotton, S. A. (2004). Establishing coordination numbers for the lanthanidesin simple complexes. *Académie Des Sciences*, *8*, 129–145. https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.07.002
Courtney, R., Mullen, G., & Harrington, T. (2009). An evaluation of revegetation success on bauxite residue. *Restoration Ecology*, *17*(3), 350–358. https://doi.org/10.1111/J.1526-100X.2008.00375.X
Couturier, J., Lallemand, C., Levard, C., Chaurrand, P., Rose, J., & Collin, B. (2022). Y K edge XAS transmission and XAS fluorescence of Yttrium components at 20K. [Dataset/Spectral Data]. *SSHADE/FAME (OSUG Data Center)*. https://doi.org/10.26302/SSHADE/EXPERIMENT_JC_20220615_001
Couturier, J., Oularé, P. T., Collin, B., Lallemand, C., Kieffer, I., Longerey, J., Chaurand, P., Rose, J., Borschneck, D., Angeletti, B., Criquet, S., Podor, R., Pourkhorsandi, H., Arrachart, G., & Levard, C. (2024). Yttrium speciation variability in bauxite residues of various origins, ages and storage conditions. *Journal of Hazardous Materials*, *464*, 132941. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2023.132941
Crespo, E. A., Silva, L. P., Martins, M. A. R., Bülow, M., Ferreira, O., Sadowski, G., Held, C., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2018). The Role of Polyfunctionality in the Formation of [Ch]Cl-Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *57*(32), 11195–11209. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01249
Cusack, P. B., Courtney, R., Healy, M. G., O' Donoghue, L. M. T., & Ujaczki, É. (2019). An evaluation of the general composition and critical raw material content of bauxite

residue in a storage area over a twelve-year period. *Journal of Cleaner Production*, *208*, 393–401. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.083

D'Angelo, P., Zitolo, A., Migliorati, V., & Persson, I. (2010). Analysis of the detailed configuration of hydrated lanthanoid(III) ions in aqueous solution and crystalline salts by using K- And L3-edge XANES spectroscopy. *Chemistry - A European Journal*, *16*(2), 684–692. https://doi.org/10.1002/chem.200900122

Das, B., Khan, M. W. Y., & Dhruw, H. (2020). Trace and REE geochemistry of bauxite deposit of Darai–Daldali plateau, Kabirdham district, Chhattisgarh, India. *Journal of Earth System Science*, *129*(1), 1–15. https://doi.org/10.1007/S12040-020-1377-1/METRICS

Davris, P., Balomenos, E., Taxiarchou, M., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2017). Current and Alternative Routes in the Production of Rare Earth ElementsAktuelle und alternative Routen bei der Herstellung von Metallen der Seltenen Erden. *BHM Berg- Und Hüttenmännische Monatshefte*, *162*(7), 245–251. https://doi.org/10.1007/s00501-017-0610-y

Davris, Panagiotis, Balomenos, E., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2016a). Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, *164*, 125–135. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.012

Davris, Panagiotis, Balomenos, E., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2016b). Leaching Rare Earth Elements from Bauxite Residue Using Brønsted Acidic Ionic Liquids (Chapter). In *Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications* (pp. 183–197). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00012-7

Davris, Panagiotis, Balomenos, E., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2018). Developing new process for selective extraction of rare earth elements from bauxite residue based on functionalized ionic liquids. *Minerals, Metals and Materials Series*, *Part F4*, 149–156. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_20

De Almeida Pontes, P. V., Ayumi Shiwaku, I., Maximo, G. J., & Caldas Batista, E. A. (2021). Choline chloride-based deep eutectic solvents as potential solvent for extraction of phenolic compounds from olive leaves: Extraction optimization and solvent characterization. *Food Chemistry*, *352*, 129346. https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.129346

De María, P. D., Guajardo, N., & Kara, S. (2019). Enzyme Catalysis: In DES, with DES, and in the Presence of DES. *Deep Eutectic Solvents: Synthesis, Properties, and Applications*, 257–271. https://doi.org/10.1002/9783527818488.CH13

De Oliveira, S. B., Da Costa, M. L., & Dos Prazeres Filho, H. J. (2016). THE LATERITIC BAUXITE DEPOSIT OF RONDON DO PARÁ: A NEW GIANT DEPOSIT IN THE AMAZON REGION, NORTHERN BRAZIL. *Economic Geology*, *111*(5), 1277–1290. https://doi.org/10.2113/ECONGEO.111.5.1277

Deady, É. A., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B. J., & Wall, F. (2016). A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece. *Mineralogical Magazine*, *80*(1), 43–61. https://doi.org/10.1180/MINMAG.2016.080.052

Deady, E., Moon, C., Moore, K., Goodenough, K. M., & Shail, R. K. (2022). Bismuth: Economic geology and value chains. *Ore Geology Reviews*, *143*, 104722. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2022.104722

Deady, É., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B., & Wall, F. (2014). Rare Earth Elements in Karst-Bauxites: a Novel Untapped European Resource? *ERES 2014 : 1st Conference on European Rare Earth Resources, Milos, Greece. (Unpublished)* , 364–375.

https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/508643/
Deady, E., Shaw, R., & Goodenough, K. (2017). *Eurare project brochure : Research and development for the Rare Earth Element supply chain in Europe*. www.eurare.org
Dedryver, L., & Couric, V. (2020). *La consommation de métaux du numérique : un secteur loin d'être dématérialisé [Document de travail]*. https://www.strategie.gouv.fr/publications/consommation-de-metaux-numerique-un-secteur-loin-detre-dematerialise
Dehaine, Q., Duhamel-Achin, I., & Bodin, J. (2022, June). De la génèse du gisement à une exploitation optimisée. *Géosciences N°26 : Métaux Critiques, Concilier Éthique et Souveraineté ?* , 68–73. https://www.brgm.fr/fr/actualite/revue/geosciences-ndeg26-metaux-critiques-concilier-ethique-souverainete
Del Mármol, C., & Vaccaro, I. (2020). *New extractivism in European rural areas: How twentieth first century mining returned to disturb the rural transition*. https://doi.org/10.1016/j.geoforum.2020.07.012
Deneele, D. (2002). *Caracterisation, simulations experimentales et thermodynamiques de l'alteration de dechets vitreux : les scories de première fusion de plomb et de zinc*. Université de Lille.
Denys, A., Janots, E., Auzende, A. L., Lanson, M., Findling, N., & Trcera, N. (2021). Evaluation of selectivity of sequential extraction procedure applied to REE speciation in laterite. *Chemical Geology*, *559*, 119954. https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2020.119954
Dey, S., & Dhal, G. C. (2020). Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. *Materials Science for Energy Technologies*, *3*, 6–24. https://doi.org/10.1016/J.MSET.2019.09.003
Dhawan, N., & Tanvar, H. (2022). A critical review of end-of-life fluorescent lamps recycling for recovery of rare earth values. *Sustainable Materials and Technologies*, *32*, e00401. https://doi.org/10.1016/J.SUSMAT.2022.E00401
Di Carlo, E., Chen, C. R., Haynes, R. J., Phillips, I. R., & Courtney, R. (2019). Soil quality and vegetation performance indicators for sustainable rehabilitation of bauxite residue disposal areas: A review. In *Soil Research* (Vol. 57, Issue 5, pp. 419–446). CSIRO. https://doi.org/10.1071/SR18348
Diane, M. (1997). Etude comparative des boues rouges de l'usine d'alumine de Friguia (Guinée) et des déchets de bauxite de la British Aluminium Company d'Awaso (Ghana). *Bulletin Des Laboratoires Des Ponts et Chaussées*, *211*, 33–39.
Díaz, J. A., Serrano, J., & Leiva, E. (2018). *minerals Bioleaching of Arsenic-Bearing Copper Ores*. https://doi.org/10.3390/min8050215
Dinali, G. S., Ramos, S. J., de Carvalho, T. S., Carvalho, G. S., de Oliveira, C., Siqueira, J. O., & Guilherme, L. R. G. (2019). Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion? *Journal of Geochemical Exploration*, *197*, 114–121. https://doi.org/Ochsenkiihn-PetropuluOchsenkiihn-Petropulu
Divya, V., Jayan, D., & Kumar, A. (2023). Environmentally benign rare earth pigments: effect of calcium dopant and tuning of bandgaps for different color hues. *Pigment and Resin Technology*, *52*(1), 142–150. https://doi.org/10.1108/PRT-07-2021-0083/FULL/XML
Dronskowski, R. (2005). *Computational chemistry of solid state materials : a guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. Wiley-VCH.
Du Plessis, C. A., Lambert, H., Hoummady, E., McDonald, R. G., & Bedell, D. (2021). Lime properties and dose effects on causticisation of synthetic Bayer liquor. *Minerals Engineering*, *160*, 106664. https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106664

Duan, C., Tian, C., Feng, X., Tian, G., Liu, X., & Ni, Y. (2023). Ultrafast process of microwave-assisted deep eutectic solvent to improve properties of bamboo dissolving pulp. *Bioresource Technology*, *370*, 128543. https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.128543

Dupont, D., & Binnemans, K. (2015). Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf2N]. *Green Chemistry*, *17*(4), 2150–2163. https://doi.org/10.1039/c5gc00155b

Ebendorff-Heidepriem, H., & Ehrt, D. (2000). Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses. *Optical Materials*, *15*(1), 7–25. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00018-5

Eheliyagoda, D., Zeng, X., & Li, J. (2020). A method to assess national metal criticality: the environment as a foremost measurement. *Humanities and Social Sciences Communications 2020 7:1*, *7*(1), 1–12. https://doi.org/10.1057/s41599-020-00537-4

Elam, W. T., Ravel, B. D., & Sieber, J. R. (2002). A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations. *Radiation Physics and Chemistry*, *63*(2), 121–128. https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00227-4

Elhacham, E., Ben-Uri, L., Grozovski, J., Bar-On, Y. M., & Milo, R. (2020). Global human-made mass exceeds all living biomass. *Nature 2020 588:7838*, *588*(7838), 442–444. https://doi.org/10.1038/s41586-020-3010-5

Entezari-Zarandi, A., & Larachi, F. (2019). Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents. *Journal of Rare Earths*, *37*(5), 528–533. https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.07.015

Erçağ, E., & Apak, R. (1997). Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud : Recovery of TiO2, Al2O3 and pig iron. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199711)70:3

European commission. (2023a). *2030 Digital Decade - Report on the state of the Digital Decade 2023*. https://digital-strategy.ec.europa.eu/en/library/2023-report-state-digital-decade

European Commission. (2020). *Critical Raw Materials for strategic technologies and sectors in the EU - A foresight study. Joint Research Centre (JRC) of the European Commission.* https://doi.org/10.2873/865242

European Commission. (2023b). *European Critical Raw Materials Act* . https://doi.org/10.2775/613159

Evans, C. H. (1996). *Episodes from the History of the Rare Earth Elements: Vol. CACH, 15*. Kluwer Academic Publishers. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0287-9

Evans, K. (2016). The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *2*(4), 316–331. https://doi.org/10.1007/S40831-016-0060-X/FIGURES/14

Fanali, C., Gallo, V., Posta, S. Della, Dugo, L., Mazzeo, L., Cocchi, M., Piemonte, V., & De Gara, L. (2021). Choline Chloride–Lactic Acid-Based NADES As an Extraction Medium in a Response Surface Methodology-Optimized Method for the Extraction of Phenolic Compounds from Hazelnut Skin. *Molecules 2021, Vol. 26, Page 2652*, *26*(9), 2652. https://doi.org/10.3390/MOLECULES26092652

Farjana, S. H., Huda, N., Parvez Mahmud, M. A., & Saidur, R. (2019). A review on the impact of mining and mineral processing industries through life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, *231*, 1200–1217. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.264

Fleming, P., Farrell, R. A., Holmes, J. D., & Morris, M. A. (2010). The Rapid Formation of

La(OH)3 from La2O3 Powders on Exposureto Water Vapor. *Journal of the American Ceramic Society*, *93*(4), 1187–1194. https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2009.03564.X

Florindo, C., Oliveira, F. S., Rebelo, L. P. N., Fernandes, A. M., & Marrucho, I. M. (2014). Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *2*(10), 2416–2425. https://doi.org/10.1021/sc500439w

Fonseka, C., Ryu, S., Choo, Y., Mullett, M., Thiruvenkatachari, R., Naidu, G., & Vigneswaran, S. (2021). Selective Recovery of Rare Earth Elements from Mine Ore by Cr-MIL Metal–Organic Frameworks. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *9*(50), 16896–16904. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C04775/ASSET/IMAGES/LARGE/SC1C04775_0007.JPEG

Foucaud, Y., Filippov, L., Filippova, I., & Badawi, M. (2020). The Challenge of Tungsten Skarn Processing by Froth Flotation: A Review. *Frontiers in Chemistry*, *8*. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.00230/FULL

Fourrier, C. (2020). *Les résidus de bauxite de Provence : propriétés physico-chimiques et influence sur la formation et le fonctionnement des sols [Thesis]*. Aix-Marseille university (ED 251).

Fourrier, C., Luglia, M., Hennebert, P., Foulon, J., Ambrosi, J. P., Angeletti, B., Keller, C., & Criquet, S. (2020). Effects of increasing concentrations of unamended and gypsum modified bauxite residues on soil microbial community functions and structure – A mesocosm study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *201*(December 2019), 110847. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110847

Fourrier, C., Luglia, M., Keller, C., Hennebert, P., Foulon, J., Ambrosi, J. P., Angeletti, B., & Criquet, S. (2021). How Raw and Gypsum Modified Bauxite Residues Affect Seed Germination, Enzyme Activities, and Root Development of Sinapis alba. *Water, Air, and Soil Pollution*, *232*(8). https://doi.org/10.1007/s11270-021-05232-x

Franken, G., Turley, L., & Kickler, K. (2020). Voluntary sustainability initiatives: An approach to make mining more responsible? *The Material Basis of Energy Transitions*, 169–186. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819534-5.00011-8

Freyssinet, P., Butt, C. R. M., Morris, R. C., & Piantone, P. (2005). Ore-Forming Processes Related to Lateritic Weathering. In *One Hundredth Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists. https://doi.org/10.5382/AV100.21

Fulford, G. D., Lever, G., & Sato, T. (1989). *Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud* (Patent No. US5030424A).

Gagné, O. C. (2018). Bond-length distributions for ions bonded to oxygen: Results for the lanthanides and actinides and discussion of the f-block contraction: Results. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, *74*(1), 49–62. https://doi.org/10.1107/S2052520617017425/FULL

García, G., Aparicio, S., Ullah, R., & Atilhan, M. (2015). Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications. *Energy and Fuels*, *29*(4), 2616–2644. https://doi.org/10.1021/EF5028873

Gashigullin, R., Kendin, M., Martynova, I., & Tsymbarenko, D. (2023). Diverse Coordination Chemistry of the Whole Series Rare-Earth L-Lactates: Synthetic Features, Crystal Structure, and Application in Chemical Solution Deposition of Ln2O3 Thin Films. *Molecules*, *28*(15). https://doi.org/10.3390/MOLECULES28155896/S1

Gauß, R., Burkhardt, C., Carencotte, F., Gasparon, M., Gutfleisch, O., Higgins, I., Karajić, M., Klossek, A., Mäkinen, M., Schäfer, B., Reinhold, S., & Badrinath, V. (2021). *Rare Earth*

Magnets and Motors: A European Call for Action. A report by the Rare Earth Magnets and Motors Cluster of the European Raw Materials Alliance.

Gaustad, G., Williams, E., & Leader, A. (2021). Rare earth metals from secondary sources: Review of potential supply from waste and byproducts. *Resources, Conservation and Recycling*, *167*(September 2020), 105213. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105213

Gelencsér, A., Kováts, N., Turóczi, B., Rostási, Á., Hoffer, A., Imre, K., Nyiró-Kósa, I., Csákberényi-Malasics, D., Tóth, Á., Czitrovszky, A., Nagy, A., Nagy, S., Ács, A., Kovács, A., Ferincz, Á., Hartyáni, Z., & Pósfai, M. (2011). The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potential health effects of fugitive dust. *Environmental Science and Technology*, *45*(4), 1608–1615. https://doi.org/10.1021/ES104005R/SUPPL_FILE/ES104005R_SI_001.PDF

Geng, Y., Sarkis, J., & Bleischwitz, R. (2023). How to build a circular economy for rare-earth elements. *Nature*, *619*(7969), 248–251. https://doi.org/10.1038/D41586-023-02153-Z

Gentzmann, M. C., Schraut, K., Vogel, C., Gäbler, H. E., Huthwelker, T., & Adam, C. (2021). Investigation of scandium in bauxite residues of different origin. *Applied Geochemistry*, *126*. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104898

Ghanemi, K., Navidi, M. A., Fallah-Mehrjardi, M., & Dadolahi-Sohrab, A. (2014). Ultra-fast microwave-assisted digestion in choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, Ni and Zn in marine biological samples. *Analytical Methods*, *6*(6), 1774–1781. https://doi.org/10.1039/c3ay41843j

Glazoff, M. V., & Lister, T. E. (2018). *Transition of Spent Nuclear Fuel to Dry Storage. Milestone 1: Task 1.2 Modeling activities concerning aluminum spent nuclear fuel cladding integrity*. https://www.researchgate.net/publication/329718108_Transition_of_Spent_Nuclear_Fuel_to_Dry_Storage_Milestone_1_Task_12_Modeling_activities_concerning_aluminum_spent_nuclear_fuel_cladding_integrity

Golev, A., Scott, M., Erskine, P. D., Ali, S. H., & Ballantyne, G. R. (2014). Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. *Resources Policy*, *41*(1), 52–59. https://doi.org/10.1016/J.RESOURPOL.2014.03.004

Golikova, M. V., Yapryntsev, A. D., Jia, Z., Fatyushina, E. V., Baranchikov, A. E., & Ivanov, V. K. (2023). Synthesis and Physicochemical Properties of Yttrium Subgroup REE Lactates Ln(C3H5O3)3·2H2O (Ln = Y, Tb–Lu). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. https://doi.org/10.1134/S0036023623601800

Gomez, F. J. V., Espino, M., Fernández, M. A., & Silva, M. F. (2018). A Greener Approach to Prepare Natural Deep Eutectic Solvents. *ChemistrySelect*, *3*(22), 6122–6125. https://doi.org/10.1002/slct.201800713

González-Rivera, J., Husanu, E., Mero, A., Ferrari, C., Duce, C., Tinè, M. R., D'Andrea, F., Pomelli, C. S., & Guazzelli, L. (2020). Insights into microwave heating response and thermal decomposition behavior of deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, *300*, 112357. https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.112357

Goodland, R. (2012). Responsible mining: The key to profitable resource development. *Sustainability*, *4*(9), 2099–2126. https://doi.org/10.3390/SU4092099

Goody, J. (2012). Metals, Culture and Capitalism: An Essay on the Origins of the Modern World. In *Cambridge University Press*. Cambridge University Press.

Goulon, J., Goulon-Ginet, C., Cortes, R., Dubois, J. M., Laboratoire,), & La, M. (1982). On experimental attenuation factors of the amplitude of the EXAFS oscillations in absorption, reflectivity and luminescence measurements. *Journal de Physique*, *43*(3),

539–548. https://doi.org/10.1051/JPHYS:01982004303053900
Gouveia, M. A., & de Carvalho, R. G. (1966). Preparation and sobilities of scandium and lanthanide lactates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *28*(3), 913–914. https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80432-3
Graedel, T. E., Allwood, J., Birat Maizieres-les-Metz Matthias Buchert, J.-P., & Hagelűken, C. (2011). What Do We Know About Metal Recycling Rates? *USGS Staff - Published Research*. https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00342.x
Graedel, T. E., Harper, E. M., Nassar, N. T., & Reck, B. K. (2015). On the materials basis of modern society. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *112*(20), 6295–6300. https://doi.org/10.1073/PNAS.1312752110/SUPPL_FILE/ST01.DOCX
Gräfe, M., Power, G., & Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*, *108*(1–2). https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.004
Graham, A. R. (1955). Cerianite CeO2: A new rare-earth oxide mineral. *American Mineralogist*, *40*(7–8), 560–564.
Grohol, M., & Veeh, C. (2023). *Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 Final Report*. https://doi.org/10.2873/725585
Grosse, F., & Mainguy, G. (2010). Is recycling "part of the solution"? The role of recycling in an expanding society and a world of finite resources. *S.A.P.I.E.N.S.*, *3.1*. http://journals.openedition.org.lama.univ-amu.fr/sapiens/906
Gschneidner, K. A. (1990). Physical properties of the rare earth metals. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, *11*(3), 216–224. https://doi.org/10.1007/BF03029283
Gu, J., Huang, Z., Fan, H., Jin, Z., Yan, Z., & Zhang, J. (2013). *Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China*. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.03.003
Gupta, R., Gamare, J., Gupta, S. K., & Kumar, S. S. (2020). Direct dissolution of uranium oxides in deep eutectic solvent: An insight using electrochemical and luminescence study. *Journal of Molecular Structure*, *1215*, 128266. https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2020.128266
Haddaway, N. R., Cooke, S. J., Lesser, P., Macura, B., Nilsson, A. E., Taylor, J. J., & Raito, K. (2019). Evidence of the impacts of metal mining and the effectiveness of mining mitigation measures on social-ecological systems in Arctic and boreal regions: A systematic map protocol. *Environmental Evidence*, *8*(1), 1–11. https://doi.org/10.1186/S13750-019-0152-8/TABLES/4
Hagelüken, C., & Goldmann, D. (2021). Recycling and circular economy-towards a closed loop for metals in emerging clean technologies. *Mineral Economics*, *1*, 3. https://doi.org/10.1007/s13563-022-00319-1
Hammond, K., Mishra, B., Apelian, D., & Blanpain, B. (2013). CR3 Communication: Red Mud - A Resource or a Waste? *JOM*, *65*(3), 340–341. https://doi.org/10.1007/S11837-013-0560-0/METRICS
Hammond, O. S., Bowron, D. T., & Edler, K. J. (2017). The Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution. *Angewandte Chemie - International Edition*, *56*(33), 9782–9785. https://doi.org/10.1002/anie.201702486
Han, K. N. (2020). Characteristics of precipitation of rare earth elements with various precipitants. *Minerals*, *10*(2). https://doi.org/10.3390/MIN10020178
Hanahan, C., McConchie, D., Pohl, J., Creelman, R., Clark, M., & Stocksiek, C. (2004). Chemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Refinery Residues (Red Mud).

Https://Home.Liebertpub.Com/Ees, *21*(2), 125–138. https://doi.org/10.1089/109287504773087309

Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. R. (2021). Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, *121*(3), 1232–1285. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C00385

Hart, R., & Coumans, C. (2014). Evolving standards and expectations for responsible mining. A civil society perspective. In N. Irina & C. Stückelberger (Eds.), *Mining Ethics and sustainability : World Mining Congress 2013* (pp. 41–61).

Hartley, J. M., Ip, C. M., Forrest, G. C. H., Singh, K., Gurman, S. J., Ryder, K. S., Abbott, A. P., & Frisch, G. (2014). EXAFS study into the speciation of metal salts dissolved in ionic liquids and deep eutectic solvents. *Inorganic Chemistry*, *53*(12), 6280–6288. https://doi.org/10.1021/ic500824r

Hatayama, H., & Tahara, K. (2014). *Criticality Assessment of Metals for Japan's Resource Strategy*. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014380

Haynes, W. M. (2014). Section 14 - Geophysics, Astronomy, and Acoustics. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (pp. 2400–2454). https://doi.org/10.1201/b17118-19

Hein, J. R., Koschinsky, A., & Kuhn, T. (2020). Deep-ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials. *Nature Reviews Earth & Environment 2020 1:3*, *1*(3), 158–169. https://doi.org/10.1038/s43017-020-0027-0

Henriques, I., & Böhm, S. (2022). The perils of ecologically unequal exchange: Contesting rare-earth mining in Greenland. *Journal of Cleaner Production*, *349*, 131378. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.131378

Hermassi, M., Granados, M., Valderrama, C., Ayora, C., & Cortina, J. L. (2022). Recovery of rare earth elements from acidic mine waters: An unknown secondary resource. *Science of the Total Environment*, *810*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152258

Hirsch, O., Kvashnina, K. O., Luo, L., Süess, M. J., Glatzel, P., & Koziej, D. (2015). High-energy resolution X-ray absorption and emission spectroscopy reveals insight into unique selectivity of La-based nanoparticles for CO2. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *112*(52), 15803–15808. https://doi.org/10.1073/pnas.1516192113

Horovitz, C. T. (1975). *Scandium : its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology, and technology*. Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12- 355850-3.X5001-1

Hu, Z., Kaindl, G., & Meyer, G. (1997). X-ray absorption near-edge structure at the LI–III thresholds of Pr, Nd, Sm, and Dy compounds with unusual valences. *Journal of Alloys and Compounds*, *246*(1–2), 186–192. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02473-5

Huang, X., Deng, H., Zheng, C., & Cao, G. (2016). Hydrogeochemical signatures and evolution of groundwater impacted by the Bayan Obo tailing pond in northwest China. *Science of The Total Environment*, *543*, 357–372. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.10.150

Huang, Y., He, H., Liang, X., Bao, Z., Tan, W., Ma, L., Zhu, J., Huang, J., & Wang, H. (2021). Characteristics and genesis of ion adsorption type REE deposits in the weathering crusts of metamorphic rocks in Ningdu, Ganzhou, China. *Ore Geology Reviews*, *135*,

104173. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2021.104173
Institute for Rare Earths and Metals. (2019). *Current prices for rare earths (July 2019)*. https://en.institut-seltene-erden.de/aktuelle-preise-von-seltenen-erden/
International Aluminium Institute. (2023, January 26). *Alumina Production*. https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/
International Energy Agency. (2021). *The Role of Critical World Energy Outlook Special Report Minerals in Clean Energy Transitions*. https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions
IPCC. (2023). *Summary for Policymakers. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]*. https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.001
Iyad, N., S.Ahmad, M., Alkhatib, S. G., & Hjouj, M. (2023). Gadolinium contrast agents-challenges and opportunities of a multidisciplinary approach: Literature review. *European Journal of Radiology Open*, *11*, 100503. https://doi.org/10.1016/J.EJRO.2023.100503
Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., & Persson, K. A. (2013). Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, *1*(1), 11002. https://doi.org/10.1063/1.4812323/119685
Jani, A., Sohier, T., & Morineau, D. (2020). Phase behavior of aqueous solutions of ethaline deep eutectic solvent. *Journal of Molecular Liquids*, *304*, 112701. https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.112701
Janoš, P., Ederer, J., Pilařová, V., Henych, J., Tolasz, J., Milde, D., & Opletal, T. (2016). Chemical mechanical glass polishing with cerium oxide: Effect of selected physico-chemical characteristics on polishing efficiency. *Wear*, *362–363*, 114–120. https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2016.05.020
Jha, A. R. (2014). *Rare Earth Materials Properties and Applications*. CRC Press.
Joly, Y. (2001). X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Physical Review B*, *63*(12), 125120. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120
Jones, B. E. H., Haynes, R. J., & Phillips, I. R. (2012). Cation and anion leaching and growth of Acacia saligna in bauxite residue sand amended with residue mud, poultry manure and phosphogypsum. *Environmental Science and Pollution Research*, *19*(3). https://doi.org/10.1007/s11356-011-0630-1
Jowitt, S. M., Medlin, C. C., & Cas, R. A. F. (2017). The rare earth element (REE) mineralisation potential of highly fractionated rhyolites: A potential low-grade, bulk tonnage source of critical metals. *Ore Geology Reviews*, *86*, 548–562. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2017.02.027
Jowitt, S. M., Mudd, G. M., & Thompson, J. F. H. (2020). Future availability of non-renewable metal resources and the influence of environmental, social, and governance conflicts on metal production. *Communications Earth and Environment*, *1*(1). https://doi.org/10.1038/S43247-020-0011-0
Jung, H., Kittelson, D. B., & Zachariah, M. R. (2005). The influence of a cerium additive on ultrafine diesel particle emissions and kinetics of oxidation. *Combustion and Flame*, *142*(3), 276–288. https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2004.11.015
Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., & Lee, J. Y. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner*

Production, *267*, 122048. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122048
Keeling, A., & Sandlos, J. (2018). Ghost Towns and Zombie Mines: The Historical Dimensions ofMine Abandonment, Reclamation,and Redevelopment in theCanadian North. In S. Bocking & B. Martin (Eds.), *Ice Blink : navigating northern environmental history* (pp. 377–420). University of Calgary Press. https://doi.org/10.2307/J.CTV6CFRKX.13
Kelly, S. D., Hesterberg, D., & Ravel, B. (2008). Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy. *Methods of Soil Analysis, Part 5: Mineralogical Methods*, *5*, 387–463. https://doi.org/10.2136/SSSABOOKSER5.5.C14
Khairul, M. A., Zanganeh, J., & Moghtaderi, B. (2019). The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. *Resources, Conservation and Recycling*, *141*, 483–498. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.006
Khaitan, S., Dzombak, D. A., & Lowry, G. V. (2009). Neutralization of Bauxite Residue with Acidic Fly Ash. *Environmental Engineering Science*, *26*(2). https://doi.org/10.1089/ees.2007.0232
Khaitan, S., Dzombak, D. A., Swallow, P., Schmidt, K., Fu, J., & Lowry, G. V. (2010). Field Evaluation of Bauxite Residue Neutralization by Carbon Dioxide, Vegetation, and Organic Amendments. *Journal of Environmental Engineering*, *136*(10). https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000230
Kiskira, K., Lymperopoulou, T., Lourentzatos, I., Tsakanika, L. A., Pavlopoulos, C., Papadopoulou, K., Ochsenkühn, K. M., Tsopelas, F., Chatzitheodoridis, E., Lyberatos, G., & Ochsenkühn-Petropoulou, M. (2023). Bioleaching of Scandium from Bauxite Residue using Fungus Aspergillus Niger. *Waste and Biomass Valorization*, *14*(10), 3377–3390. https://doi.org/10.1007/S12649-023-02116-5/TABLES/3
Kivinen, S. (2017). Sustainable Post-Mining Land Use: Are Closed Metal Mines Abandoned or Re-Used Space? *Sustainability 2017, Vol. 9, Page 1705*, *9*(10), 1705. https://doi.org/10.3390/SU9101705
Klauber, C., Gräfe, M., & Power, G. (2011). Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, *108*(1–2). https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.007
Kloprogge, J. T., Ruan, H. D., & Frost, R. L. (2002). Thermal decomposition of bauxite minerals: Infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. *Journal of Materials Science*, *37*(6), 1121–1129. https://doi.org/10.1023/A:1014303119055/METRICS
Koltun, P., & Tharumarajah, A. (2014). Life Cycle Impact of Rare Earth Elements. *ISRN Metallurgy*, *2014*, 1–10. https://doi.org/10.1155/2014/907536
Komesu, A., Martins Martinez, P. F., Lunelli, B. H., Oliveira, J., Wolf MacIel, M. R., & MacIel Filho, R. (2017). Study of lactic acid thermal behavior using thermoanalytical techniques. *Journal of Chemistry*, *2017*. https://doi.org/10.1155/2017/4149592
Kong, X., Guo, Y., Xue, S., Hartley, W., Wu, C., Ye, Y., & Cheng, Q. (2017a). Natural evolution of alkaline characteristics in bauxite residue. *Journal of Cleaner Production*, *143*, 224–230. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.12.125
Kong, X., Li, M., Xue, S., Hartley, W., Chen, C., Wu, C., Li, X., & Li, Y. (2017b). Acid transformation of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, *324*(Pt B), 382–390. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.10.073
Krachler, M., Mohl, C., Emons, H., & Shotyk, W. (2002). Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *17*(8), 844–851.

https://doi.org/10.1039/B200780K
Kumar, N., Kumar, S., & Soren, S. (2019). Performance analysis of beneficiation of coal tailings by froth flotation. *AIP Conference Proceedings*, *2091*(1). https://doi.org/10.1063/1.5096500
Lallemand, C. (2023). *Dissolution des terres rares de résidus de bauxite latéritique par dissolution assistée par ligand* [Aix-Marseille Université (ED 251)]. https://www.theses.fr/s365315
Lallemand, C., Ambrosi, J. P., Borschneck, D., Angeletti, B., Chaurand, P., Campos, A., Desmau, M., Fehlauer, T., Auffan, M., Labille, J., Roche, N., Poizat, L., Collin, B., Rose, J., & Levard, C. (2022). Potential of Ligand-Promoted Dissolution at Mild pH for the Selective Recovery of Rare Earth Elements in Bauxite Residues. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *10*(21), 6942–6951. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c08081
Landa-Castro, M., Aldana-González, J., Montes de Oca-Yemha, M. G., Romero-Romo, M., Arce-Estrada, E. M., & Palomar-Pardavé, M. (2020). Ni–Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline). *Journal of Alloys and Compounds*, *830*, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154650
Landrot Gautier. (2018). FASTOSH: a software to process XAFS data for geochemical & environmental applications. In Goldschmidt (Ed.), *Goldschmidt Abstracts* (p. 1402).
Laptash, N., & Maslennikova, I. (2016). Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *112*(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/112/1/012024
Larsson, K., & Binnemans, K. (2015). Metal Recovery from Nickel Metal Hydride Batteries Using Cyanex 923 in Tricaprylylmethylammonium Nitrate from Chloride Aqueous Media. *Journal of Sustainable Metallurgy*, *1*(2), 161–167. https://doi.org/10.1007/S40831-015-0017-5/FIGURES/5
Le Natur, F. (2014). Complexes homo- et hétéro- hexanucléaires de terres rares : Ordre local, assemblage modulaire et propriétés de luminescence associées [Rennes, INSA]. In *http://www.theses.fr*. http://www.theses.fr/2014ISAR0016
Lefebvre-Drouet, E., & Rousseau, M. F. (1995). Dissolution de differents oxyhydroxydes de fer par voie chimique et par voie biologique: Importance des bacteries reductrices. *Soil Biology and Biochemistry*, *27*(8), 1041–1050. https://doi.org/10.1016/0038-0717(95)00012-4
Lefebvre, G. (2022, July 4). *Le marché des terres rares en 2022: filières d'approvisionnement en aimants permanents* . MineralInfo, BRGM. https://www.mineralinfo.fr/fr/ecomine/marche-des-terres-rares-2022-filieres-dapprovisionnement-aimants-permanents
Li, M. Y. H., Zhou, M. F., & Williams-Jones, A. E. (2019). The Genesis of Regolith-Hosted Heavy Rare Earth Element Deposits: Insights from the World-Class Zudong Deposit in Jiangxi Province, South China. *Economic Geology*, *114*(3), 541–568. https://doi.org/10.5382/ECONGEO.4642
Li, Z., Din, J., Xu, J., Liao, C., Yin, F., Lü, T., Cheng, L., & Li, J. (2013). *Discovery of the REE minerals in the Wulong-Nanchuan bauxite deposits, Chongqing, China: Insights on conditions of formation and processes*. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.016
Liliou, A. M., Saru, M. L., Veksha, A., Lisak, G., & Giannis, A. (2021). Selective leaching of scandium and yttrium from red mud induced by hydrothermal treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *96*(9), 2620–2629. https://doi.org/10.1002/JCTB.6805

Liu, C., Yan, Q., Zhang, X., Lei, L., & Xiao, C. (2020). Efficient recovery of end-of-life ndfeb permanent magnets by selective leaching with deep eutectic solvents. *Environmental Science and Technology*, *54*(16), 10370–10379. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03278

Liu, S., Ma, R., Jiang, R., & Luo, F. (2008). Synthesis and Structure of Hydrated Yttrium Carbonate, Y2(Co3)33·2.79H2O. *Https://Doi.Org/10.1080/00945710009351762*, *30*(2), 271–279. https://doi.org/10.1080/00945710009351762

Liu, W., Yang, J., & Xiao, B. (2009). *Review on treatment and utilization of bauxite residues in China*. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.08.005

Liu, Xuefei, Wang, Q., Zhang, Q., Zhang, Y., & Li, Y. (2016). Genesis of REE minerals in the karstic bauxite in western Guangxi, China, and its constraints on the deposit formation conditions. *Ore Geology Reviews*, *75*, 100–115. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2015.12.015

Liu, Xuewu, & Byrne, R. H. (1997). Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(8), 1625–1633. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00037-9

Liu, Y., & Naidu, R. (2014). Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*, *34*(12), 2662–2673. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.003

Liu, Z., & Li, H. (2015). Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review. *Hydrometallurgy*, *155*, 29–43. https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2015.03.018

Liu, Z. R., & Zhang, R. F. (2018). AACSD: An atomistic analyzer for crystal structure and defects. *Computer Physics Communications*, *222*, 229–239. https://doi.org/10.1016/J.CPC.2017.07.026

LKAB. (2023, January 12). *Europe's largest deposit of rare earth metals is located in the Kiruna area*. https://lkab.com/en/press/europes-largest-deposit-of-rare-earth-metals-is-located-in-the-kiruna-area/

Loibl, A., & Tercero Espinoza, L. A. (2021). Current challenges in copper recycling: aligning insights from material flow analysis with technological research developments and industry issues in Europe and North America. *Resources, Conservation and Recycling*, *169*, 105462. https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2021.105462

Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., & Davenport, W. (2015). Rare Earths in Rechargeable Batteries (Chapter 10). In *Rare Earths : Science, Technology, Production and Use* (pp. 167–180). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62735-3.00010-3

Luo, X., Zhang, Y., Zhou, H., He, K., Luo, C., Liu, Z., & Tang, X. (2022). Review on the Development and Utilization of Ionic Rare Earth Ore. *Minerals 2022, Vol. 12, Page 554*, *12*(5), 554. https://doi.org/10.3390/MIN12050554

Ma, C., Laaksonen, A., Liu, C., Lu, X., & Ji, X. (2018). The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents. *Chemical Society Reviews*, *47*(23), 8685–8720. https://doi.org/10.1039/C8CS00325D

Ma, C. Y., Gao, X., Peng, X. P., Gao, Y. F., Liu, J., Wen, J. L., & Yuan, T. Q. (2021). Microwave-assisted deep eutectic solvents (DES) pretreatment of control and transgenic poplars for boosting the lignin valorization and cellulose bioconversion. *Industrial Crops and Products*, *164*, 113415. https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2021.113415

Ma, Y., Preveniou, A., Kladis, A., & Pettersen, J. B. (2022). Circular economy and life cycle assessment of alumina production: Simulation-based comparison of Pedersen and Bayer processes. *Journal of Cleaner Production*, *366*.

https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.132807
Machacek, E., & Kalvig, P. (2017). *EURARE European REE market survey. Roadmap for the REE material supply autonomy in Europe*. http://www.eurare.org/publications.html
Macías-Pérez, L. A., Levard, C., Barakat, M., Angeletti, B., Borschneck, D., Poizat, L., Achouak, W., & Auffan, M. (2022). Contrasted microbial community colonization of a bauxite residue deposit marked by a complex geochemical context. *Journal of Hazardous Materials*, *424*. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127470
Madruga, M. J., Prudencio, M. I., Alberto, J., Corisco, G., Mihalik, J., Marques, R., Santos, M., Reis, M., Paiva, I., & Dias, M. I. (2019). *Distribution of Natural Radionuclides, Rare Earth Elements, Metals and Metalloids in a Phosphogypsum Stockpile*. https://doi.org/10.35248/2252-5211.19.9.363
Manasi, I., Schweins, R., Ma, K., & Edler, K. J. (2023). Nanostructure in Amphiphile-Based Deep Eutectic Solvents. *Langmuir*, *39*(47), 16776–16784. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.3C02105/ASSET/IMAGES/LARGE/LA3C02105_0007.JPEG
Marais, L., McKenzie, F. H., Deacon, L., Nel, E., Rooyen, D. van, & Cloete, J. (2018). The changing nature of mining towns: Reflections from Australia, Canada and South Africa. *Land Use Policy*, *76*, 779–788. https://doi.org/10.1016/J.LANDUSEPOL.2018.03.006
Martell, A. E., & Smith, R. M. (1977). *Critical Stability Constants : Other Organic Ligands* (Vol. 3). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1568-2
Martins, M. A. R., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2019). Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, *48*(7), 962–982. https://doi.org/10.1007/s10953-018-0793-1
Masui, T., Takeuchi, N., Nakado, H., & Imanaka, N. (2015). Novel environment-friendly green pigments based on rare earth cuprate. *Dyes and Pigments*, *113*, 336–340. https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2014.09.007
Maus, V., Giljum, S., da Silva, D. M., Gutschlhofer, J., da Rosa, R. P., Luckeneder, S., Gass, S. L. B., Lieber, M., & McCallum, I. (2022). An update on global mining land use. *Scientific Data 2022 9:1*, *9*(1), 1–11. https://doi.org/10.1038/s41597-022-01547-4
McNulty, T., Hazen, N., & Park, S. (2022). Processing the ores of rare-earth elements. *MRS Bulletin*, *47*(3), 258–266. https://doi.org/10.1557/S43577-022-00288-4/FIGURES/3
Menegaki, M., & Kaliampakos, D. (2014). Dealing with NIMBYism in Mining Operations. *Mine Planning and Equipment Selection*, 1437–1446. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02678-7_138
Meng, Xiangqian, Ballerat-Busserolles, K., Husson, P., & Andanson, J. M. (2016). Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent. *New Journal of Chemistry*, *40*(5), 4492–4499. https://doi.org/10.1039/c5nj02677f
Meng, Xiaoyu, Zhao, H., Zhao, Y., Shen, L., Gu, G., & Qiu, G. (2023). Effective recovery of rare earth from (bio)leaching solution through precipitation of rare earth-citrate complex. *Water Research*, *233*, 119752. https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2023.119752
Menzies, N. W., & Kopittke, P. M. (2021). Seawater neutralization and gypsum amelioration of bauxite refining residue to produce a plant growth medium. *Science of the Total Environment*, *763*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143046
Meyer, F. M. (2004). Availability of bauxite reserves. *Natural Resources Research*, *13*(3), 161–172. https://doi.org/10.1023/B:NARR.0000046918.50121.2E/METRICS
Michalowicz, A., Moscovici, J., Muller Bouvet, D., & Provost, K. (2009). MAX: Multiplatform

Applications for XAFS. *Journal of Physics: Conference Series*, *190*(1), 012034. https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012034

Miller, W. P., Zelazny, L. W., & Martens, D. C. (1986). Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids. *Geoderma*, *37*(1), 1–13. https://doi.org/10.1016/0016-7061(86)90039-X

Mioduski, T., Gumiński, C., & Zeng, D. (2008). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 1. Scandium Group (Sc, Y, La). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *37*(4), 1765–1853. https://doi.org/10.1063/1.2956740

Mioduski, T., Gumiński, C., & Zeng, D. (2009a). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 2. Light Lanthanides (Ce–Eu). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *38*(2), 441–562. https://doi.org/10.1063/1.3112775

Mioduski, T., Gumiński, C., & Zeng, D. (2009b). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 3. Heavy Lanthanides (Gd–Lu). *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *38*(4), 925–1011. https://doi.org/10.1063/1.3212962

Mnculwane, H. T. (2022). Rare Earth Elements Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Alkaline Fusion Preparation. *Analytica*, *3*(1), 135–143. https://doi.org/10.3390/ANALYTICA3010010

Mohen, J.-P. (1990). *Metallurgie prehistorique* (Elsevier-masson).

Mondillo, N., Balassone, G., Boni, M., Chelle-Michou, C., Cretella, S., Mormone, A., Putzolu, F., Santoro, L., Scognamiglio, G., & Tarallo, M. (2019). Rare Earth Elements (REE) in Al- and Fe-(Oxy)-Hydroxides in Bauxites of Provence and Languedoc (Southern France): Implications for the Potential Recovery of REEs as By-Products of Bauxite Mining. *Minerals 2019, Vol. 9, Page 504*, *9*(9), 504. https://doi.org/10.3390/MIN9090504

Moniruzzaman, M., Kobayashi, T., & Sasaki, T. (2020). Solubility and solid phase of trivalent lanthanide hydroxides and oxides. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, *20*(0), 32–42. https://doi.org/10.14494/JNRS.20.32

Morais, E. S., Mendonça, P. V., Coelho, J. F. J., Freire, M. G., Freire, C. S. R., Coutinho, J. A. P., & Silvestre, A. J. D. (2018). Deep Eutectic Solvent Aqueous Solutions as Efficient Media for the Solubilization of Hardwood Xylans. *ChemSusChem*, *11*(4), 753–762. https://doi.org/10.1002/CSSC.201702007

Mordberg, L. E., Stanley, C. J., & Germann, K. (2001). Mineralogy and geochemistry of trace elements in bauxites: the Devonian Schugorsk deposit, Russia. *Mineralogical Magazine*, *65*(1). https://doi.org/10.1180/002646101550145

Mori, Y., & Kobayashi, S. (2012). Organic Synthesis. In D. A. Atwood (Ed.), *The Rare earth elements, Fundamentals and Applications* (pp. 437–457).

Moufawad, T., & Gomes, M. C. (2021). Solvants eutectiques profonds - Vers des procédés plus durables Solvants eutectiques profonds Vers des procédés plus durables. *Techniques de l'Ingénieur*, *33*(0).

Muñoz, M. (2021). Cours sur la spectroscopie d'absorption des rayons X . In *Foration ASTER'X*.

Nagasawa, M., Sekizawa, O., Nitta, K., Kashiwabara, T., & Takahashi, Y. (2023). Development of High-Energy μ-X-ray Fluorescence and X-ray Absorption Fine Structure for the Distribution and Speciation of Rare Earth Elements in Natural Samples. *Minerals 2023, Vol. 13, Page 746*, *13*(6), 746. https://doi.org/10.3390/MIN13060746

Narayanan, R. P., Ma, L. C., Kazantzis, N. K., & Emmert, M. H. (2018). Cost Analysis as a Tool for the Development of Sc Recovery Processes from Bauxite Residue (Red Mud). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *6*(4), 5333–5341. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B00107/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2018-001072_0007.JPEG

Negrão, L. B. A., & Costa, M. L. da. (2021). Mineralogy and geochemistry of a bauxite-bearing lateritic profile supporting the identification of its parent rocks in the domain of the huge Carajás iron deposits, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, *108*, 103164. https://doi.org/10.1016/J.JSAMES.2021.103164

Newville, M. (2013). Larch: An Analysis Package for XAFS and Related Spectroscopies. *Journal of Physics: Conference Series*, *430*(1), 012007. https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012007

Ni, Y., & Hughes, J. M. (1993). The atomic arrangement of bastnasite-(Ce), Ce(C03)F, and structural elements of synchysite-(Ce), rontgenite-(Ce), and parisite-(Ce). *American Mineralogist*, *78*, 415–418.

Nishihata, Y., Kamishima, O., Kubozono, Y., Maeda, H., & Emura, S. (1998). XAFS in the high-energy region. *Journal of Synchrotron Radiation*, *5*(Pt 3), 1007–1009. https://doi.org/10.1107/S0909049597016749

Norgate, T., & Jahanshahi, S. (2010). Low grade ores – Smelt, leach or concentrate? *Minerals Engineering*, *23*(2), 65–73. https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2009.10.002

Northey, S. A., Mudd, G. M., Saarivuori, E., Wessman-Jääskeläinen, H., & Haque, N. (2016). Water footprinting and mining: Where are the limitations and opportunities? *Journal of Cleaner Production*, *135*, 1098–1116. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.07.024

Novethic. (2023, January 17). *La France, porte-voix d'un moratoire contre l'exploitation des fonds marins dans les eaux internationales*. https://www.novethic.fr/actualite/environnement/biodiversite/isr-rse/la-france-porte-voix-d-un-moratoire-contre-l-exploitation-des-fonds-marins-dans-les-eaux-internationales-151298.html

O'Kennedy, S. J., Van Zijl, L. D., Van Rooyen, C., Bertossi, L., Shekede, T. B., Joos-Vandewalle, J., Smith, S., & Turton, A. (2021). Coordination and Precipitation of Calcium Oxalate: Computation to Kinetics. *Crystal Growth and Design*, *21*(2), 1249–1258. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01536

Ochsenkiihn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., Ochsenkiihn ', K. M., & Parissakis, G. (1996). Recovery of lanthanides and yttrium from red mud leaching by selective. *Analytica Chimica Acta*, *319*, 249–254.

Ochsenkühn-Petropoulou, M. T., Hatzilyberis, K. S., Mendrinos, L. N., & Salmas, C. E. (2002). Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *41*(23), 5794–5801. https://doi.org/10.1021/IE011047B

OECD. (2019). *Global Material Resources Outlook to 2060 Economic drivers and environmental consequences*.

Omodara, L., Pitkäaho, S., Turpeinen, E. M., Saavalainen, P., Oravisjärvi, K., & Keiski, R. L. (2019). Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *Journal of Cleaner Production*, *236*, 117573. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.07.048

Orris, G. J. (1985). Bedded/stratiform barite deposits: geologic and grade-tonnage data including a partial bibliography. *United States Department of the Interior Geological*

Survey.
Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *2*(5), 1063–1071. https://doi.org/10.1021/SC500096J/ASSET/IMAGES/MEDIUM/SC-2014-00096J_0010.GIF
Paiva, A., Matias, A. A., & Duarte, A. R. C. (2018). How do we drive deep eutectic systems towards an industrial reality? *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *11*, 81–85. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.05.010
Pan, D., Li, L., Tian, X., Wu, Y., Cheng, N., & Yu, H. (2019). A review on lead slag generation, characteristics, and utilization. *Resources, Conservation and Recycling*, *146*, 140–155. https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2019.03.036
Panda, S., Costa, R. B., Shah, S. S., Mishra, S., Bevilaqua, D., & Akcil, A. (2021). Biotechnological trends and market impact on the recovery of rare earth elements from bauxite residue (red mud) – A review. *Resources, Conservation and Recycling*, *171*, 105645. https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2021.105645
Paradis, S. (2015). Indium, germanium and gallium in volcanic- and sediment-hosted base-metal sulphide deposits. In British Columbia Geological Survey paper (Ed.), *Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings,* (pp. 23–29). British Columbia Ministry of Energy and Mines. https://www.researchgate.net/publication/287647555_Indium_germanium_and_gallium_in_volcanic-_and_sediment-hosted_base-metal_sulphide_deposits
Paramguru, R. K., Rath, P. C., & Misra, V. N. (2004). TRENDS IN RED MUD UTILIZATION – A REVIEW. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, *26*(1), 1–29. https://doi.org/10.1080/08827500490477603
Park, J., Kim, E., Suh, I. K., & Lee, J. (2021). A Short Review of the Effect of Iron Ore Selection on Mineral Phases of Iron Ore Sinter. *Minerals 2022, Vol. 12, Page 35*, *12*(1), 35. https://doi.org/10.3390/MIN12010035
Pateli, I. M., Abbott, A. P., Binnemans, K., & Rodriguez Rodriguez, N. (2020a). Recovery of yttrium and europium from spent fluorescent lamps using pure levulinic acid and the deep eutectic solvent levulinic acid-choline chloride. *RSC Advances*, *10*(48), 28879–28890. https://doi.org/10.1039/d0ra05508e
Pateli, I. M., Abbott, A. P., Jenkin, G. R. T., & Hartley, J. M. (2020b). Electrochemical oxidation as alternative for dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, *22*(23), 8360–8368. https://doi.org/10.1039/d0gc03491f
Pateli, I. M., Thompson, D., Alabdullah, S. S. M., Abbott, A. P., Jenkin, G. R. T., & Hartley, J. M. (2020c). The effect of pH and hydrogen bond donor on the dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, *22*(16), 5476–5486. https://doi.org/10.1039/d0gc02023k
Pavel, C. C., Lacal-Arántegui, R., Marmier, A., Schüler, D., Tzimas, E., Buchert, M., Jenseit, W., & Blagoeva, D. (2017a). Substitution strategies for reducing the use of rare earths in wind turbines. *Resources Policy*, *52*, 349–357. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.04.010
Pavel, C. C., Marmier, A., Tzimas, E., Schleicher, T., Schüler, D., Buchert, M., & Blagoeva, D. (2016). Critical raw materials in lighting applications: Substitution opportunities and implication on their demand. *Physica Status Solidi (A)*, *213*(11), 2937–2946. https://doi.org/10.1002/PSSA.201600594
Pavel, C. C., Thiel, C., Degreif, S., Blagoeva, D., Buchert, M., Schüler, D., & Tzimas, E. (2017b). Role of substitution in mitigating the supply pressure of rare earths in electric road

transport applications. *Sustainable Materials and Technologies*, *12*, 62–72. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.01.003

Peiravi, M., Dehghani, F., Ackah, L., Baharlouei, A., Godbold, J., Liu, J., Mohanty, M., & Ghosh, T. (2021). A Review of Rare-Earth Elements Extraction with Emphasis on Non-conventional Sources: Coal and Coal Byproducts, Iron Ore Tailings, Apatite, and Phosphate Byproducts. In *Mining, Metallurgy and Exploration* (Vol. 38, Issue 1). https://doi.org/10.1007/s42461-020-00307-5

Pérez-López, R., Nieto, J. M., López-Coto, I., Aguado, J. L., Bolívar, J. P., & Santisteban, M. (2010). Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): From phosphate rock ore to the environment. *Applied Geochemistry*, *25*(5), 705–715. https://www.academia.edu/28804215/Dynamics_of_contaminants_in_phosphogypsum_of_the_fertilizer_industry_of_Huelva_SW_Spain_From_phosphate_rock_ore_to_the_environment

Peryea, F. J., & Kittrick, J. A. (1988). Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite, and diaspore at standard state conditions. *Clays & Clay Minerals*, *36*(5), 391–396. https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360502/METRICS

Philippe Mioche. (1995). *L'alumine à Gardanne de 1893 à nos jours : Une traversée industrielle en Provence* (Presses universitaires de Grenoble (ed.)).

Piga, L., Pochetti, F., & Stoppa, L. (1993). Recovering metals from red mud generated during alumina production. *JOM*, *45*(11), 54–59. https://doi.org/10.1007/BF03222490/METRICS

Pingitore, N., Clague, J., & Gorski, D. (2014). Round Top Mountain rhyolite (Texas, USA), a massive, unique Y-bearing-fluorite-hosted heavy rare earth element (HREE) deposit. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, *32*(1). https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60037-5

Pinna, M., Signorelli, A., Binda, G., Dossi, C., Rampazzi, L., Spanu, D., & Recchia, S. (2022). How to Clean and Safely Remove HF from Acid Digestion Solutions for Ultra-Trace Analysis: A Microwave-Assisted Vessel-Inside-Vessel Protocol. *Methods and Protocols 2022, Vol. 5, Page 30*, *5*(2), 30. https://doi.org/10.3390/MPS5020030

Platt, A. W. G. (2012). Group Trends. In D. A. Atwood (Ed.), *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications* (pp. 21–25).

Powell, J. E., & Farrell, J. L. (1962). *SOME OBSERVATIONS REGARDING RARE-EARTH LACTATES*. https://doi.org/10.2172/4749791

Power, G., Gräfe, M., & Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, *108*(1–2), 33–45. https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2011.02.006

Prior, T., Giurco, D., Mudd, G., Mason, L., & Behrisch, J. (2012). Resource depletion, peak minerals and the implications for sustainable resource management. *Global Environmental Change*, *22*(3), 577–587. https://doi.org/10.1016/J.GLOENVCHA.2011.08.009

Proux, O., Lahera, E., Net, W. Del, Kieffer, I., Rovezzi, M., Testemale, D., Irar, M., Thomas, S., Aguilar-Tapia, A., Bazarkina, E. F., Prat, A., Tella, M., Auffan, M., Rose, J., & Hazemann, J.-L. (2017). High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-Ray Absorption Spectroscopy: A Powerful New Structural Tool in Environmental Biogeochemistry Sciences. *Journal of Environmental Quality*, *46*(6), 1146–1157. https://doi.org/10.2134/JEQ2017.01.0023

Qin, H., Hu, X., Wang, J., Cheng, H., Chen, L., & Qi, Z. (2020). Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. *Green Energy and Environment*,

5(1), 8–21. https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.03.002
Qu, Y., Li, H., Tian, W., Wang, X., Wang, X., Jia, X., Shi, B., Song, G., & Tang, Y. (2015). Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi. *Minerals Engineering*, *81*, 1–4. https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2015.07.022
Qu, Y., & Lian, B. (2013). Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using Penicillium tricolor RM-10. *Bioresource Technology*, *136*, 16–23. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.070
Raabe, D., Ponge, D., Uggowitzer, P. J., Roscher, M., Paolantonio, M., Liu, C., Antrekowitsch, H., Kozeschnik, E., Seidmann, D., Gault, B., De Geuser, F., Deschamps, A., Hutchinson, C., Liu, C., Li, Z., Prangnell, P., Robson, J., Shanthraj, P., Vakili, S., … Pogatscher, S. (2022). Making sustainable aluminum by recycling scrap: The science of "dirty" alloys. *Progress in Materials Science*, *128*, 100947. https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2022.100947
Radomirovic, T., Smith, P., Southam, D., Tashi, S., & Jones, F. (2013). Crystallization of sodalite particles under Bayer-type conditions. *Hydrometallurgy*, *137*, 84–91. https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2013.05.006
Radusinović, S., & Papadopoulos, A. (2021). The potential for REE and associated critical metals in karstic bauxites and bauxite residue of Montenegro. *Minerals*, *11*(9). https://doi.org/10.3390/min11090975
Raghuwanshi, V. S., Ochmann, M., Hoell, A., Polzer, F., & Rademann, K. (2014). Deep eutectic solvents for the self-assembly of gold nanoparticles: A SAXS, UV-Vis, and TEM investigation. *Langmuir*, *30*(21), 6038–6046. https://doi.org/10.1021/LA500979P/SUPPL_FILE/LA500979P_SI_001.PDF
Ramprasad, C., Gwenzi, W., Chaukura, N., Izyan, N., Azelee, W., Rajapaksha, A. U., Naushad, M., & Rangabhashiyam, S. (2022). Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste. *Chemical Engineering Journal*, *442*, 1385–8947. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135992
Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Urn:Issn:0909-0495*, *12*(4), 537–541. https://doi.org/10.1107/S0909049505012719
Rayzman, V. L. (1998). Red mud revisited - Special paper on scandium potential. *Aluminium Today*, *10*(5), 64–68. https://www.proquest.com/openview/40883cf8bf5b1dae72ffc50c5a8ec9a7/1?pq-origsite=gscholar&cbl=1056345
Reinhardt, N., Proenza, J. A., Villanova-De-benavent, C., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Torró, L., Salas, R., & Dziggel, A. (2018). Geochemistry and mineralogy of rare earth elements (REE) in bauxitic ores of the catalan coastal range, NE Spain. *Minerals*, *8*(12). https://doi.org/10.3390/min8120562
Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Foreman, M. R. S., Ekberg, C., & Binnemans, K. (2017). Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: A new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Advances*, *7*(51), 32100–32113. https://doi.org/10.1039/c7ra06540j
Rivera, R. M., Ounoughene, G., Malfliet, A., Vind, J., Panias, D., Vassiliadou, V., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2019). A Study of the Occurrence of Selected Rare-Earth Elements in Neutralized–Leached Bauxite Residue and Comparison with Untreated Bauxite Residue. *Journal of Sustainable Metallurgy 2019 5:1*, *5*(1), 57–68. https://doi.org/10.1007/S40831-018-0206-0
Rivera, V. A. G., Ferri, F. A., Jr., E. M., Rivera, V. A. G., Ferri, F. A., & Jr., E. M. (2012). Localized

Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. *Plasmonics - Principles and Applications*. https://doi.org/10.5772/50753

Rodriguez Rodriguez, N., Machiels, L., Onghena, B., Spooren, J., & Binnemans, K. (2020). Selective recovery of zinc from goethite residue in the zinc industry using deep-eutectic solvents. *RSC Advances*, *10*(12), 7328–7335. https://doi.org/10.1039/d0ra00277a

Rodriguez Rodriguez, N., Van Den Bruinhorst, A., Kollau, L. J. B. M., Kroon, M. C., & Binnemans, K. (2019). Degradation of Deep-Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Carboxylic Acids. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *7*(13), 11521–11528. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01378

Roldán-Ruiz, M. J., Jiménez-Riobóo, R. J., Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., & del Monte, F. (2019). Brillouin and NMR spectroscopic studies of aqueous dilutions of malicine: Determining the dilution range for transition from a "water-in-DES" system to a "DES-in-water" one. *Journal of Molecular Liquids*, *284*, 175–181. https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.03.133

Routhier, P. (1999). *VOYAGE AU MONDE DU METAL. Inventions et aventures* (Belin).

Rozani, A. S. (2022). *CHILD LABOUR IN MINING IN INDIA AND THE DRC: TWO CASE STUDIES* [Faculty of Economics and Management Sciences at Stellenbosch University]. https://scholar.sun.ac.za

Rozelle, P. L., Khadilkar, A. B., Pulati, N., Soundarrajan, N., Klima, M. S., Mosser, M. M., Miller, C. E., & Pisupati, S. V. (2016). A Study on Removal of Rare Earth Elements from U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange. *Metallurgical and Materials Transactions E*, *3*(1), 6–17. https://doi.org/10.1007/s40553-015-0064-7

Runge, J. M. (2018). A Brief History of Aluminum and Its Alloys (Chapter 1). In *The Metallurgy of Anodizing Aluminum: Connecting science to practice* (pp. 1–63). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4_1

Ruzik, L., & Dyoniziak, A. (2022). Natural Deep Eutectic Solvents as a Key Metal Extractant for Fractionation in Speciation Analysis. *Molecules 2022, Vol. 27, Page 1063*, *27*(3), 1063. https://doi.org/10.3390/MOLECULES27031063

Saadaoui, E., Ghazel, N., Ben Romdhane, C., & Massoudi, N. (2017). Phosphogypsum: potential uses and problems – a review. *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/00207233.2017.1330582*, *74*(4), 558–567. https://doi.org/10.1080/00207233.2017.1330582

Salas, M. L., Quezada, S., Basagoitia, A., Fernandez, T., Herrera, R., Parra, M., Muñoz, D. M., Weigl, M., & Radon, K. (2015). Working Conditions, Workplace Violence, and Psychological Distress in Andean Miners: A Cross-sectional Study Across Three Countries. *Annals of Global Health*, *81*(4), 465–474. https://doi.org/10.1016/J.AOGH.2015.06.002

Santini, T. C., & Fey, M. V. (2013). Spontaneous vegetation encroachment upon bauxite residue (red mud) as an indicator and facilitator of in situ remediation processes. *Environmental Science and Technology*, *47*(21). https://doi.org/10.1021/es402924g

Santini, T. C., & Fey, M. V. (2018). From tailings to soil: long-term effects of amendments on progress and trajectory of soil formation and in situ remediation in bauxite residue. *Journal of Soils and Sediments*, *18*(5), 1935–1949. https://doi.org/10.1007/S11368-017-1867-1/METRICS

Saranya, S., & Prema Rani, M. (2021). Sol gel synthesis of Niobium influence on Hydroxyapatite: A view of invitro, structural, morphological and studies for Biomedical Applications. *Materials Today: Proceedings*, *46*, 1441–1450. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.03.018

Schaeffer, N., Conceica¸õ, J. H. F., Martins, M. A. R., Neves, M. C., Pérez-Sánchez, G., Gomes, J. R. B., Papaiconomou, N., & Coutinho, J. A. P. (2020). Non-ionic hydrophobic eutectics-versatile solvents for tailored metal separation and valorisation. *Green Chemistry*, *22*(9), 2810–2820. https://doi.org/10.1039/d0gc00793e

Schaeffer, N., Martins, M. A. R., Neves, C. M. S. S., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2018). Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals. *Chemical Communications*, *54*(58), 8104–8107. https://doi.org/10.1039/c8cc04152k

Schäfer, P., & Schmidt, M. (2021). Model-based analysis of the limits of recycling for its contribution to climate change mitigation. *Sustainability Management Forum | NachhaltigkeitsManagementForum*, *29*(2), 65–75. https://doi.org/10.1007/S00550-021-00515-7

Scheidel, A., Del Bene, D., Liu, J., Navas, G., Mingorría, S., Demaria, F., Avila, S., Roy, B., Ertör, I., Temper, L., & Martínez-Alier, J. (2020). Environmental conflicts and defenders: A global overview. *Global Environmental Change*, *63*. https://doi.org/10.1016/J.GLOENVCHA.2020.102104

Schmitt, B., Bollard, P., Albert, D., Garenne, A., Gorbacheva, M., Bonal, L., Furrer, M., Volcke, P., & the SSHADE Partner's Consortium. (2018). *SSHADE: "Solid Spectroscopy Hosting Architecture of Databases and Expertise."* OSUG Data Center. https://doi.org/doi:10.26302/SSHADE

Schulz, K. J., DeYoung, J. H., Seal II, R. R., & Bradley, D. C. (2017). *Critical mineral resources of the United States - Economic and environmental geology and prospects for future supply* (U.S. Geolo). https://doi.org/10.3133/PP1802

Schwartz, F. W., Lee, S., & Darrah, T. H. (2021). A Review of Health Issues Related to Child Labor and Violence Within Artisanal and Small-Scale Mining. *GeoHealth*, *5*(2). https://doi.org/10.1029/2020GH000326

Seal II, R. R., Schulz, K. J., John H. DeYoung, J., Sutphin, D. M., Drew, L. J., Jr., J. F. C., & Berger, B. R. (2017). Chapter C : Antimony. In *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*. https://doi.org/10.3133/PP1802C

Senaputra, A., Fawell, P., Jones, F., & Smith, P. (2012). The impact of desilication product on bauxite residue flocculation. *9th Alumina Quality Workshop*, 186–192. https://espace.curtin.edu.au/bitstream/20.500.11937/39817/2/191263_191263.pdf

Seredin, V. V., & Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, *94*(January 2011), 67–93. https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, *32*(5), 751–767. https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

Sidibe, M., & Yalcin, M. G. (2018). *Petrography, mineralogy, geochemistry and genesis of the Balaya bauxite deposits in Kindia region, Maritime Guinea, West Africa*. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.08.017

Singh, J., Srivastav, A. N., Singh, N., & Singh, A. (2019). Stability Constants of Metal Complexes in Solution. In N. Srivastva (Ed.), *Stability and Applications of Coordination Compounds*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.90183

Smirnov, D. I., & Molchanova, T. V. (1997). The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production. *Hydrometallurgy*, *45*(3), 249–259. https://doi.org/10.1016/s0304-386x(96)00070-

9
Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, *114*(21), 11060–11082. https://doi.org/10.1021/cr300162p
Smith, P. (2009). The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, *98*(1–2), 162–176. https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2009.04.015
Smouni, A., Ater, M., Auguy, F., Laplaze, L., El Mzibri, M., Berhada, F., Filali-Maltouf, A., & Doumas, P. (2010). Évaluation de la contamination par les éléments-traces métalliques dans une zone minière du Maroc oriental*. *Cahiers Agricultures*, *19*(4), 273-279 (1). https://doi.org/10.1684/AGR.2010.0413
Snars, K., & Gilkes, R. J. (2009). Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*, *46*(1). https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.06.014
Sobanska, S., Ledésert, B., Deneele, D., & Laboudigue, A. (2000). Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, *331*(4), 271–278. https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01418-X
Söldner, A., & König, B. (2020). *Optical analysis and separation of trivalent lanthanides in deep eutectic solvents *. 38*, 784–792. https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.11.001
Söldner, Anika, Zach, J., & König, B. (2019). Deep eutectic solvents as extraction media for metal salts and oxides exemplarily shown for phosphates from incinerated sewage sludge ash. *Green Chemistry*, *21*(2), 321–328. https://doi.org/10.1039/c8gc02702a
Somlai, J., Jobbágy, V., Kovács, J., Tarján, S., & Kovács, T. (2008). Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive. *Journal of Hazardous Materials*, *150*(3), 541–545. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.05.004
Song, X., Chang, M. H., & Pecht, M. (2013). Rare-earth elements in lighting and optical applications and their recycling. *JOM*, *65*(10), 1276–1282. https://doi.org/10.1007/S11837-013-0737-6/METRICS
Spahiu, K., & Bruno, J. (1995). *A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises (technical report)*.
Sreeram, K. J., Kumeresan, S., Radhika, S., Sundar, V. J., Muralidharan, C., Nair, B. U., & Ramasami, T. (2008). Use of mixed rare earth oxides as environmentally benign pigments. *Dyes and Pigments*, *76*(1), 243–248. https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2006.08.036
Statista. (2023). *Smartphone sales worldwide 2007-2022*. https://www.statista.com/statistics/263437/global-smartphone-sales-to-end-users-since-2007/
Stefanovic, R., Ludwig, M., Webber, G. B., Atkin, R., & Page, A. J. (2017). Nanostructure, hydrogen bonding and rheology in choline chloride deep eutectic solvents as a function of the hydrogen bond donor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(4), 3297–3306. https://doi.org/10.1039/C6CP07932F
Suss, A., Panov, A., Kozyrev, A., Kuznetsova, N., & Gorbachev, S. (2018). Specific features of scandium behavior during sodium bicarbonate digestion of red mud. *Minerals, Metals and Materials Series*, *Part F4*, 165–173. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72284-9_22/COVER
Taggart, R. K., Rivera, N. A., Levard, C., Ambrosi, J. P., Borschneck, D., Hower, J. C., & Hsu-Kim, H. (2018). Differences in bulk and microscale yttrium speciation in coal combustion fly ash. *Environmental Science: Processes and Impacts*, *20*(10), 1390–

1403. https://doi.org/10.1039/c8em00264a

Takaya, Y., Yasukawa, K., Kawasaki, T., Fujinaga, K., Ohta, J., Usui, Y., Nakamura, K., Kimura, J. I., Chang, Q., Hamada, M., Dodbiba, G., Nozaki, T., Iijima, K., Morisawa, T., Kuwahara, T., Ishida, Y., Ichimura, T., Kitazume, M., Fujita, T., & Kato, Y. (2018). The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements. *Scientific Reports 2018 8:1*, *8*(1), 1–8. https://doi.org/10.1038/s41598-018-23948-5

Tang, S., Zhang, M., & Guo, M. (2022). A Novel Deep-Eutectic Solvent with Strong Coordination Ability and Low Viscosity for Efficient Extraction of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *10*(2), 975–985. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C06902/ASSET/IMAGES/LARGE/SC1C06902_0010.JPEG

Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., & Kontopoulos, A. (1997). Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions. *Hydrometallurgy*, *44*(3), 287–299. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00075-8

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The Continental Crust: Its Composition and Evolution. *Geological Magazine*, *122*(6), 673–674. https://doi.org/10.1017/S0016756800032167

Teixeira, M. C., Santos, A. C., Fernandes, C. S., & Ng, J. C. (2020). Arsenic contamination assessment in Brazil – Past, present and future concerns: A historical and critical review. *Science of The Total Environment*, *730*, 138217. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138217

Thorat, G. M., Jadhav, H. S., Roy, A., Chung, W. J., & Seo, J. G. (2018). Dual Role of Deep Eutectic Solvent as a Solvent and Template for the Synthesis of Octahedral Cobalt Vanadate for an Oxygen Evolution Reaction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *6*(12), 16255–16266. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B03119/SUPPL_FILE/SC8B03119_SI_001.PDF

Tian, G., Martin, L. R., & Rao, L. (2010). Complexation of lactate with neodymium(III) and europium(III) at variable Temperatures: Studies by potentiometry, microcalorimetry, optical absorption, and luminescence spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, *49*(22), 10598–10605. https://doi.org/10.1021/ic101592h

Tomczak, J. M., Pourovskii, L. V., Vaugier, L., Georges, A., & Biermann, S. (2013). Rare-earth vs. heavy metal pigments and their colors from first principles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *110*(3), 904–907. https://doi.org/10.1073/PNAS.1215066110/-/DCSUPPLEMENTAL

Torró, L., Proenza, J. A., Aiglsperger, T., Bover-Arnal, T., Villanova-de-Benavent, C., Rodríguez-García, D., Ramírez, A., Rodríguez, J., Mosquea, L. A., & Salas, R. (2017). Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, *89*. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.017

Tóth, T. M., Schubert, F., Raucsik, B., & Fintor, K. (2019). Mineralogical and Geochemical Constraints of the REE Accumulation in the Almásfüzitő Red Mud Depository in Northwest Hungary. *Applied Sciences 2019, Vol. 9, Page 3654*, *9*(18), 3654. https://doi.org/10.3390/APP9183654

Tran, M. K., Rodrigues, M. T. F., Kato, K., Babu, G., & Ajayan, P. M. (2019). Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries. *Nature Energy*, *4*(4), 339–345. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0368-4

Tröger, L., Arvanitis, D., Baberschke, K., Michaelis, H., Grimm, U., & Zschech, E. (1992). Full

correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, *46*(6), 3283. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.3283

U.S. Geological Survey. (2023). Mineral commodity summaries 2023. In *Mineral Commodity Summaries*. https://doi.org/10.3133/MCS2023

U.S. Geological Survey, D. of the interior. (2022). 2022 Final List of Critical Minerals. In *Federal Register, Vol. 87, No. 37* (pp. 10381–10382). American Association for the Advancement of Science.

Ujaczki, É., Feigl, V., Molnár, M., Cusack, P., Curtin, T., Courtney, R., O'Donoghue, L., Davris, P., Hugi, C., Evangelou, M. W. H., Balomenos, E., & Lenz, M. (2018). Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, *93*(9), 2498–2510. https://doi.org/10.1002/jctb.5687

Ujaczki, É., Zimmermann, Y. S., Gasser, C. A., Molnár, M., Feigl, V., & Lenz, M. (2017). Red mud as secondary source for critical raw materials – extraction study. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *92*(11), 2835–2844. https://doi.org/10.1002/JCTB.5300

UNEP. (2011). *Recycling Rates of Metals - A Status Report*. https://www.resourcepanel.org/reports/recycling-rates-metals

Unger, C. J., Lechner, A., Glenn, V., Edraki, M., & Mulligan, D. R. (2012). Mapping and Prioritising Rehabilitation of Abandoned Mines in Australia. *Life of Mine*, 259–266. https://www.researchgate.net/publication/236900961_Mapping_and_Prioritising_Rehabilitation_of_Abandoned_Mines_in_Australia

Vahidi, E., & Zhao, F. (2017). Environmental life cycle assessment on the separation of rare earth oxides through solvent extraction. *Journal of Environmental Management*, *203*, 255–263. https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.07.076

Verhoef, E. V., Dijkema, G. P. J., & Reuter, M. A. (2004). Process Knowledge, System Dynamics, and Metal Ecology. *Journal of Industrial Ecology*, *8*(1–2), 23–43. https://doi.org/10.1162/1088198041269382

Vidal, O. (2018). Ressources minérales, progrès technologique et croissance. *Temporalités*, *28*. https://doi.org/10.4000/TEMPORALITES.5677

Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P. E., Tkaczyk, A. H., Vassiliadou, V., & Panias, D. (2018). Rare earth element phases in bauxite residue. *Minerals*, *8*(2). https://doi.org/10.3390/min8020077

Voskoboynik, D. M., & Andreucci, D. (2021). Greening extractivism: Environmental discourses and resource governance in the 'Lithium Triangle.' *Https://Doi.Org/10.1177/25148486211006345*, *5*(2), 787–809. https://doi.org/10.1177/25148486211006345

Wagh, A. S., & Pinnock, W. R. (1987). Occurrence of scandium and rare earth elements in Jamaican bauxite waste. *Economic Geology*, *82*(3), 757–761. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.82.3.757

Walter, D., Haibel, E., Schulze, A. S., Füglein, E., & Berendts, S. (2019). Thermal transformation of La(OH)3-Insight into a complex solid state reaction. *Kalorimetrietage*.

Wang, W., Pranolo, Y., & Cheng, C. Y. (2013). Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Separation and Purification Technology*, *108*, 96–102. https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2013.02.001

Wang, Y., Song, Y., Li, Y., Li, J., Bao, J., Zhang, X., & Li, B. (2023). Study on the extraction and separation of precious metals from wastewater using a hydrophobic deep eutectic

solvent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(5), 111102. https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.111102

Weng, Z. H., Jowitt, S. M., Mudd, G. M., & Haque, N. (2013). Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts. *Applied Earth Science*, *122*(2), 83–96. https://doi.org/10.1179/1743275813Y.0000000036

Werner, T. T., Bach, P. M., Yellishetty, M., Amirpoorsaeed, F., Walsh, S., Miller, A., Roach, M., Schnapp, A., Solly, P., Tan, Y., Lewis, C., Hudson, E., Heberling, K., Richards, T., Chia, H. C., Truong, M., Gupta, T., & Wu, X. (2020). A Geospatial Database for Effective Mine Rehabilitation in Australia. *Minerals 2020, Vol. 10, Page 745*, *10*(9), 745. https://doi.org/10.3390/MIN10090745

Wong, J. W. C., & Ho, G. E. (1991). Effects of gypsum and sewage sludge amendment on physical properties of fine bauxite refining residue. *Soil Science*, *152*(5). https://doi.org/10.1097/00010694-199111000-00003

Wu, Y., Li, M., Fu, D., Santini, T. C., Jiang, J., Hartley, W., & Xue, S. (2020). Simulation study for the formation of alkaline efflorescence on bauxite residue disposal areas following the phosphogypsum addition. *Journal of Cleaner Production*, *262*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121266

Xue, S., Zhu, F., Kong, X., Wu, C., Huang, L., Huang, N., & Hartley, W. (2016). A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud). *Environmental Science and Pollution Research*, *23*(2). https://doi.org/10.1007/s11356-015-4558-8

Yadav, M. K., Saidulu, D., Ghosal, P. S., Mukherjee, A., & Gupta, A. K. (2022). A review on the management of arsenic-laden spent adsorbent: Insights of global practices, process criticality, and sustainable solutions. *Environmental Technology & Innovation*, *27*, 102500. https://doi.org/10.1016/J.ETI.2022.102500

Yan, Q., Liu, C., Zhang, X., Lei, L., & Xiao, C. (2021). Selective Dissolution and Separation of Rare Earths Using Guanidine-Based Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01616

Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., & Goto, M. (2013). Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials*, *254–255*(1), 79–88. https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2013.03.026

Yang, Y., Walton, A., Sheridan, R., Güth, K., Gauß, R., Gutfleisch, O., Buchert, M., Steenari, B. M., Van Gerven, T., Jones, P. T., & Binnemans, K. (2016). REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. *Journal of Sustainable Metallurgy 2016 3:1*, *3*(1), 122–149. https://doi.org/10.1007/S40831-016-0090-4

Yao, Y., & Nie, K. (2012). Homogeneous Catalysis. In D. A. Atwood (Ed.), *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications* (pp. 459–474).

Yapryntsev, A. D., Baranchikov, A. E., Churakov, A. V., Kopitsa, G. P., Silvestrova, A. A., Golikova, M. V., Ivanova, O. S., Gorshkova, Y. E., & Ivanov, V. K. (2021). The first amorphous and crystalline yttrium lactate: Synthesis and structural features. *RSC Advances*, *11*(48), 30195–30205. https://doi.org/10.1039/d1ra05923h

Yatsenko, S. P., & Pyagai, I. N. (2010). Red mud pulp carbonization with scandium extraction during alumina production. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, *44*(4), 563–568. https://doi.org/10.1134/S0040579510040366/METRICS

Yokoyama, T., Makishima, A., & Nakamura, E. (1999). Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology*, *157*(3–4), 175–187. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00206-X

Yudin, N. A., & Fedorova, V. A. (1968). Coloring of glasses with rare-earth elements. *Glass and Ceramics*, *25*(5), 289. https://doi.org/10.1007/BF00673277

Zaib, Q., Eckelman, M. J., Yang, Y., & Kyung, D. (2022). Are deep eutectic solvents really green?: A life-cycle perspective. *Green Chemistry*, *24*(20), 7924–7930. https://doi.org/10.1039/D2GC01752K

Zapp, P., Schreiber, A., Marx, J., & Kuckshinrichs, W. (2022). Environmental impacts of rare earth production. *MRS Bulletin*, *47*(3), 267–275. https://doi.org/10.1557/S43577-022-00286-6/FIGURES/4

Zasimov, P., Amidani, L., Retegan, M., Walter, O., Caciuffo, R., & Kvashnina, K. O. (2022). HERFD-XANES and RIXS Study on the Electronic Structure of Trivalent Lanthanides across a Series of Isostructural Compounds. *Inorganic Chemistry*, *61*(4), 1817–1830. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C01525/SUPPL_FILE/IC1C01525_SI_001.PDF

Zepf, V., Simmons, J., Reller, A., Ashfield, M., & Rennie, C. (2014). *Materials critical to the energy industry. An introduction. 2nd edition.*

Zhekenov, T., Toksanbayev, N., Kazakbayeva, Z., Shah, D., & Mjalli, F. S. (2017). Formation of type III Deep Eutectic Solvents and effect of water on their intermolecular interactions. *Fluid Phase Equilibria*, *441*, 43–48. https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2017.01.022

Zhou, H., LI, D., TIAN, Y., & CHEN, Y. (2008). Extraction of scandium from red mud by modified activated carbon and kinetics study. *Rare Metals*, *27*(3), 223–227. https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60119-9

Zhu, F., Xue, S., Hartley, W., Huang, L., Wu, C., & Li, X. (2016). Novel predictors of soil genesis following natural weathering processes of bauxite residues. *Environmental Science and Pollution Research*, *23*(3). https://doi.org/10.1007/s11356-015-5537-9

Zhu, X. H., & Hang, Q. M. (2013). Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. *Micron*, *44*(1), 21–44. https://doi.org/10.1016/J.MICRON.2012.06.005

Zimmermann, T., Von Der Au, M., Reese, A., Klein, O., Hildebrandt, L., Pröfrock, D., & Pröfrock, P. (2020). *Substituting HF by HBF 4-an optimized digestion method for multi-elemental sediment analysis via ICP-MS/MS †*. https://doi.org/10.1039/d0ay01049a

Zürner, P., & Frisch, G. (2019). Leaching and Selective Extraction of Indium and Tin from Zinc Flue Dust Using an Oxalic Acid-Based Deep Eutectic Solvent. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *7*(5), 5300–5308. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06331