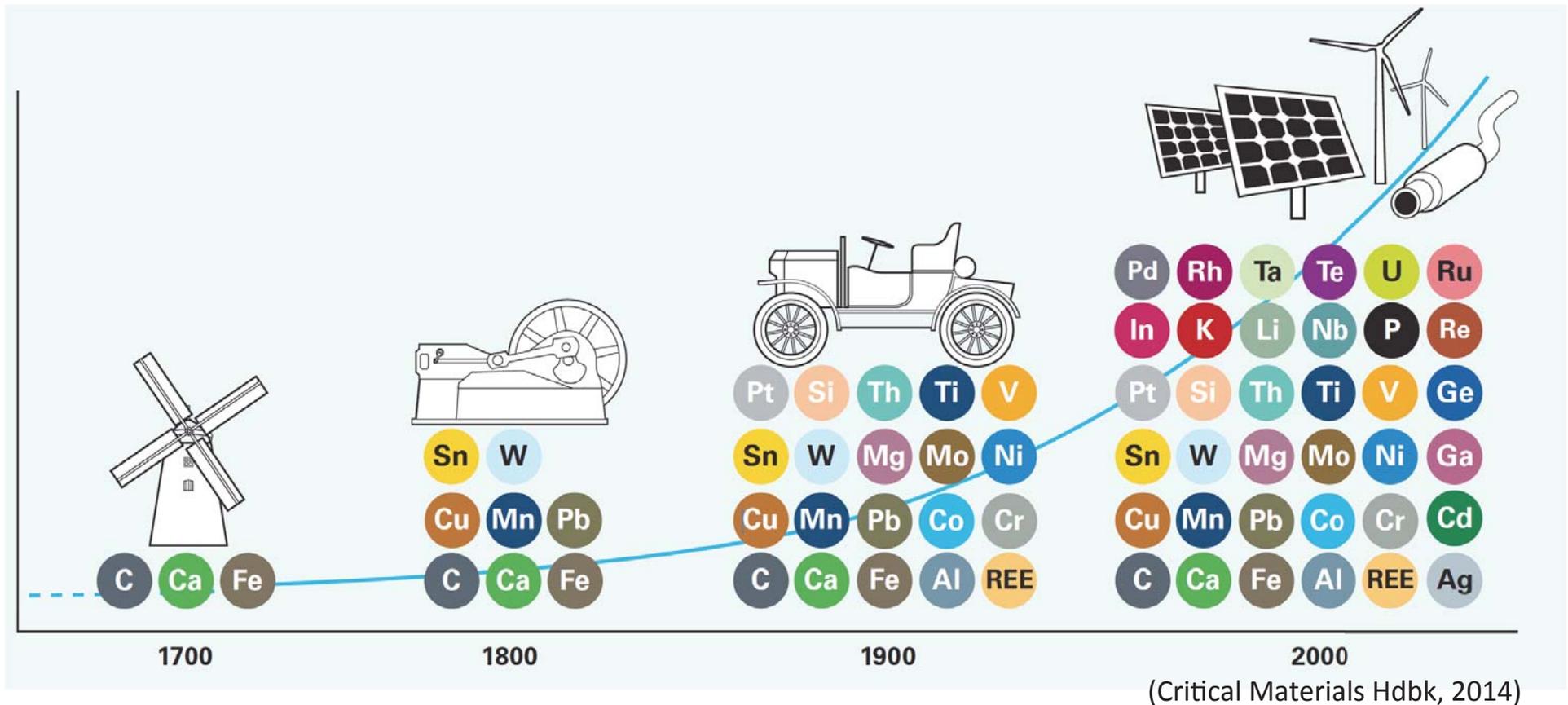


Les métaux critiques



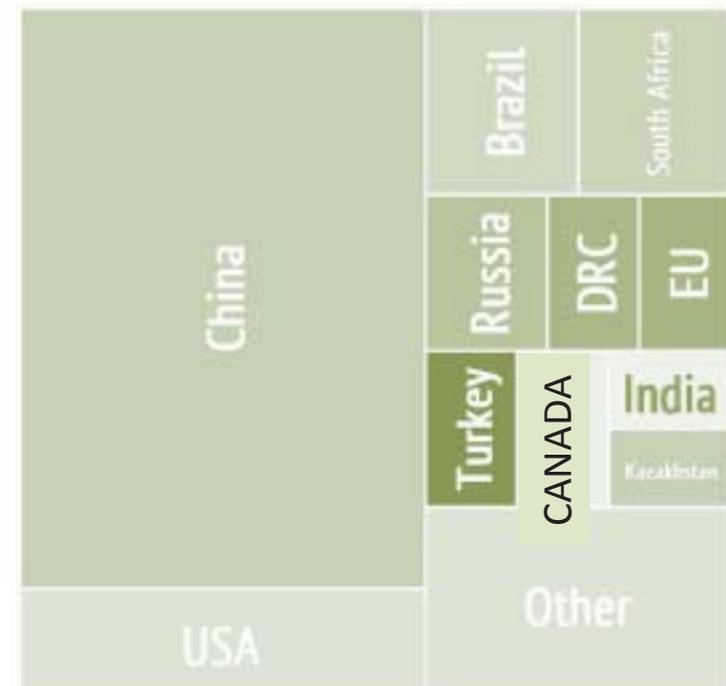
Les révolutions technologiques observées depuis plus de deux siècles (alimentation, mobilité individuelle, soins de santé, systèmes d'information et de communication...), sont rendues possibles par l'exploitation des ressources minérales grâce à l'utilisation intensive des combustibles fossiles. MAIS:

- challenge dans le cadre d'une société largement décarbonée et s'appuyant progressivement sur des énergies renouvelables avec une domination de l'électricité
- éviter les impacts adverses au niveau environnemental et socio-économique
- développer le recyclage, le re-usage, la substitution...

- Minéral critique : important pour un secteur vital de l'économie avec risque élevé sur la continuité de son approvisionnement
- Minéral stratégique: ressource importante pour l'économie d'un pays, notamment pour sa défense, n'ayant pas de produit de remplacement et venant principalement de pays étrangers "potentiellement non-amicaux".

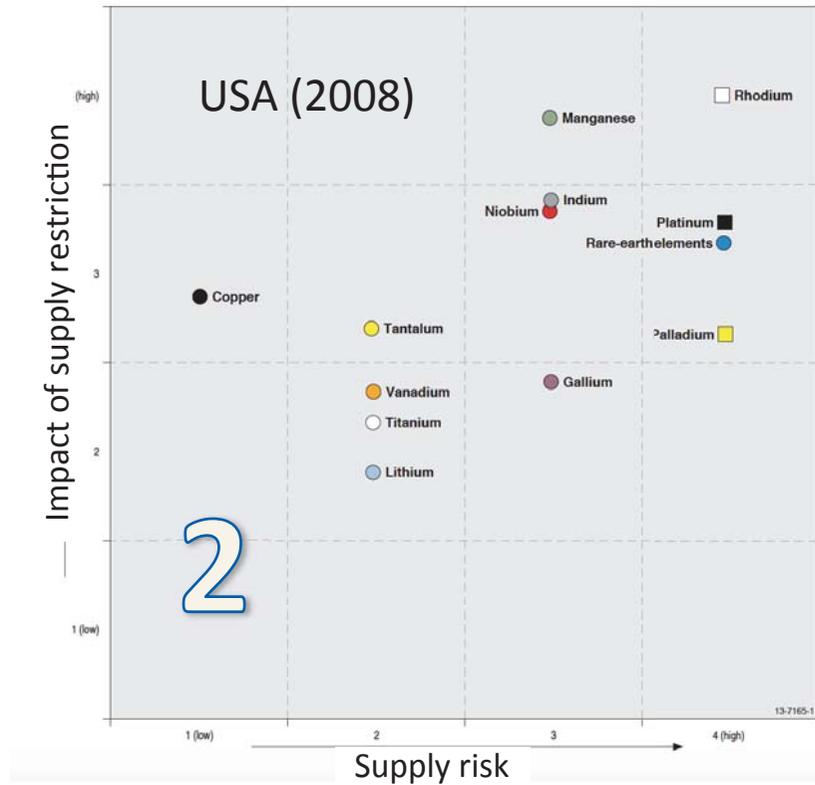
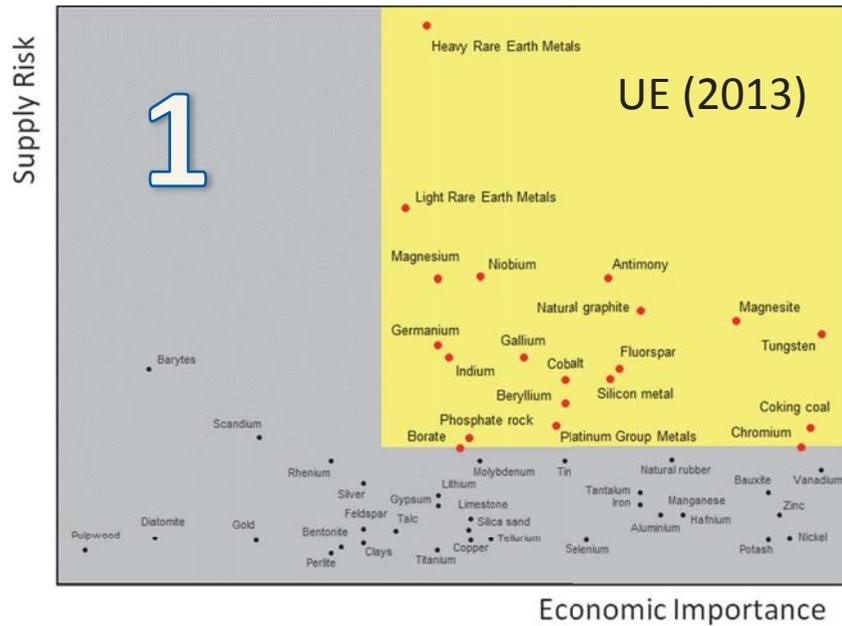


World primary supply of the 54 candidate raw materials



World primary supply of the 20 critical raw materials

Les métaux stratégiques

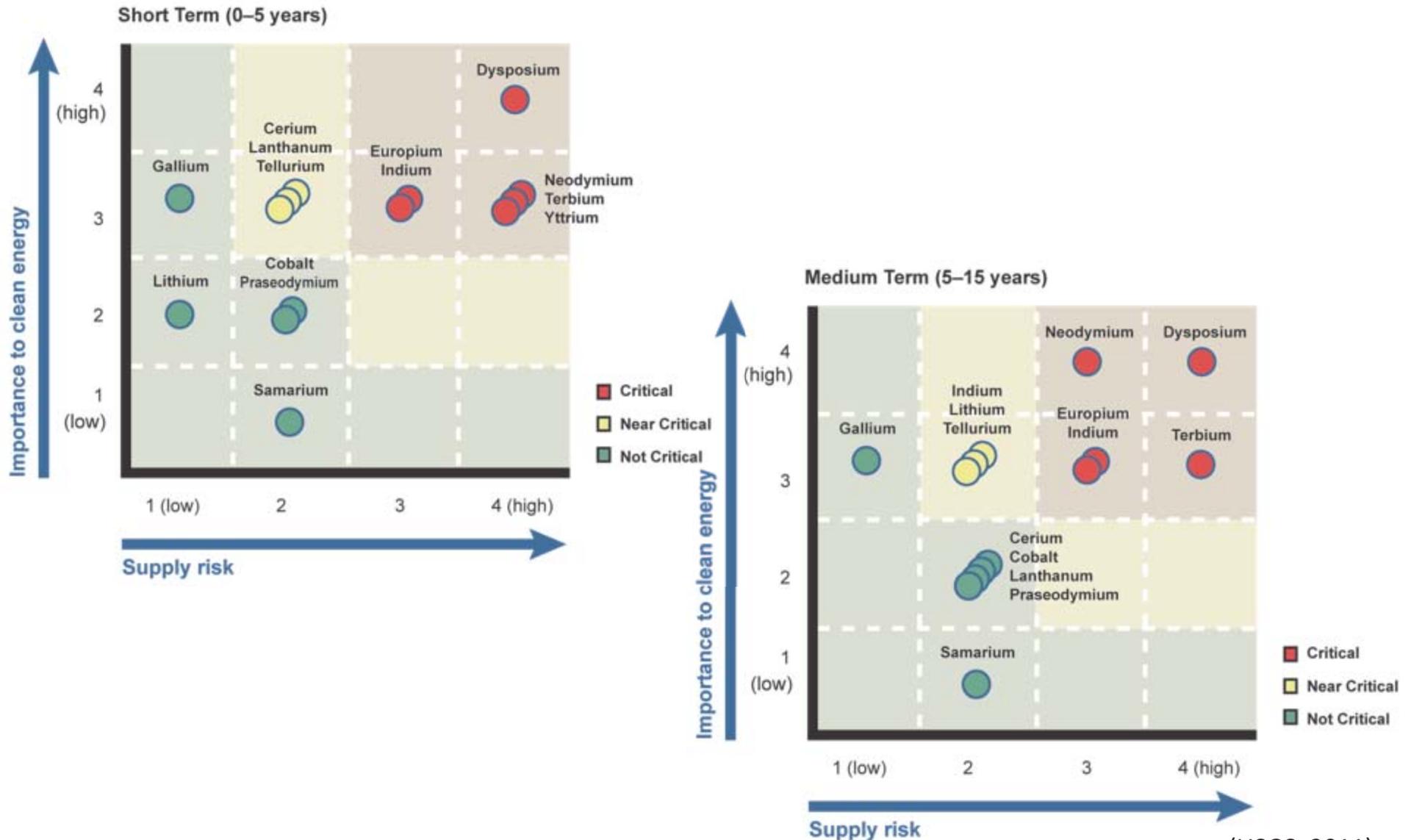


3 AUSTRALIE (pays exportateur) - Métaux critiques de niveau 1: **chrome, cobalt, cuivre, nickel, éléments du groupe du platine, terre rares et zirconium.**

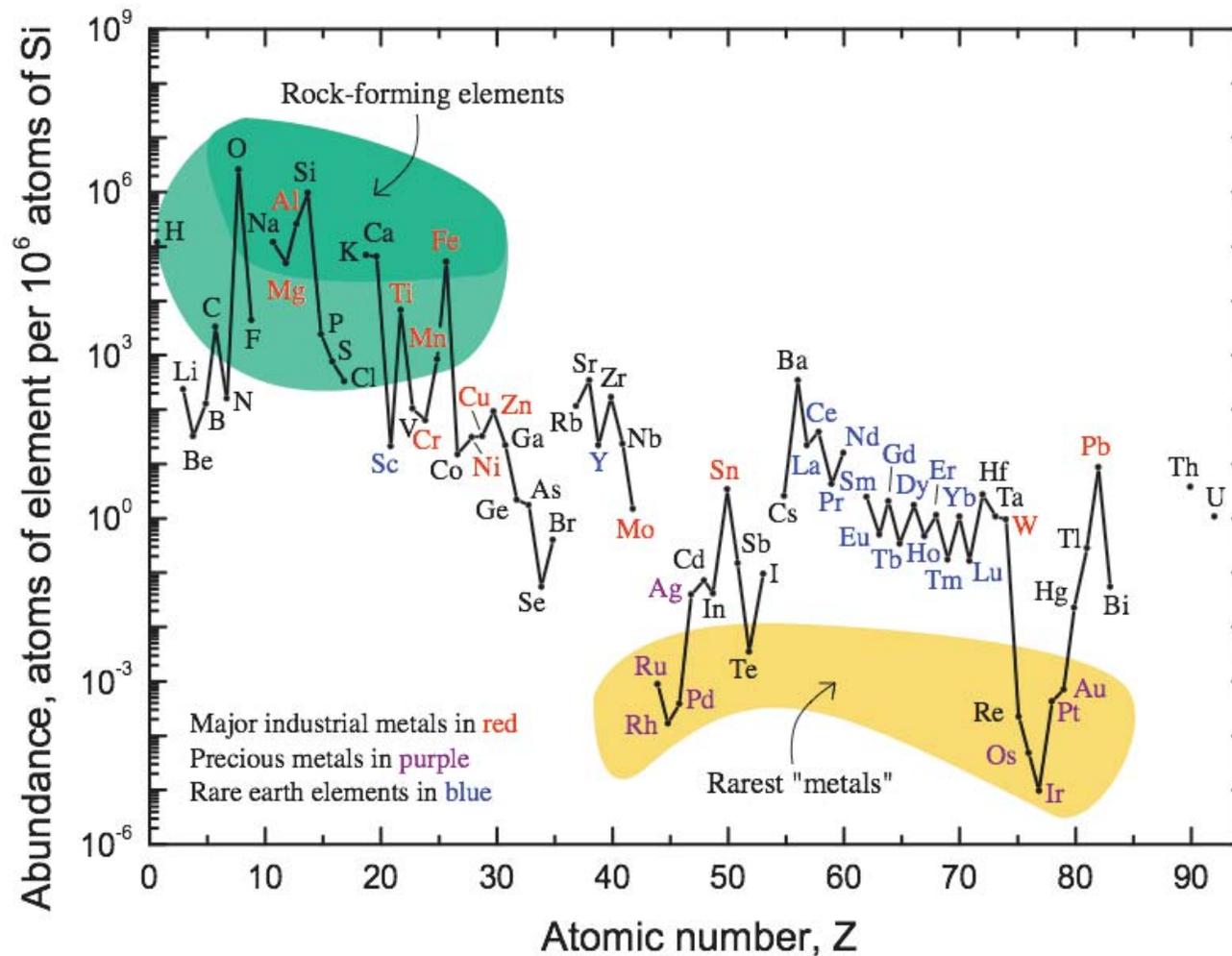
Le niveau de criticité d'une ressource reflète à la fois le risque d'approvisionnement et l'importance de la ressource.

Ces paramètres varient en fonction de l'environnement géopolitique.

Quelques éléments critiques

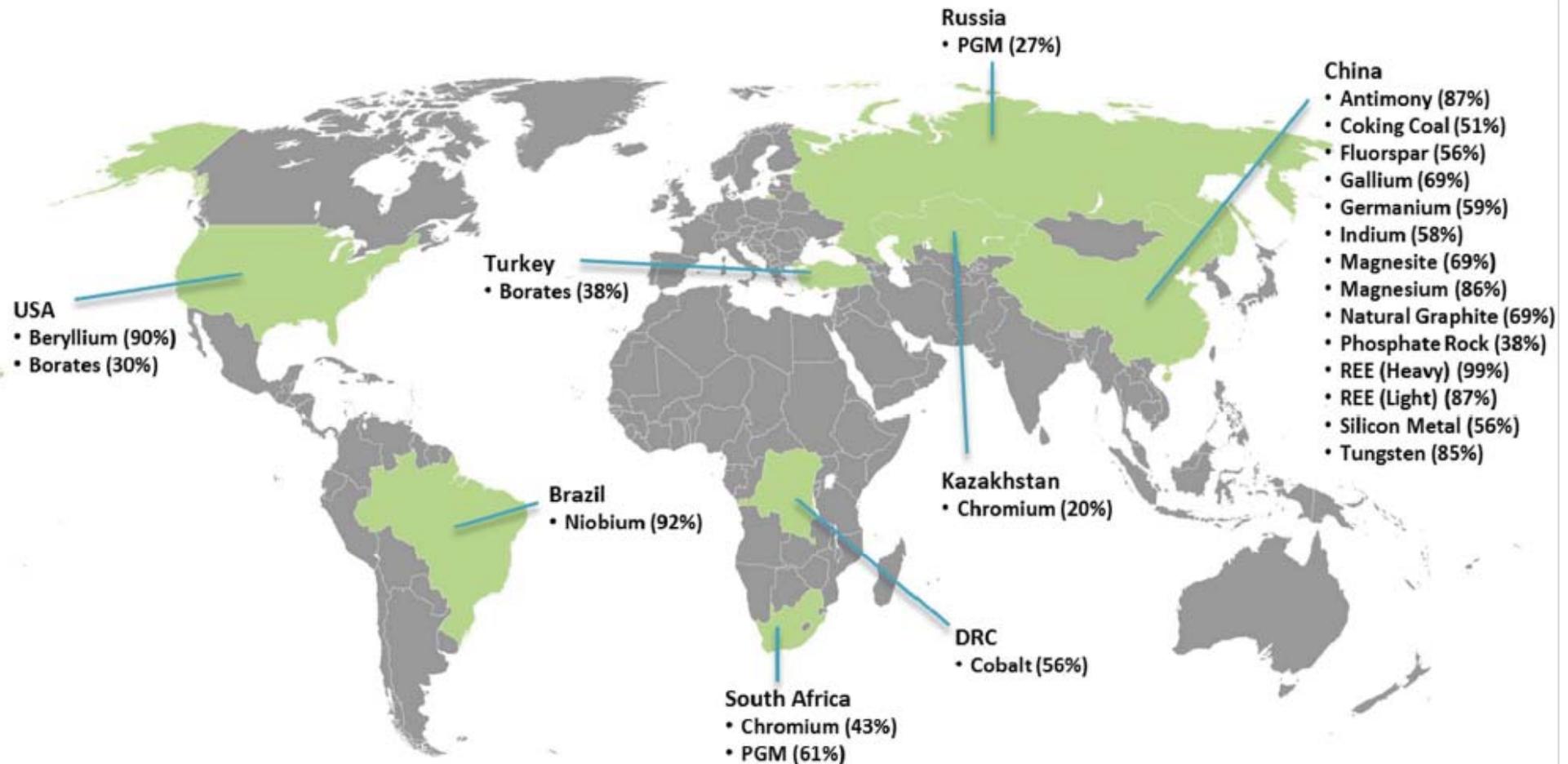


(USGS, 2011)

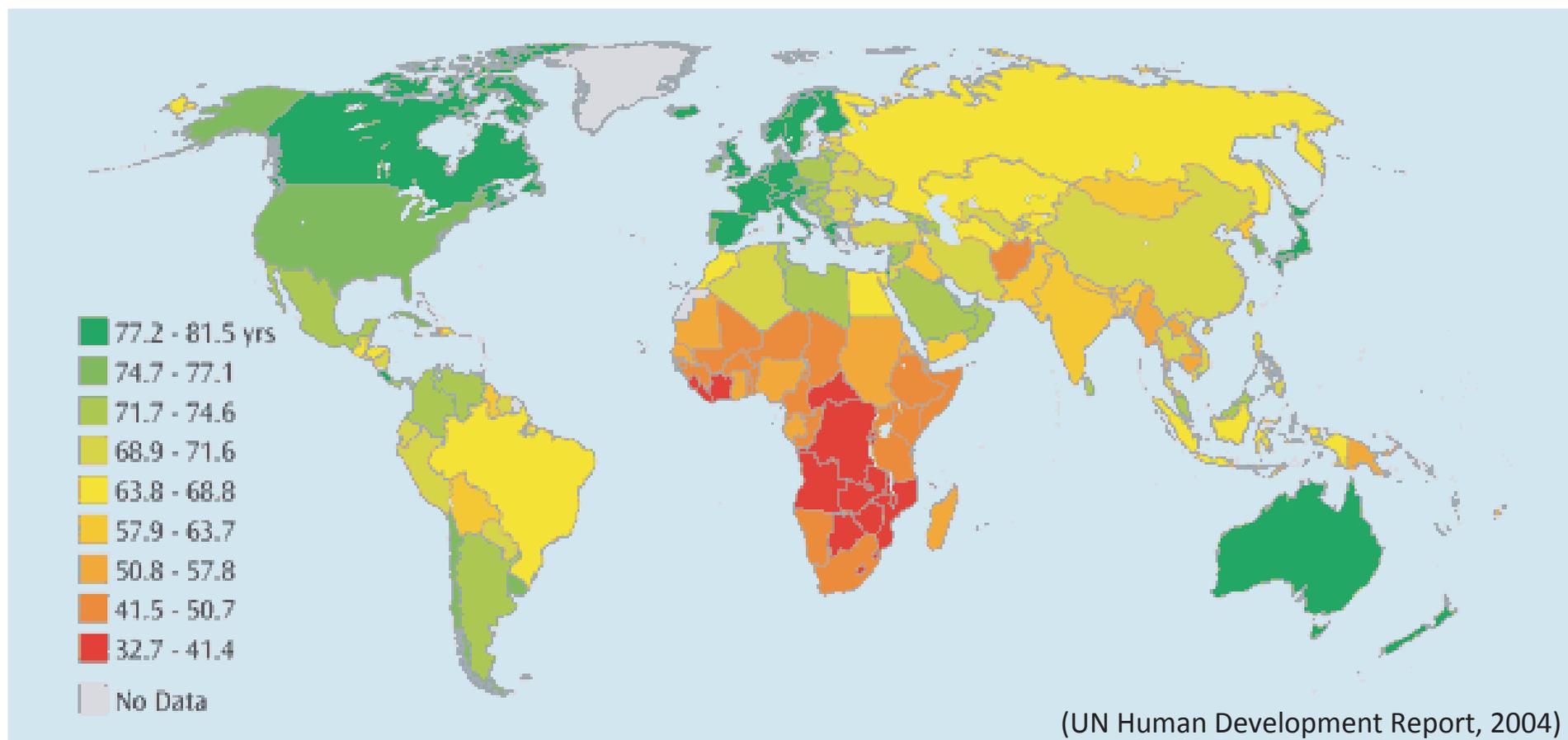


- Les éléments critiques ne sont pas les éléments chimiques les plus rares (par ex. lanthanides légers à Z pair).
- Processus de concentration géochimique et minéralogique moins efficaces que pour d'autres éléments comme Ag, Au, Hg (redox variable, affinités chimiques...).

Le contexte géopolitique de la criticité...



... à mettre en parallèle avec le développement des pays.

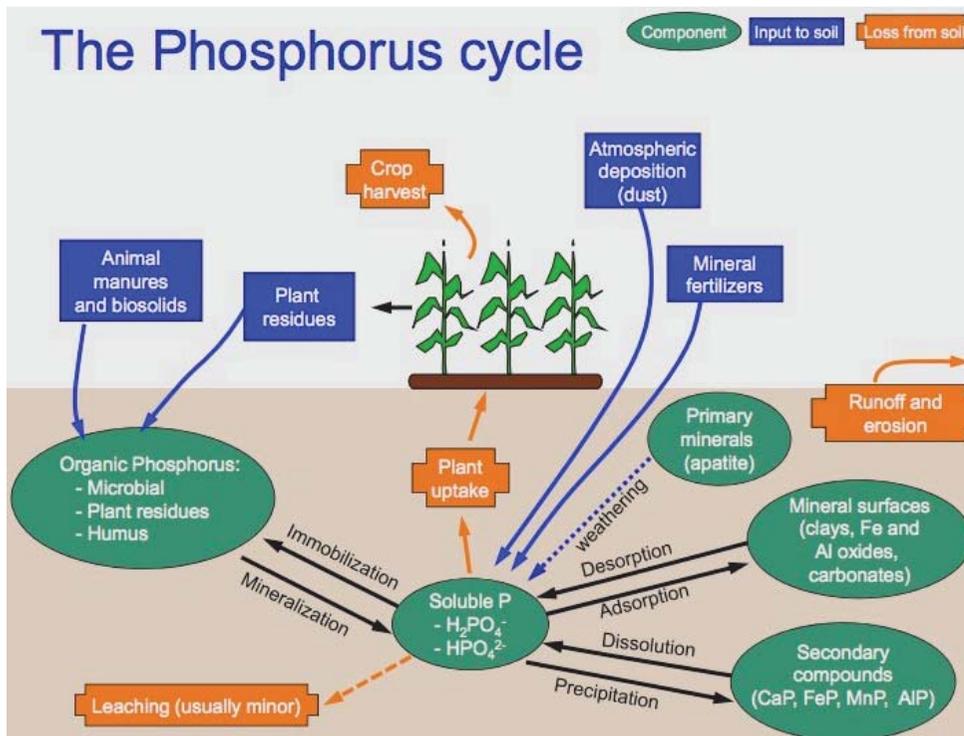


Distribution de l'espérance de vie moyenne à l'échelle mondiale.

1^{er} exemple: Phosphates

Les engrais phosphatés (1)

- Matières premières pour différents types d'engrais (pas de réservoir atmosphérique de P = élément limitant des écosystèmes)
- Pas de recyclage direct en fin de vie mais récupération possible des phosphates à partir des eaux usées, fumiers, composts...
- Risque d'approvisionnement, lié à la concentration de la production dans trois pays (Chine, Maroc, USA)

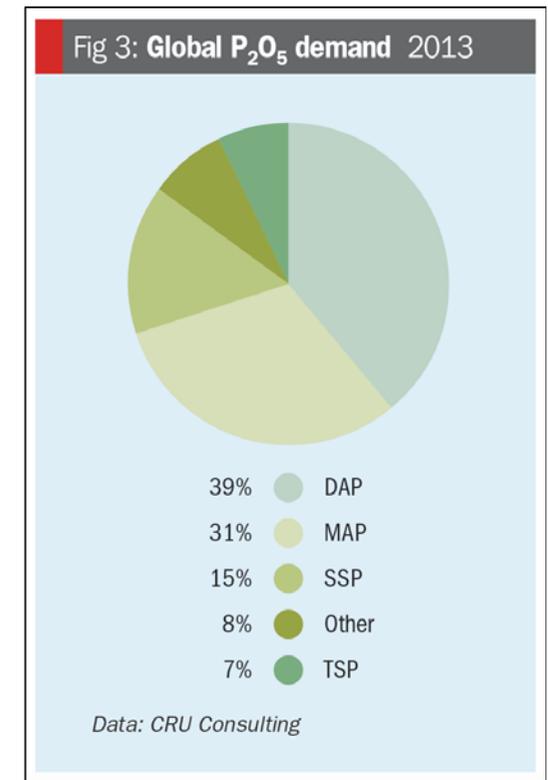
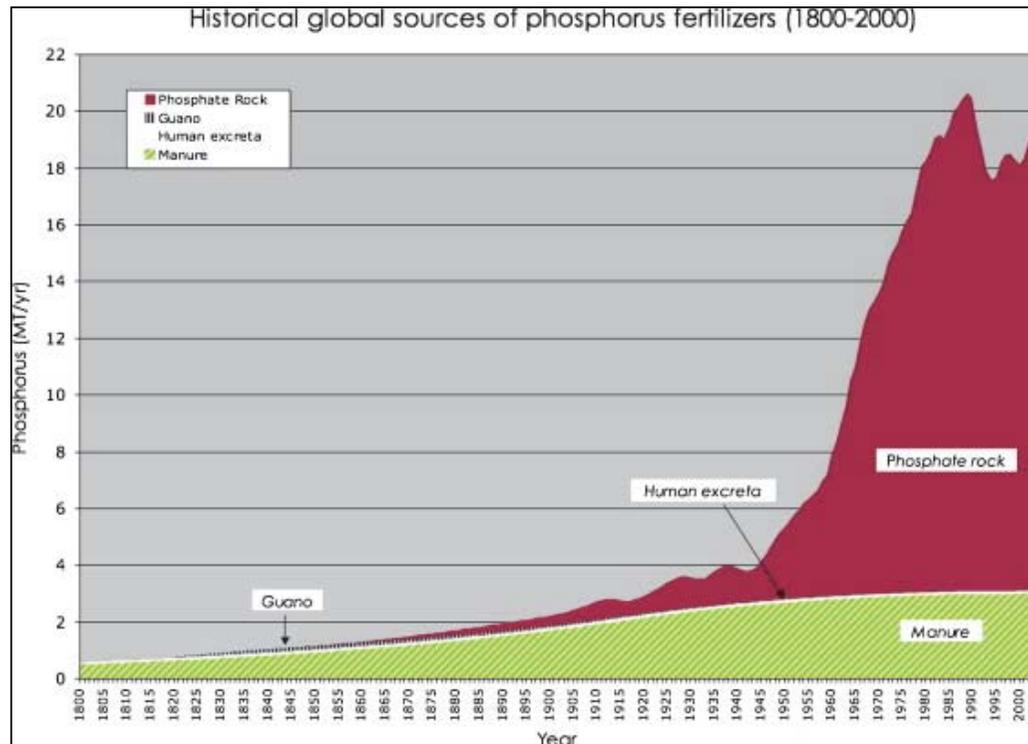


CONSOMMATION D'ÉLÉMENTS PAR LES PLANTES
(en kg pour 100 kg de produit)

	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Blé grain	1,80	1,00	0,50
Blé paille	0,60	0,25	1,20
Avoine grain	1,80	0,90	0,70
Avoine paille	0,60	0,40	1,70
Betterave racine	0,20	0,12	0,25
Betterave sucrière vert	0,36	0,15	0,50
Pomme de terre	0,32	0,16	0,60
Endive (racine)	0,20	0,17	0,60
Foin	2,00	0,60	2,50
Laitue	0,22	0,10	0,50

d'après R. Sicre, Les engrais, CRDP Nantes.

Les engrais phosphatés (2): une grande diversité



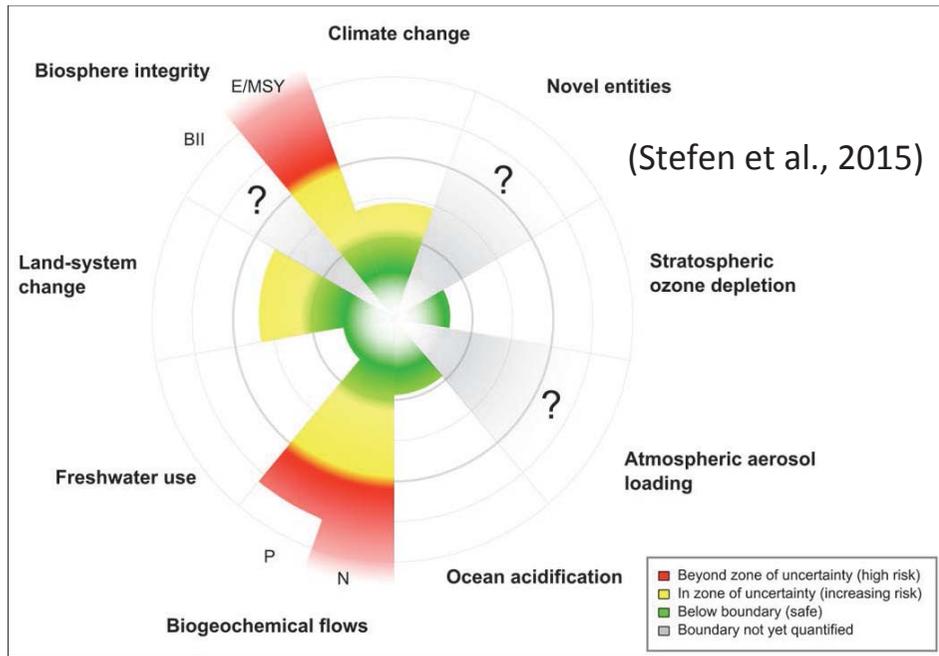
Superphosphate (SSP) (18 % P₂O₅)



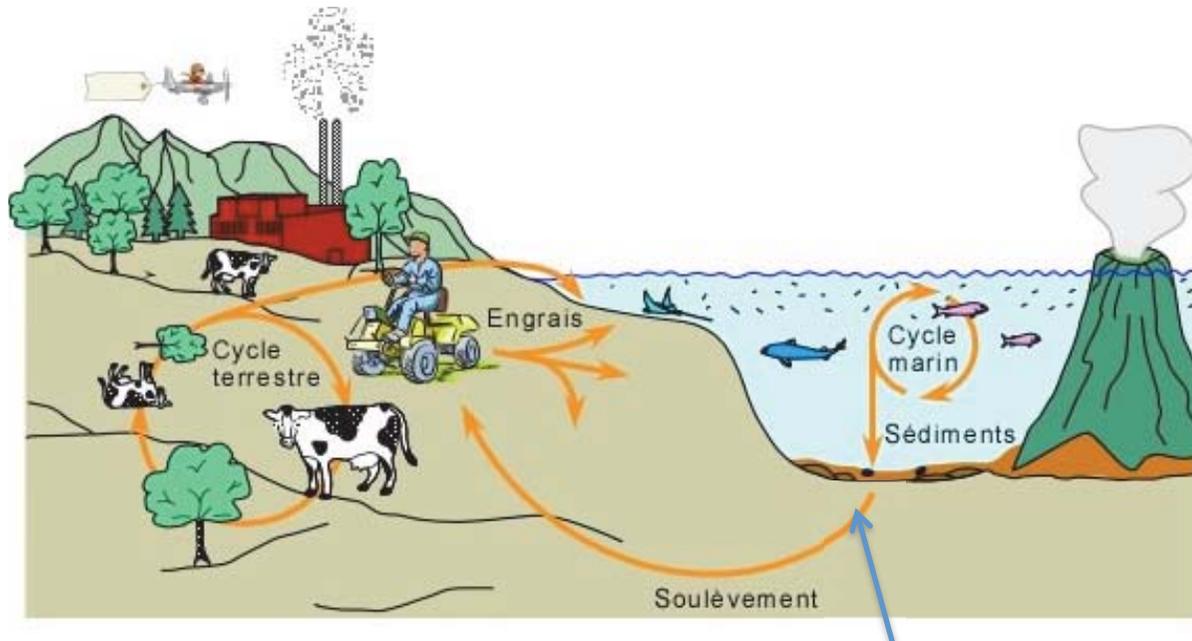
Superphosphate triple (TSP) (45 % P₂O₅):



Sources P-N: mono-ammonium phosphate (MAP) (48%): $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et ammonium phosphate double (DAP) (54%): $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$



- La pollution au phosphore est une cause majeure de pollution des espaces aquatiques (eutrophisation).
- Une des 9 "frontières planétaires" à ne pas franchir.

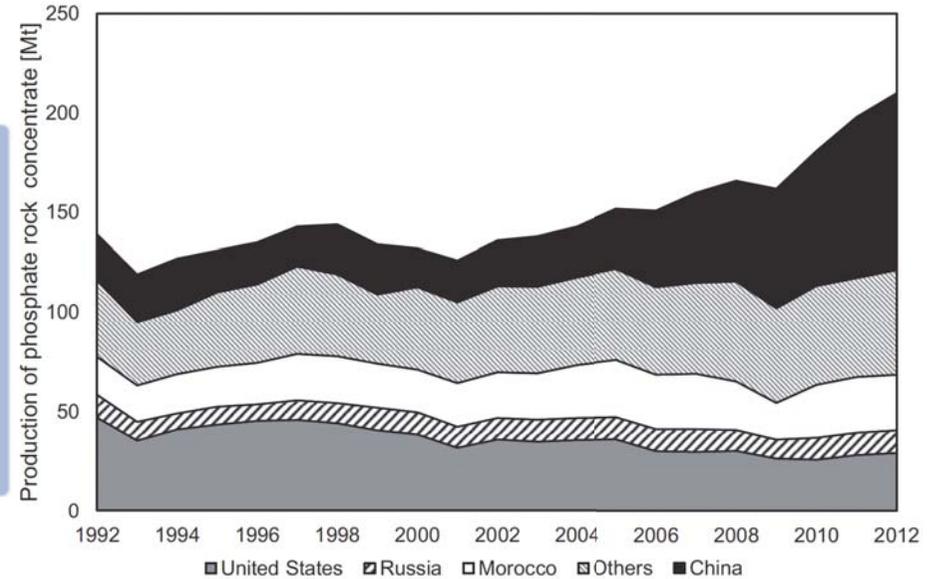


Cycle sur des temps géologiques, ouvert à l'échelle humaine.

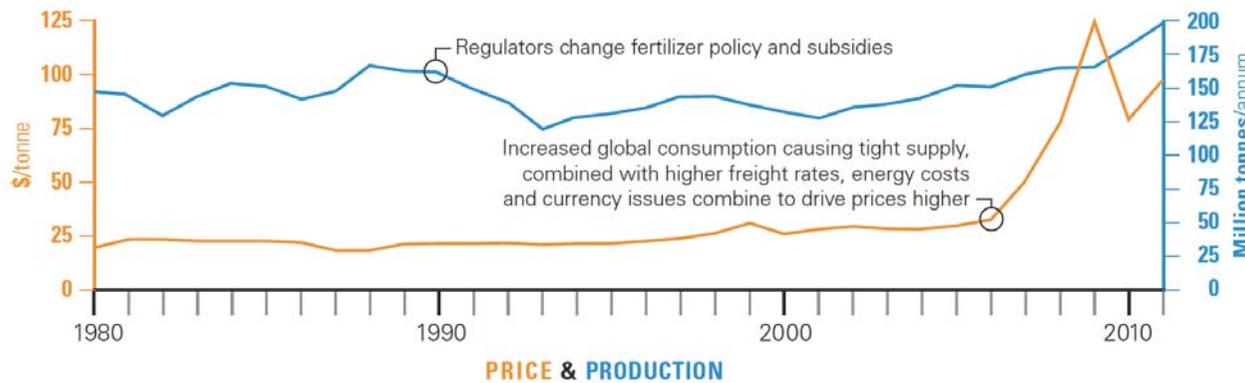
De nouveaux pays producteurs



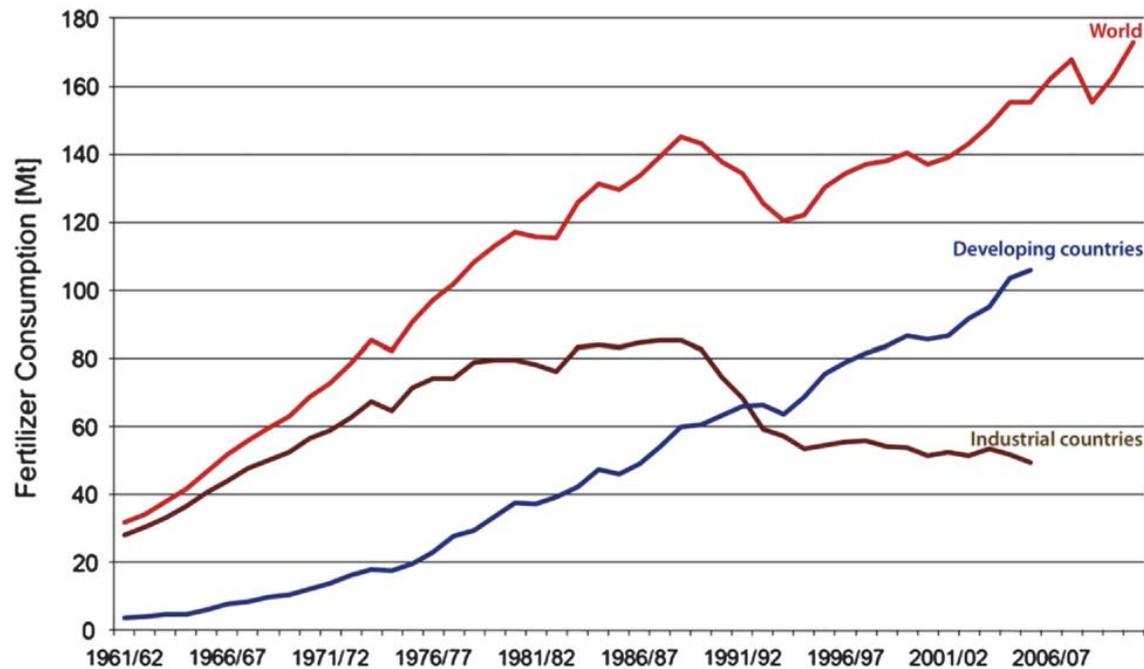
(BGS, 2014)



(Walan et al., 2014)

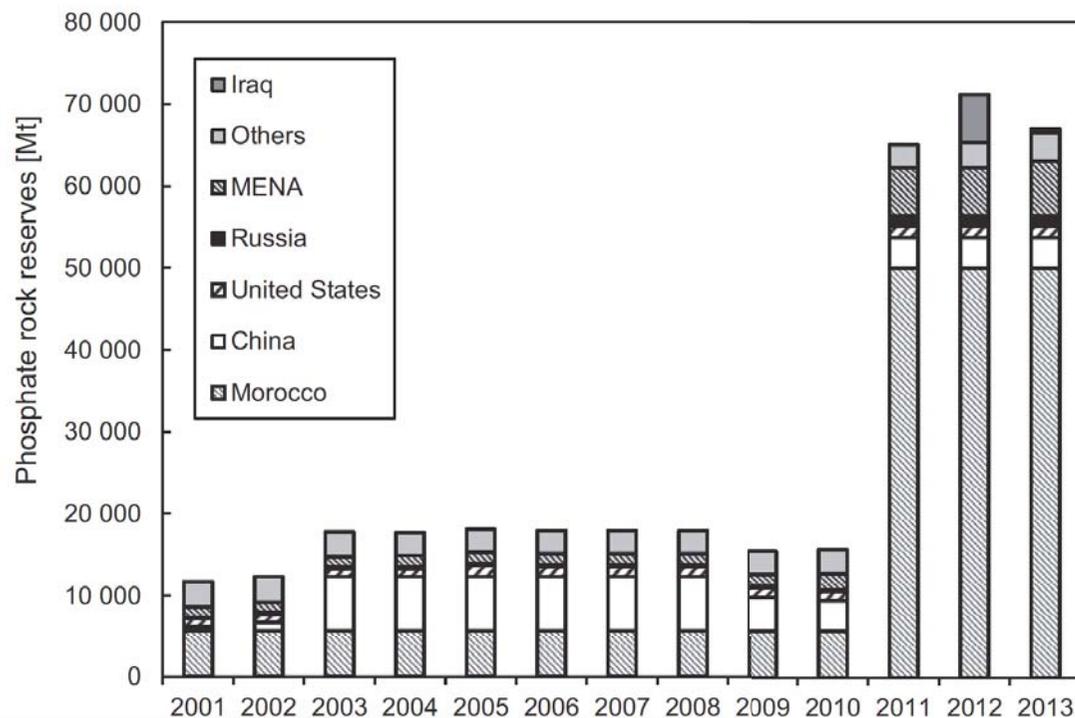


Tensions récentes sur les prix



Une croissance tirée par les pays en voie de développement

(Scholz et al., 2013)

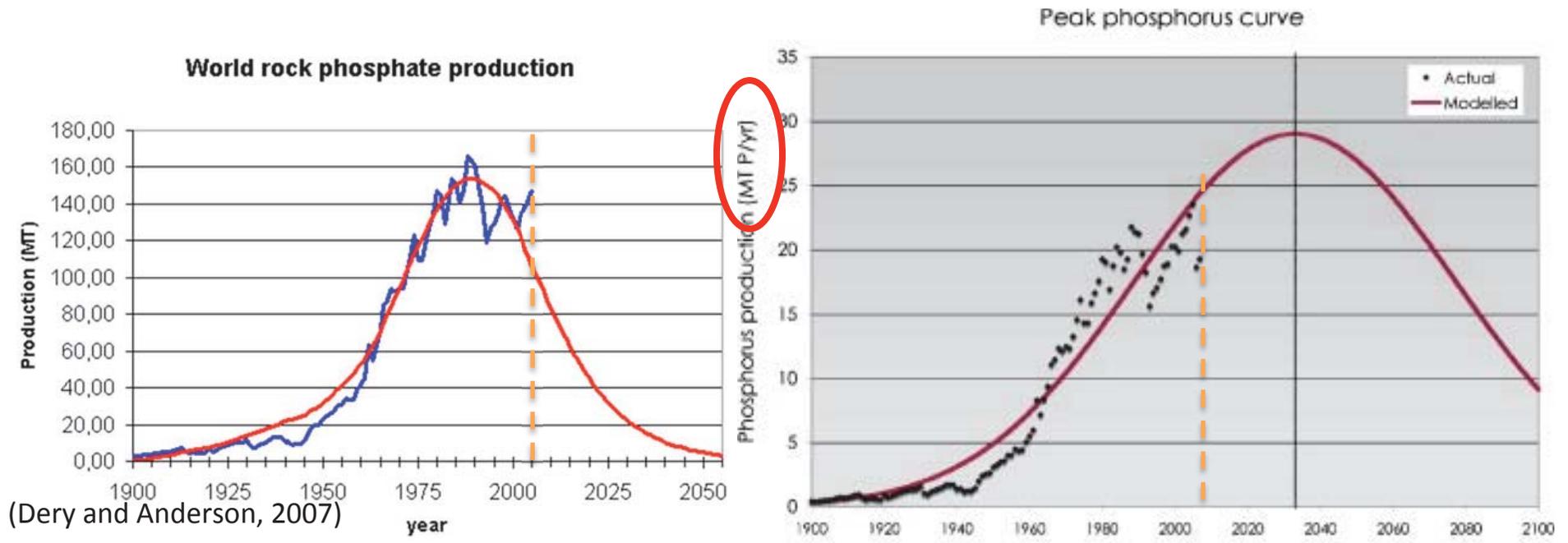


?

Polémique sur une possible confusion entre ressources et réserves.

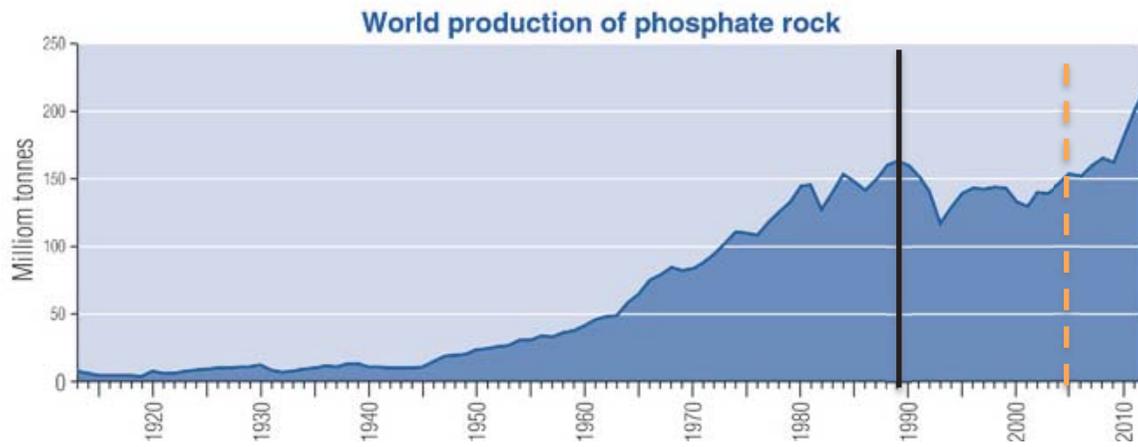
(Walan et al., 2014)

Des modèles contrastés, avec une robustesse discutée



(Dery and Anderson, 2007)

Prédiction d'un pic de production passé en 1989 ... ou localisé au-delà de 2030 (Cordell et al., 2009)



L'évolution de la production de phosphates sur les dernières années n'est pas en accord avec un pic de production en 1989.

(BGS, 2014)

2^{ème} exemple: Lithium

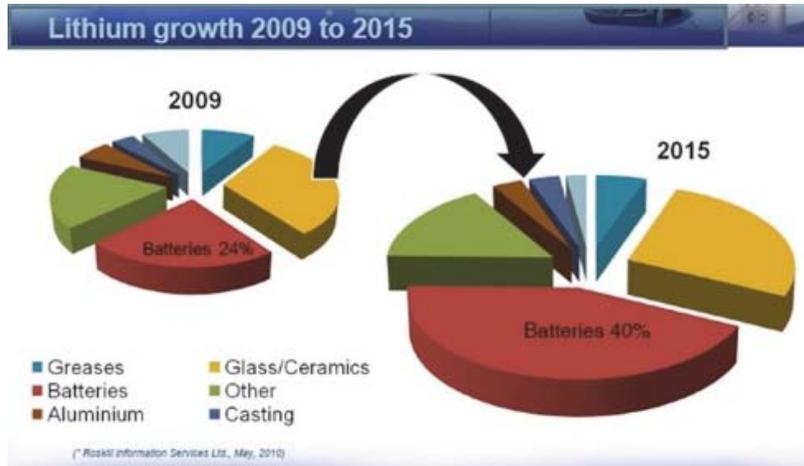
Minerai de lithium
(spodumène: $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)



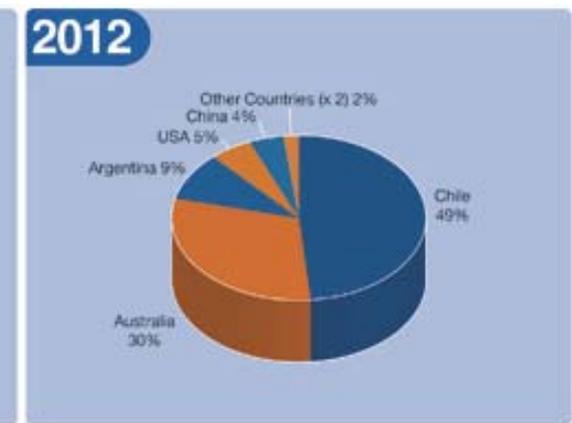
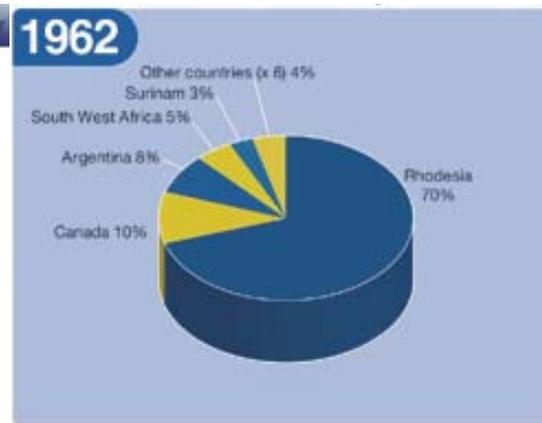
Salar d'Uyuni, Bolivie



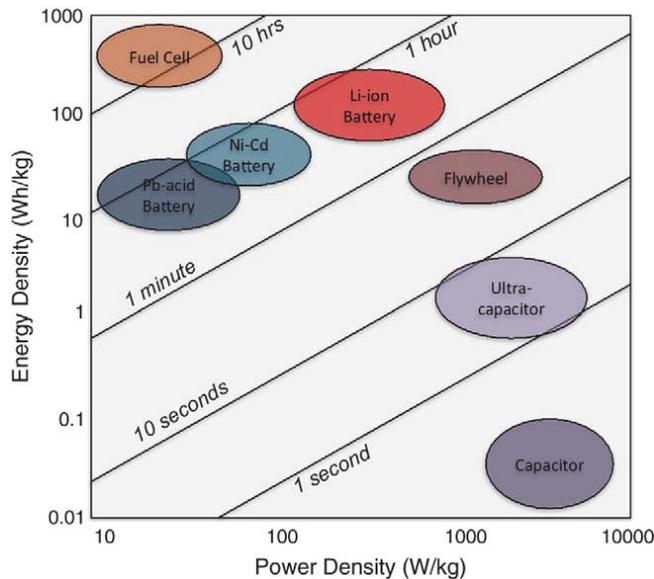
Des changements importants du paysage lithium



Secteurs d'utilisation de Li en profonde mutation.

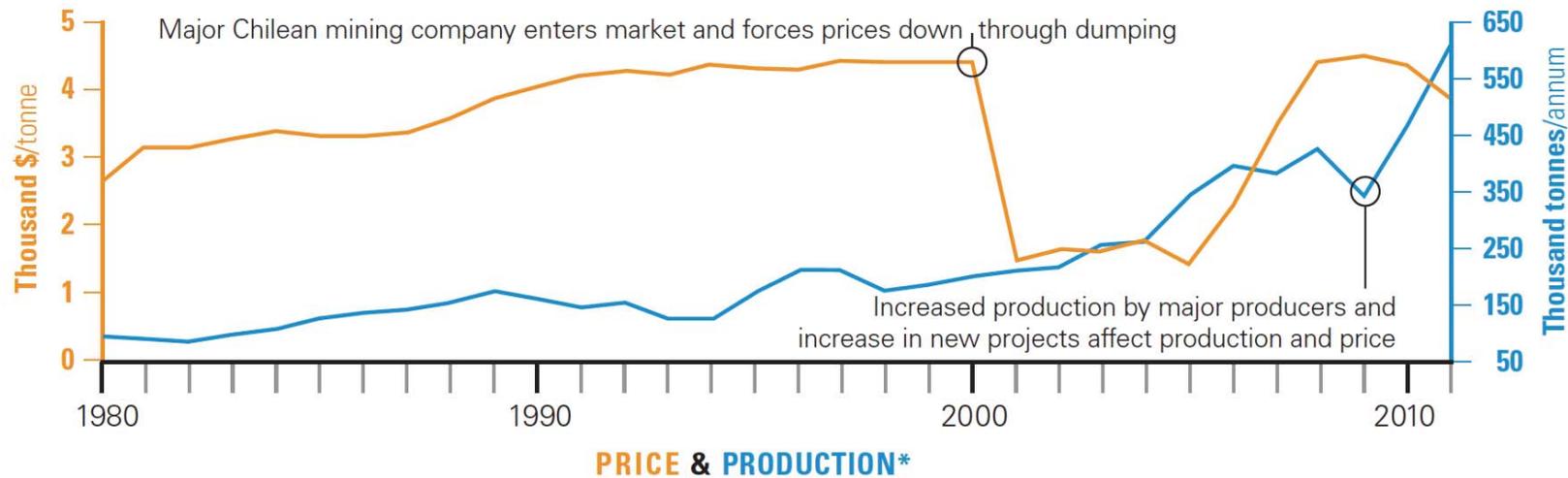


Les principaux producteurs ont été renouvelés en 50 ans.



Les nouvelles générations de batteries

Une production en hausse constante



Besoin important de batteries au lithium pour véhicules électriques : exemple de la Chine

- objectif de 5 millions de véhicules en 2020, 200 fois plus qu'en 2012 (subvention de 60 000 yuans/véhicules en 2014-2015)
- avec 9 % des ressources mondiales (Tibet), recherche de partenariats stratégiques (mines au Canada, usine de batteries en Bolivie...)

Batteries and other applications will drive lithium demand growth to 10%+ per year for the next 13 years



Lithium Demand Forecast 2011 – 2025 (tones LCE)

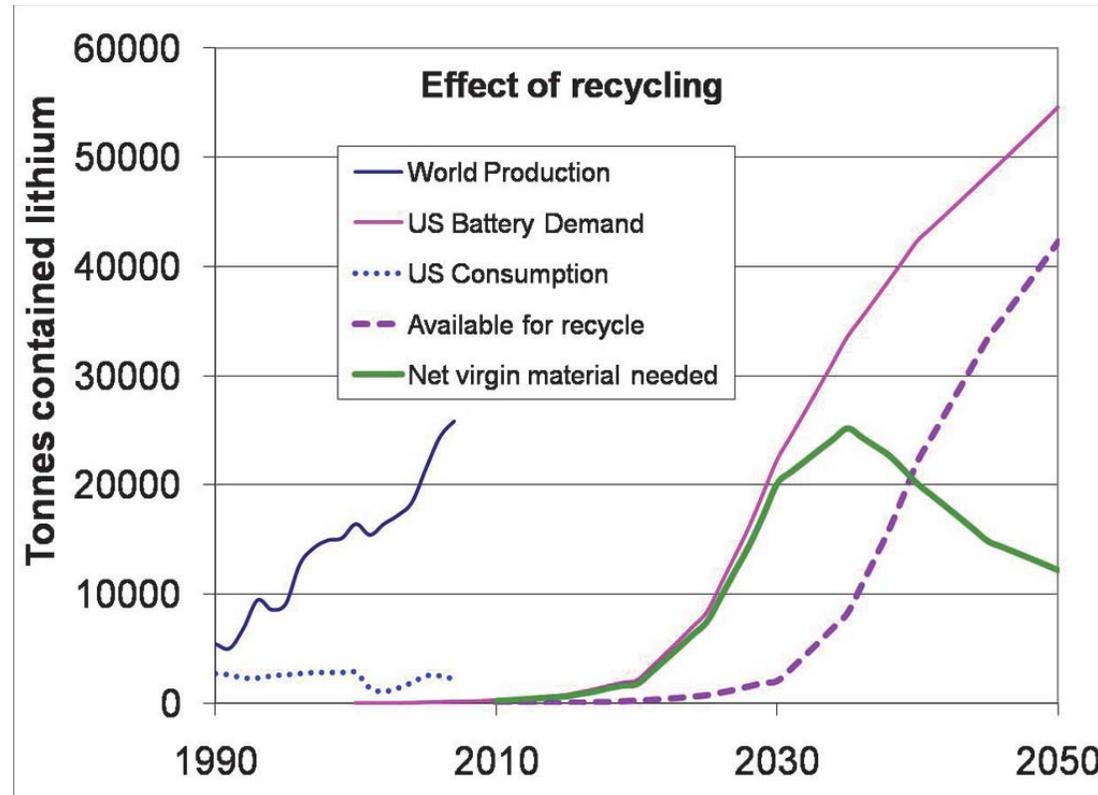


- Marché global estimé à 18 milliards \$ en 2020 (2013 x5)

(Nécessité de transformer le carbonate en hydroxyde)

LCE: Lithium Carbonate Equivalent
CAGR: Compound Annual Growth Rate
Source: signumBOX estimates, January 2012.

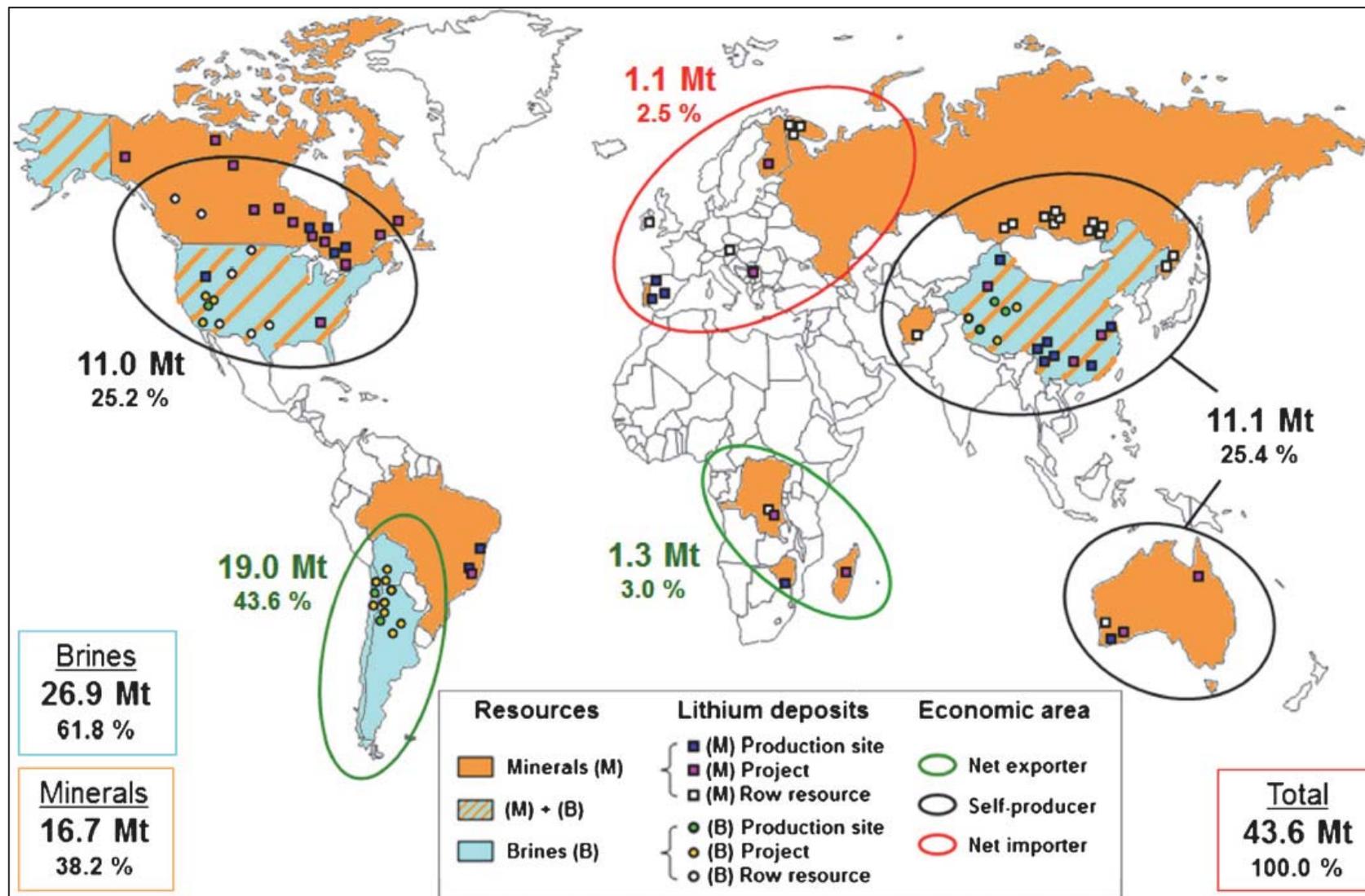
Les projections sur le marché américain



(Gaines and Nelson, 2010)

Une demande qui pourrait être maîtrisée grâce à un recyclage efficace des batteries.

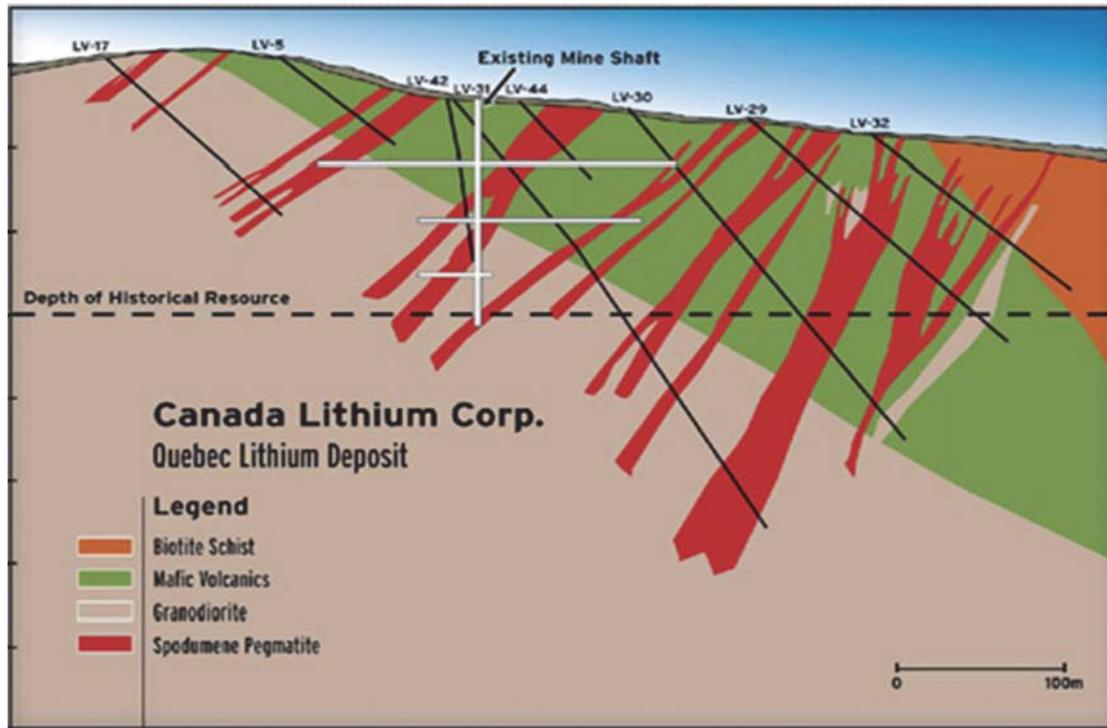
Des ressources non-européennes



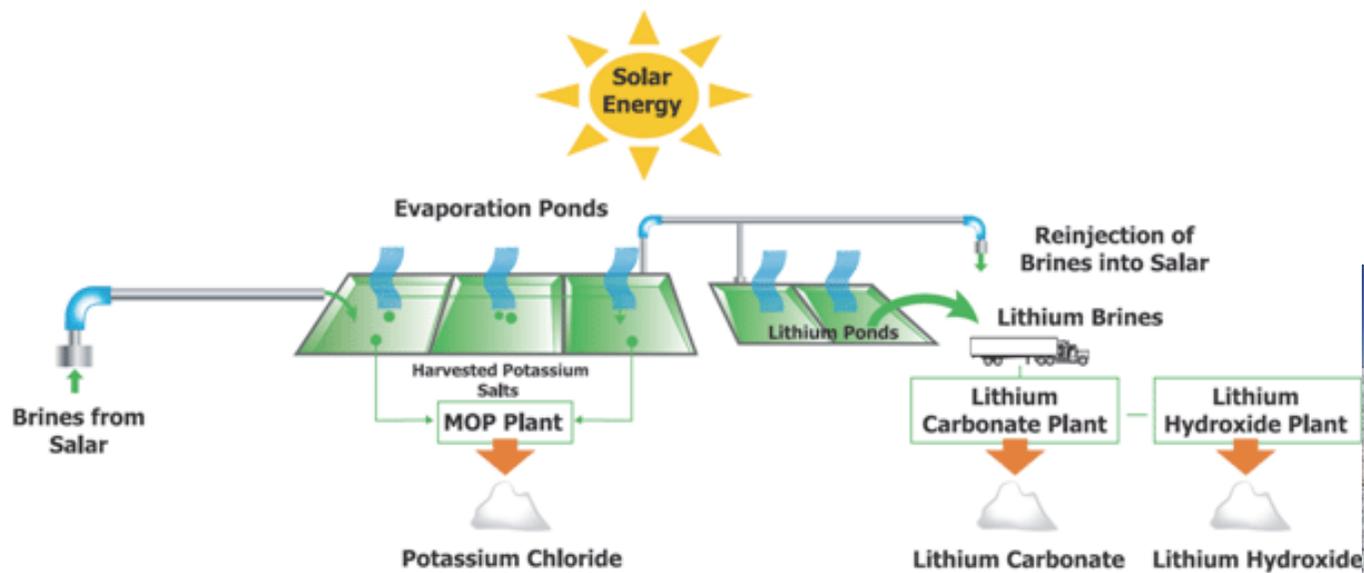
Demande en Li < 20 Mt pour le 21^{ème} siècle, si recyclage des batteries. (Grosjean et al., 2012)

La géochimie du lithium: un problème de taille

- Lithium: Li^+ , l'alcalin le plus petit, de taille comparable avec Mg^{2+} .
- Environnement spécifique (sites tétraédriques) dans les liquides magmatiques \Rightarrow Li ne rentre pas préférentiellement dans les minéraux constituants majeurs des roches. On le retrouve dans les roches felsiques (granites et pegmatites) sous forme de minéraux propres.
- A basse température, complexes $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ solubles : leur stabilité ne permet pas le piégeage de Li par adsorption à la surface des minéraux \Rightarrow concentration de Li dans des bassins fermés (endoréiques): par ex., salars des hauts plateaux andins.



- Des gisements très contrastés :
- filons de pegmatites
 - salars (bassins endoréiques)

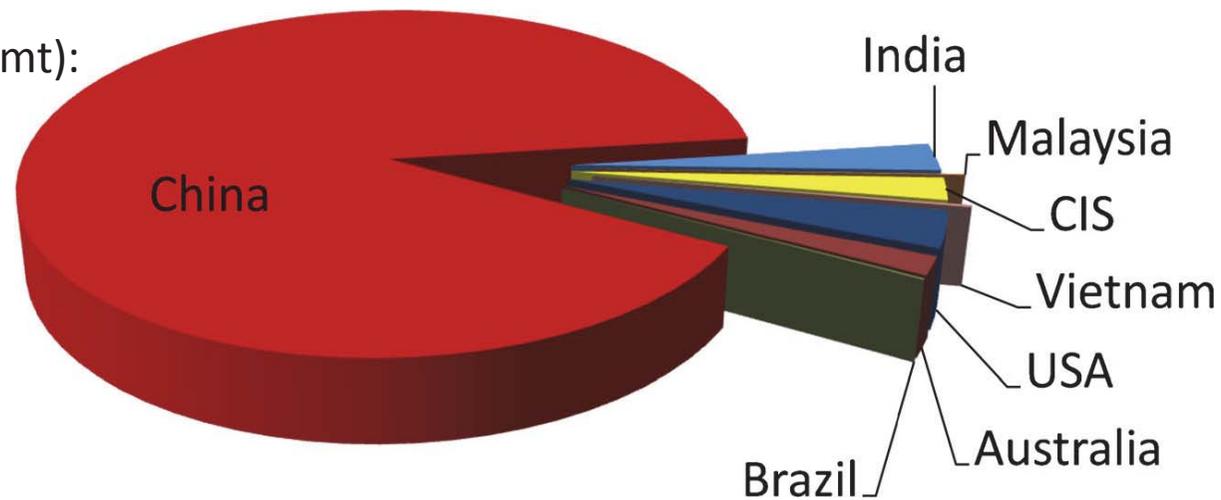


(Rodinia Lithium, 2015)

3^{ème} exemple: Les terres rares

"In the beginning of the 1980s, we sold REE at the price of salt. But they deserve the price of gold. We are just starting to protect our natural interests." (Wen Jiabao, 2010)

Production 2013 (en mt):
120 000 t



(Simandl, 2014)

IUPAC Periodic Table of the Elements

1
H hydrogen <small>(1.007; 1.008)</small>
2
He helium <small>4.003</small>

3
Li lithium <small>(6.938; 6.937)</small>
4
Be beryllium <small>9.012</small>

Key:
atomic number
Symbol
name
standard atomic weight

5
B boron <small>(10.80; 10.80)</small>
6
C carbon <small>(12.00; 12.02)</small>
7
N nitrogen <small>(14.00; 14.01)</small>
8
O oxygen <small>(15.99; 16.00)</small>
9
F fluorine <small>18.99</small>
10
Ne neon <small>20.18</small>

11
Na sodium <small>22.99</small>
12
Mg magnesium <small>24.31</small>

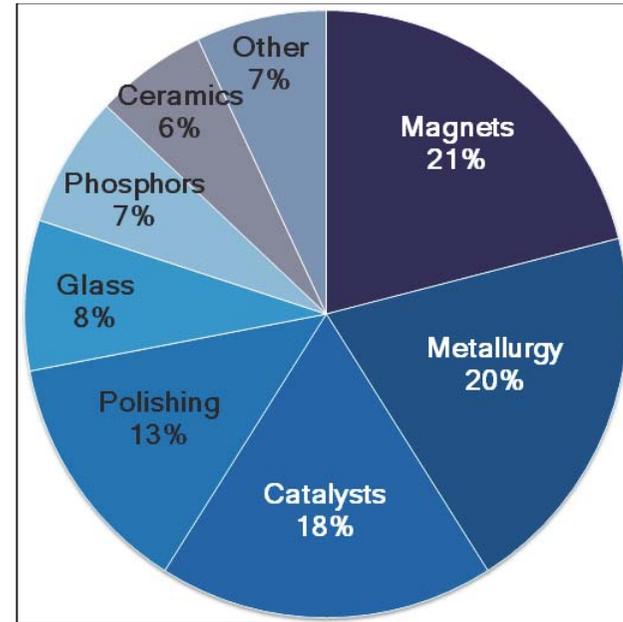
13
Al aluminium <small>26.98</small>
14
Si silicon <small>(28.08; 28.09)</small>
15
P phosphorus <small>30.97</small>
16
S sulfur <small>(32.05; 32.08)</small>
17
Cl chlorine <small>(35.44; 35.44)</small>
18
Ar argon <small>39.95</small>

19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K potassium <small>39.10</small>	Ca calcium <small>40.08</small>	Sc scandium <small>44.96</small>	Ti titanium <small>47.87</small>	V vanadium <small>50.94</small>	Cr chromium <small>52.00</small>	Mn manganese <small>54.94</small>	Fe iron <small>55.85</small>	Co cobalt <small>58.93</small>	Ni nickel <small>58.69</small>	Cu copper <small>63.55</small>	Zn zinc <small>65.38(2)</small>	Ga gallium <small>69.72</small>	Ge germanium <small>72.63</small>	As arsenic <small>74.92</small>	Se selenium <small>78.96(2)</small>	Br bromine <small>79.90</small>	Kr krypton <small>83.80</small>
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb rubidium <small>85.47</small>	Sr strontium <small>87.62</small>	Y yttrium <small>88.91</small>	Zr zirconium <small>91.22</small>	Nb niobium <small>92.91</small>	Mo molybdenum <small>95.94(2)</small>	Tc technetium	Ru ruthenium <small>101.1</small>	Rh rhodium <small>102.9</small>	Pd palladium <small>106.4</small>	Ag silver <small>107.9</small>	Cd cadmium <small>112.4</small>	In indium <small>114.8</small>	Sn tin <small>118.7</small>	Sb antimony <small>121.8</small>	Te tellurium <small>127.4</small>	I iodine <small>126.9</small>	Xe xenon <small>131.3</small>
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs caesium <small>132.9</small>	Ba barium <small>137.3</small>	Lanthanoids	Hf hafnium <small>178.5</small>	Ta tantalum <small>180.9</small>	W tungsten <small>183.8</small>	Re rhenium <small>186.2</small>	Os osmium <small>190.2</small>	Ir iridium <small>192.2</small>	Pt platinum <small>195.1</small>	Au gold <small>197.0</small>	Hg mercury <small>200.6</small>	Tl thallium <small>(204.3; 204.4)</small>	Pb lead <small>207.2</small>	Bi bismuth <small>209.0</small>	Po polonium	At astatine	Rn radon
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112		114		116		
Fr francium	Ra radium	actinoids	Rf rutherfordium	Db dubnium	Sg seaborgium	Bh bohrium	Hs hassium	Mt meitnerium	Ds darmstadtium	Rg roentgenium	Cn copernicium		Fl flerovium		Lv livermorium		

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La lanthanum <small>138.9</small>	Ce cerium <small>140.1</small>	Pr praseodymium <small>140.9</small>	Nd neodymium <small>144.2</small>	Pm promethium	Sm samarium <small>150.4</small>	Eu europium <small>152.0</small>	Gd gadolinium <small>157.3</small>	Tb terbium <small>158.9</small>	Dy dysprosium <small>162.5</small>	Ho holmium <small>164.9</small>	Er erbium <small>167.3</small>	Tm thulium <small>168.9</small>	Yb ytterbium <small>173.1</small>	Lu lutetium <small>175.0</small>

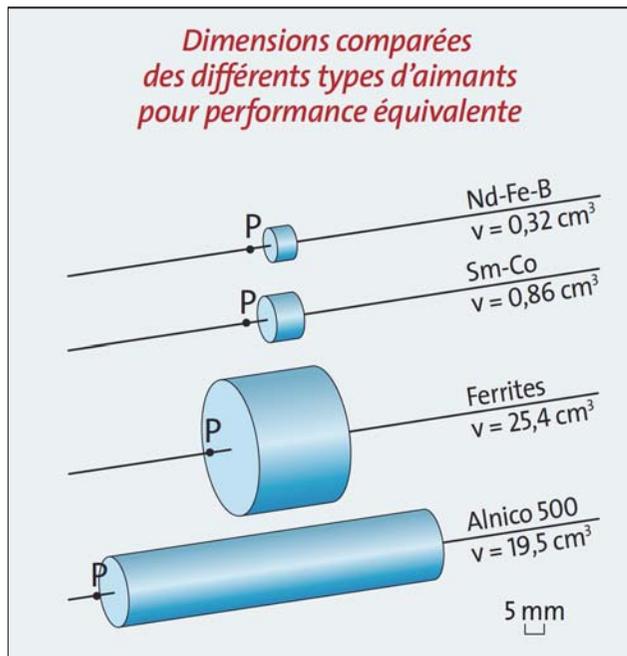
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac actinium	Th thorium <small>232.0</small>	Pa protactinium <small>231.0</small>	U uranium <small>238.0</small>	Np neptunium	Pu plutonium	Am americium	Cm curium	Bk berkelium	Cf californium	Es einsteinium	Fm fermium	Md mendelevium	No nobelium	Lr lawrencium

- Rares, au niveau des ressources pas des concentrations moyennes dans la croûte
- Lanthanides : des propriétés (géo)chimiques particulières



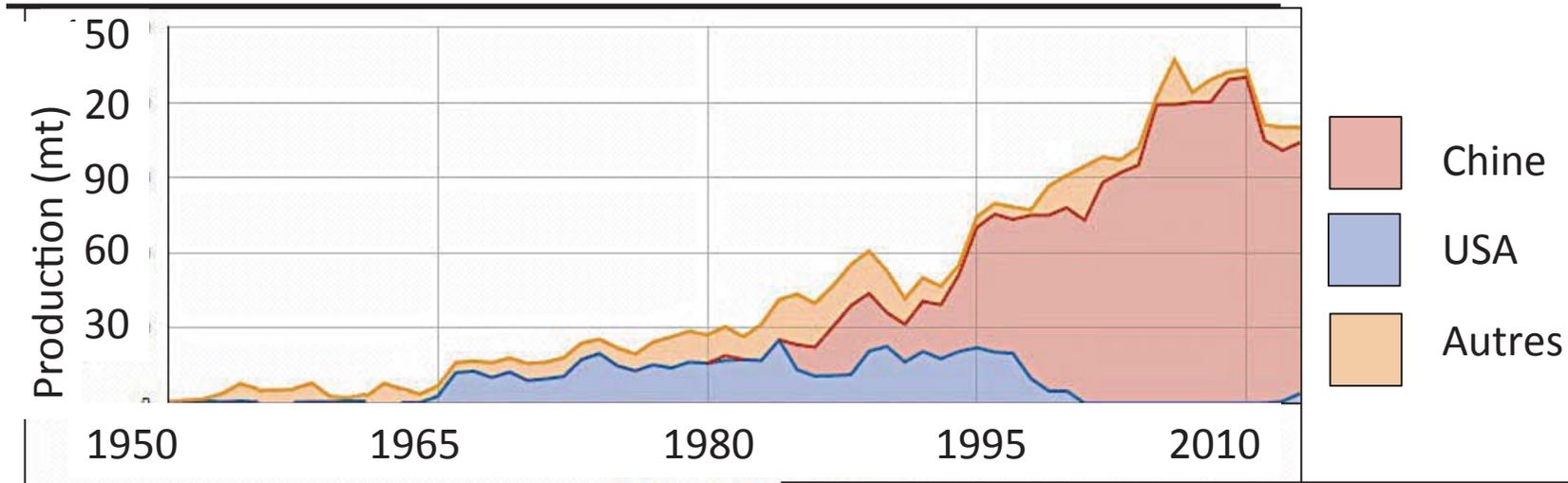
Des usages nombreux pour de nouvelles technologies...

Element	Price (\$US/kg)
Metal	
Ce	11–14
Dy	650–700
Er	70–75
Eu	1,250–1,300
La	10–13
Nd	100–104
Pr	152–162
Sm	33–36
Tb	950–1,050
Y	61–66



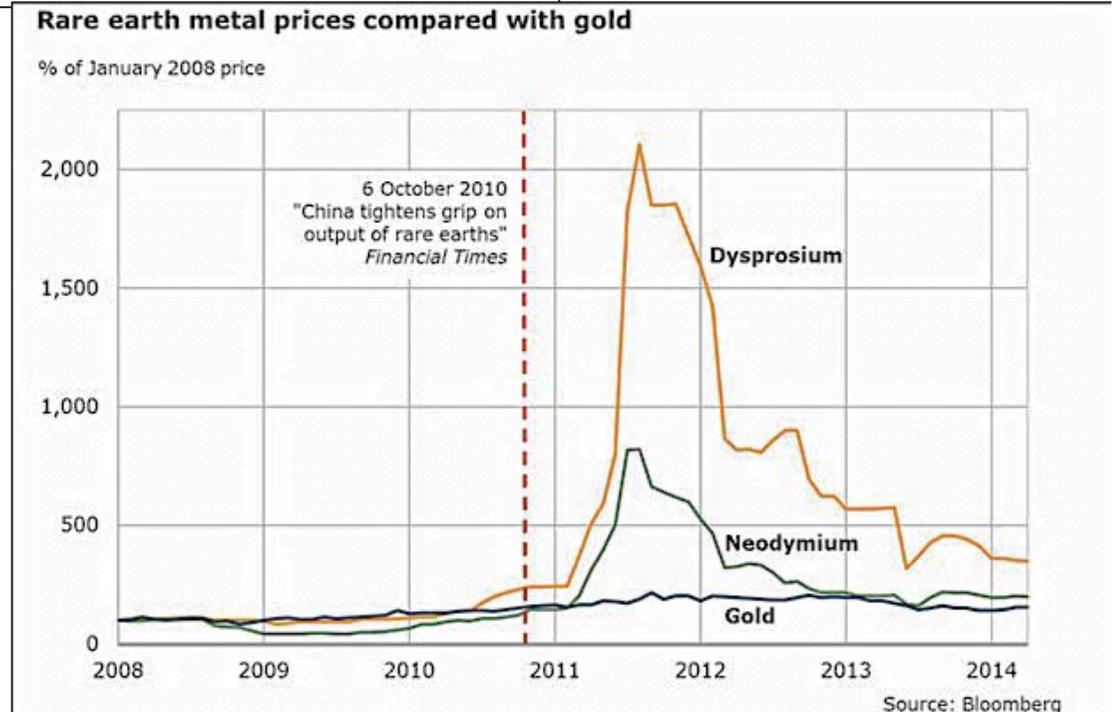
... et des prix très contrastés

La crise de 2010



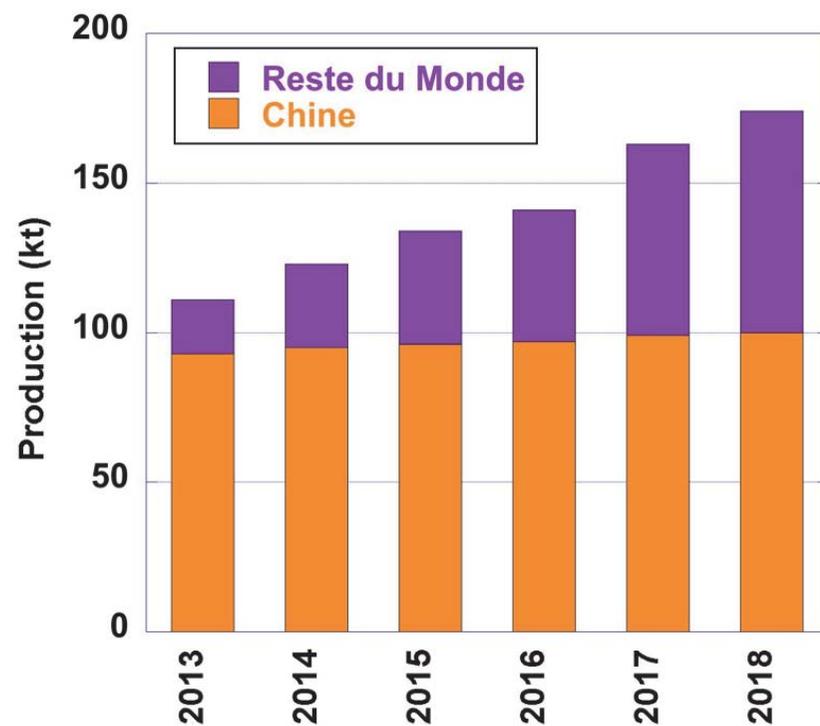
Une crise médiatisée:
les incidents de 2010 et leurs
conséquences sur le domaine des
terres rares.

Cours des terres rares: le
court terme.

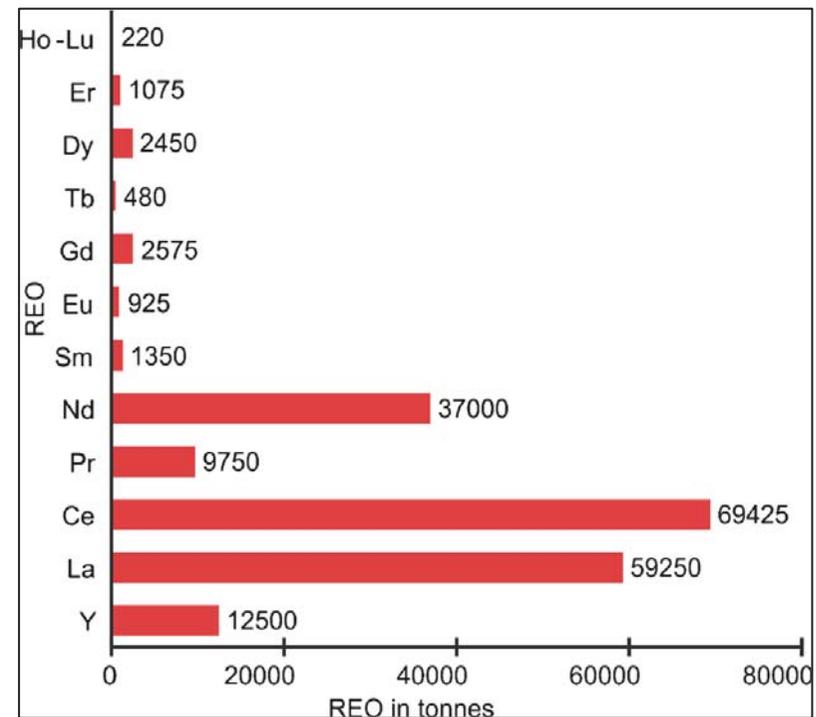


Les terres rares: après la crise

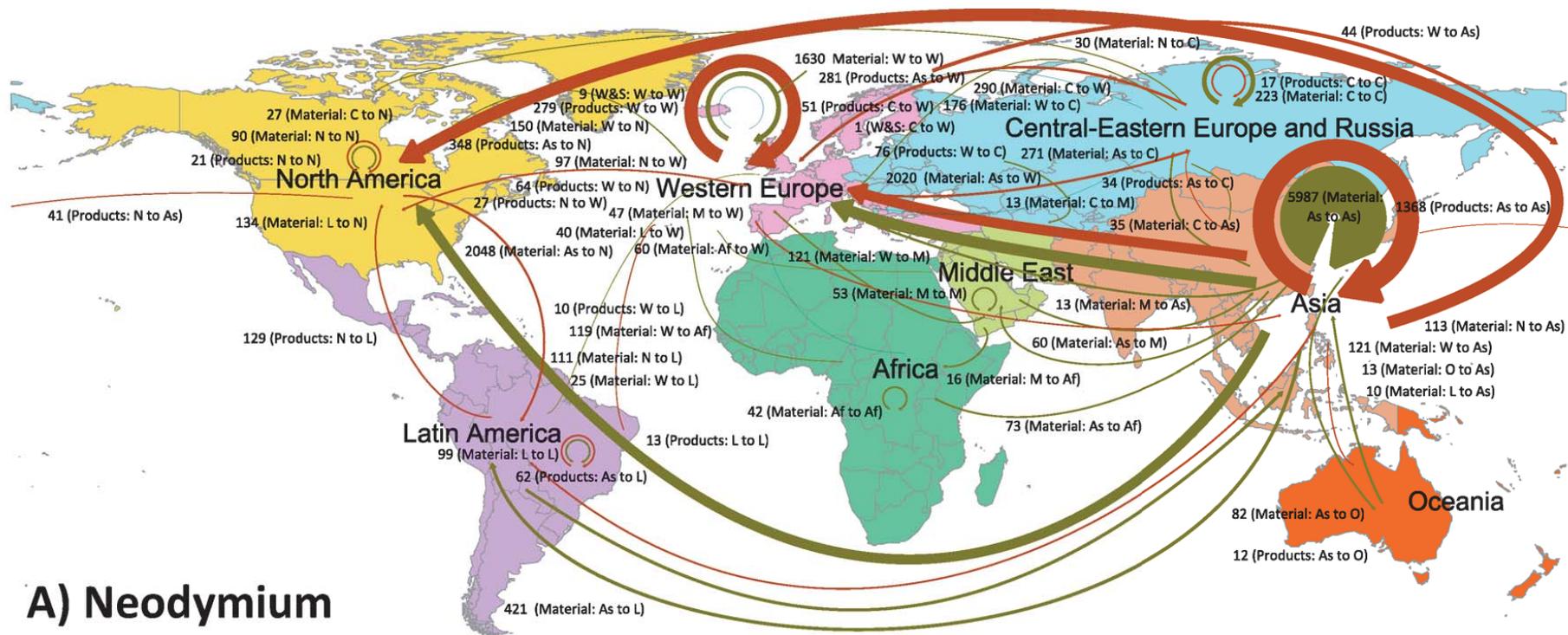
Réponse à moyen terme au forçage économique.



Production observée/prédite



Demande en terres rares en 2014
(Simandl, 2014)



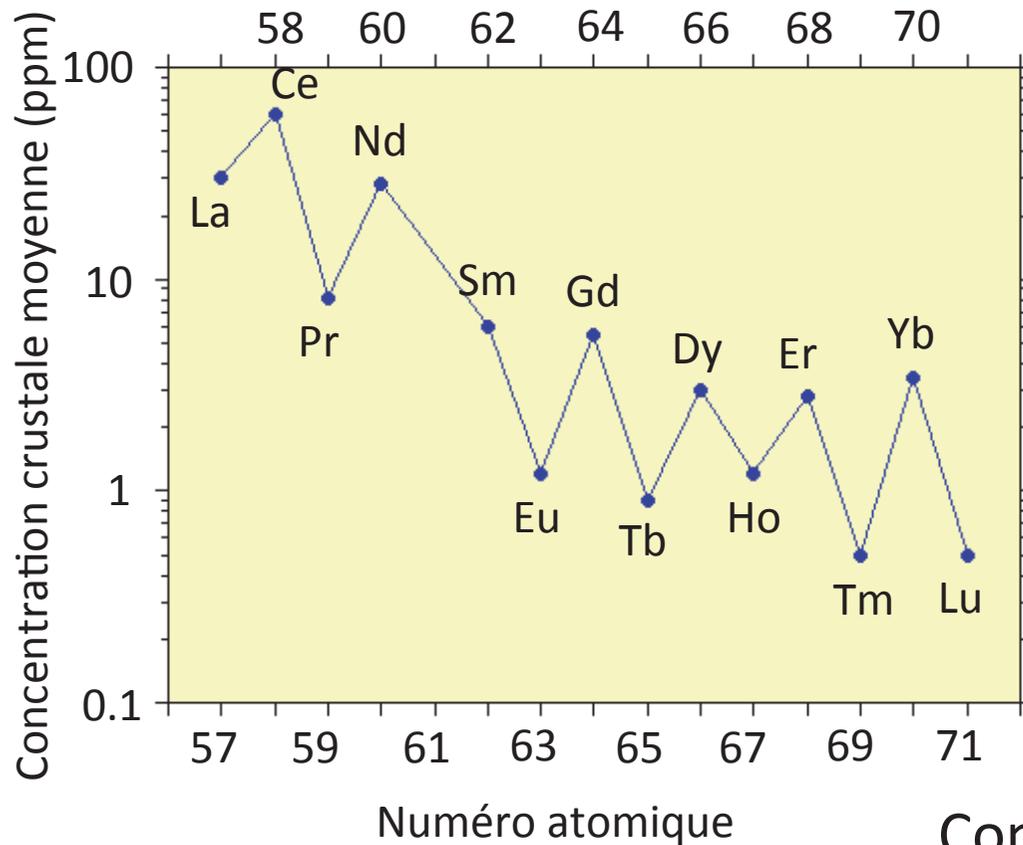
Les circuits commerciaux du néodyme en 2005 (en t) selon:

- Types de marchandises concernées : minerais, matériaux, produits et déchets (W&S)
- Régions du globe concernées : As: Asie, Af: Afrique, C: Europe centrale et Russie, L: Amérique Latine, M: Moyen Orient, N: Amérique du Nord, O: Océanie, W: Europe de l'Ouest.

Une abondance contrastée

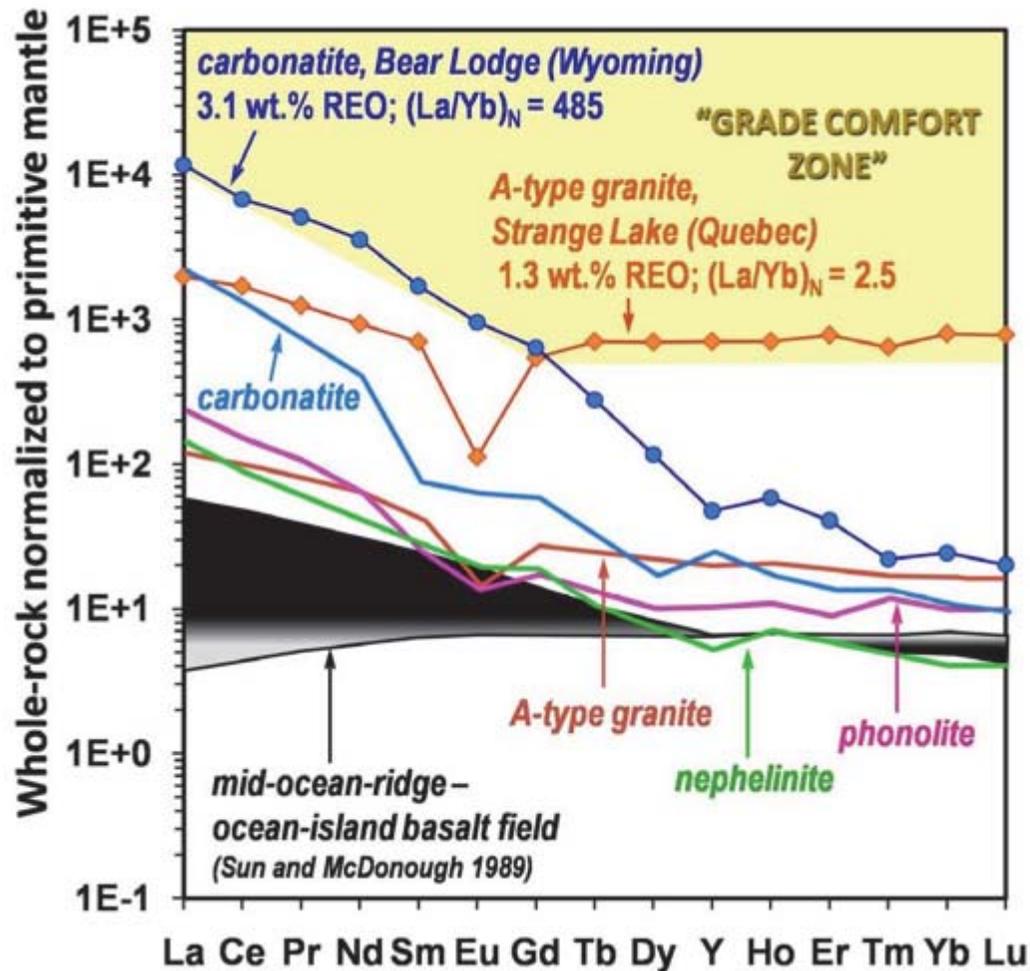
- Géochimie: les milieux de formation (magmas, fluides hydrothermaux) amènent des pré-concentrations importantes
- Cristallogéochimie: le "filtrage" sélectif, les terres rares se localisent dans des sites de taille adaptée
- Minéralogie: cette sélectivité de sites cristallins impose une localisation préférentielle des terres rares dans certains minerais
- Les pièges "exotiques": adsorption en surface des argiles

Une abondance contrastée entre les lanthanides



Contraste de concentration entre TR légères et lourds + Règle de Oddo-Harkins: normalisation des concentrations par rapport à une référence (ex.: un terme source).

Fractionnement géochimique des lanthanides au stade magmatique



(Chakhmouradian et Wall, 2012)

- Préférence des T.R. pour la fraction fondue des magmas: elles sont donc concentrées lorsqu'il y a peu de liquide fondu (taux de fusion faible ou cristallisation fractionnée importante).
- Processus efficaces, qui guident la distribution des gisements à l'échelle mondiale
- Les processus de concentration des terres rares légères sont plus efficaces que pour les terres rares lourdes

Une logique cristallochimique

Mineral class	Coordination number					
	11	10	9	8	7	6
		○ LREE				
				● HREE		
Carbonates	○	○	○ ●	○		
Silicates		○	○	○ ●	○ ●	●
Phosphates			○ ●	○ ●		
Titanates				○ ●		●
Fluorides			○			

Les sites disponibles dans les minéraux vont guider la minéralogie des TR. Sur 270 minéraux de terres rares, 3 espèces contiennent plus de 95% des TR : un phosphate pour Y et TR lourdes, un autre phosphate et un carbonate pour les TR légères.

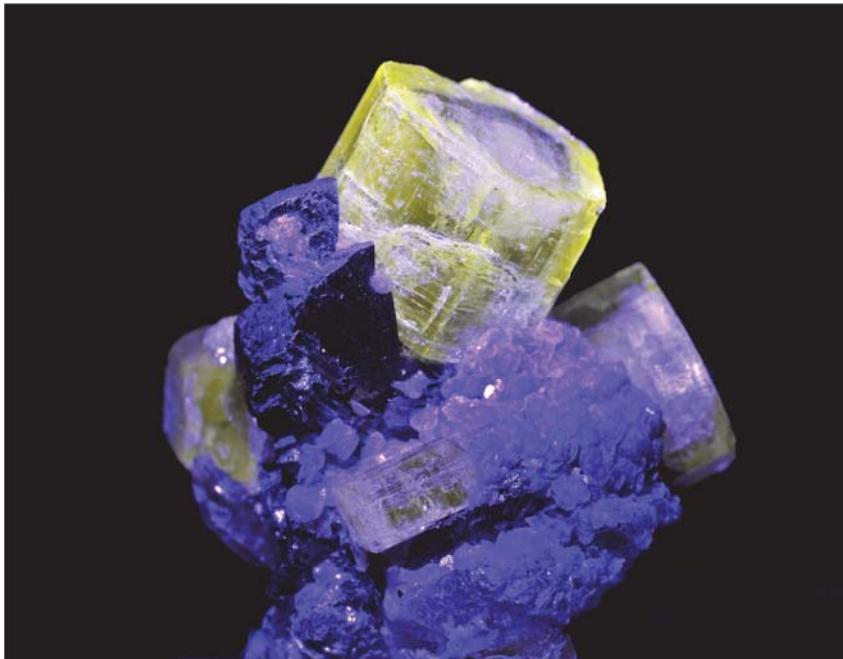


Bastnaésite-(Ce) (Pakistan)

Monazite-(Ce) et Quartz (Bolivie)



Xenotime-(Y) et
Rutile (Brésil)



Cristaux d'apatite fluorescente
(couleur bleue : traces de Eu^{2+}
remplaçant Ca^{2+})

Quelques gisements

Bayan Obo, Chine (hydrothermal)



Lovozero, Russie (hyperalcalin)



Mountain Pass, USA (carbonatite)

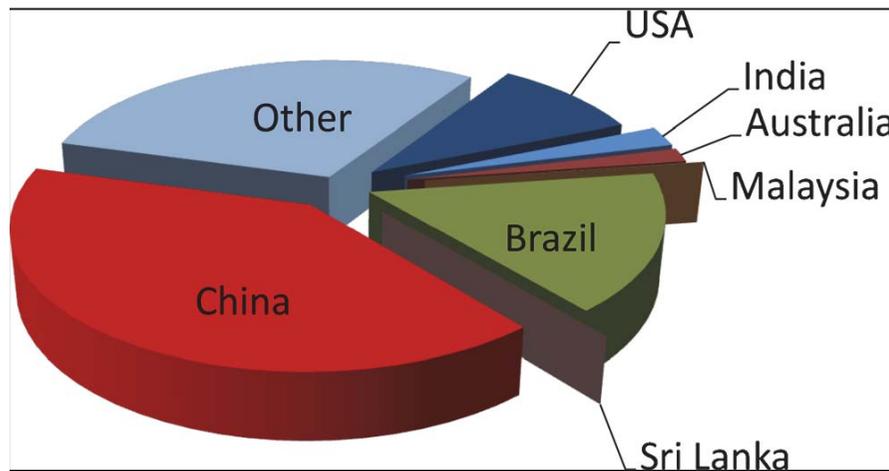


Mount Weld, Australie (latérite sur carbonatite)

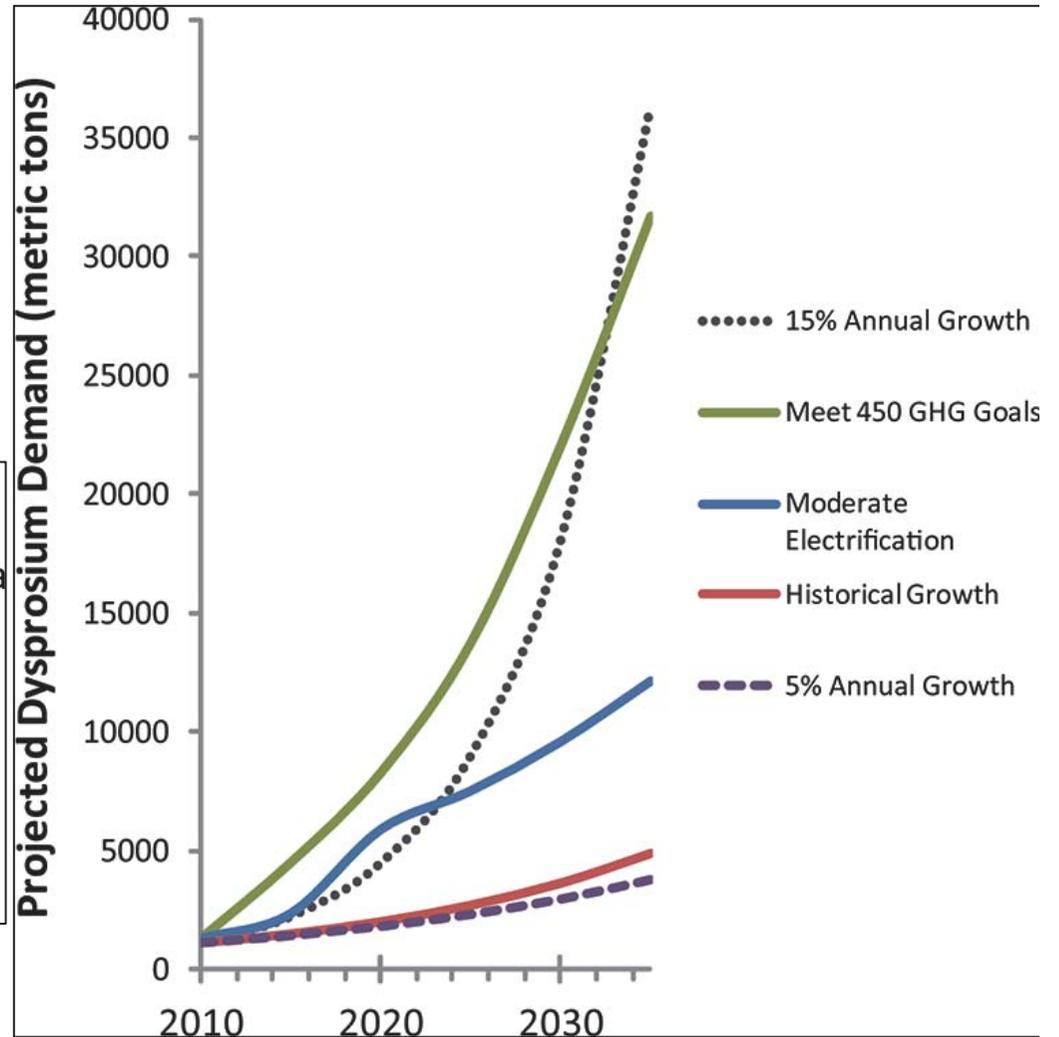


Des scénarios très différents selon les buts énergétiques recherchés.

Ressources évaluées à 140 Mt



(Simandl, 2014)



(Alonso et al., 2012)

Conclusion

- Les ressources minérales sont un observatoire unique du fonctionnement des sociétés humaines : observation depuis "l'arrière-boutique" de tous les secteurs, de l'agriculture jusqu'aux technologies de pointe.
- Remontant aux premiers âges de l'humanité, l'utilisation de ces ressources est une occasion de réflexion sur l'avenir à long terme de nos sociétés et sur l'importance des choix politiques.
- Une originalité par rapport à l'ensemble des réflexions prospectives sur le futur vient de la complexité de l'objet géologique : des gisements de classe mondiale ont été trouvés dans les dernières décennies, qui ne correspondaient pas à des modèles classiques.
- Le développement économique de l'exploitation des ressources minérales nécessite des durées longues, qui ne permettent pas de réagir rapidement à des situations de crise:
"Policymakers should not succumb to pressure to act too quickly or too expansively in the face of raw materials threat" (E. Gholz)
- La limitation ultime de l'utilisation des ressources minérales viendra d'autres paramètres : coût de l'énergie, accès à l'eau, contraintes environnementales, etc.: le prix du terme source ne pourra qu'augmenter dans la chaîne de transformation, à long terme.

UNIVERSITÉ IMPERIALE.



ACADÉMIE DE PARIS. FACULTÉ DES SCIENCES.

LES COURS de la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'ACADÉMIE DE PARIS seront ouverts le 22 avril 1811, dans une des Salles du Collège du Plessis, rue Saint-Jacques; ces Cours sont partagés en deux séries, de la manière suivante:

I.^{re} SÉRIE, SCIENCES MATHÉMATIQUES.

- le 22. avril M. LACROIX, professeur, enseignera le CALCUL DIFFÉRENTIEL ET INTÉGRAL, les mardis et samedis, de 11 heures et demie à 1 heure.
le 29. avril M. POISSON, professeur, enseignera la MÉCANIQUE, les lundis et vendredis de 8 heures et demie à 10 heures.
le 6. mai MM. BIOT, professeur, et DINET, professeur-adjoint, enseigneront l'ASTRONOMIE, les lundis et vendredis, de 11 heures et demie à 1 heure.
le 12. avril M. FRANŒEUR, professeur, enseignera l'ALGÈBRE SUPÉRIEURE, les lundis et vendredis, de 10 heures à 11 heures et demie.

Cours commun aux deux Séries.

- le 7. mai MM. GAY-LUSSAC, professeur, et HACHETTE, professeur-adjoint, enseigneront la PHYSIQUE, les mardis et jeudis, de 8 heures et demie à 10 heures.

II.^{me} SÉRIE, SCIENCES PHYSIQUES.

- le 10. Mai M. THÉNARD, professeur, enseignera la CHIMIE, les mercredis et vendredis, de 2 heures et demie à 4 heures.
le 23. avril MM. HAUY, professeur, et BRONGNIART, professeur-adjoint, enseigneront la MINÉRALOGIE et la GÉOLOGIE, les mardis et samedis, de 10 heures à 11 heures et demie.
le 24. avril MM. DESFONTAINES, professeur, et MIRBEL, professeur-adjoint, enseigneront la BOTANIQUE et la PHYSIQUE VÉGÉTALE, les mercredis et samedis, de 9 heures à 10 heures et demie.
le 25. avril MM. GEOFFROY-SAINTE-HILAIRE, professeur, et DUVERNOY, professeur-adjoint, enseigneront la ZOOLOGIE et la PHYSIOLOGIE, les mardis et samedis, de 2 heures et demie à 4 heures.

TABLEAU DE L'EMPLOI DE LA SEMAINE :

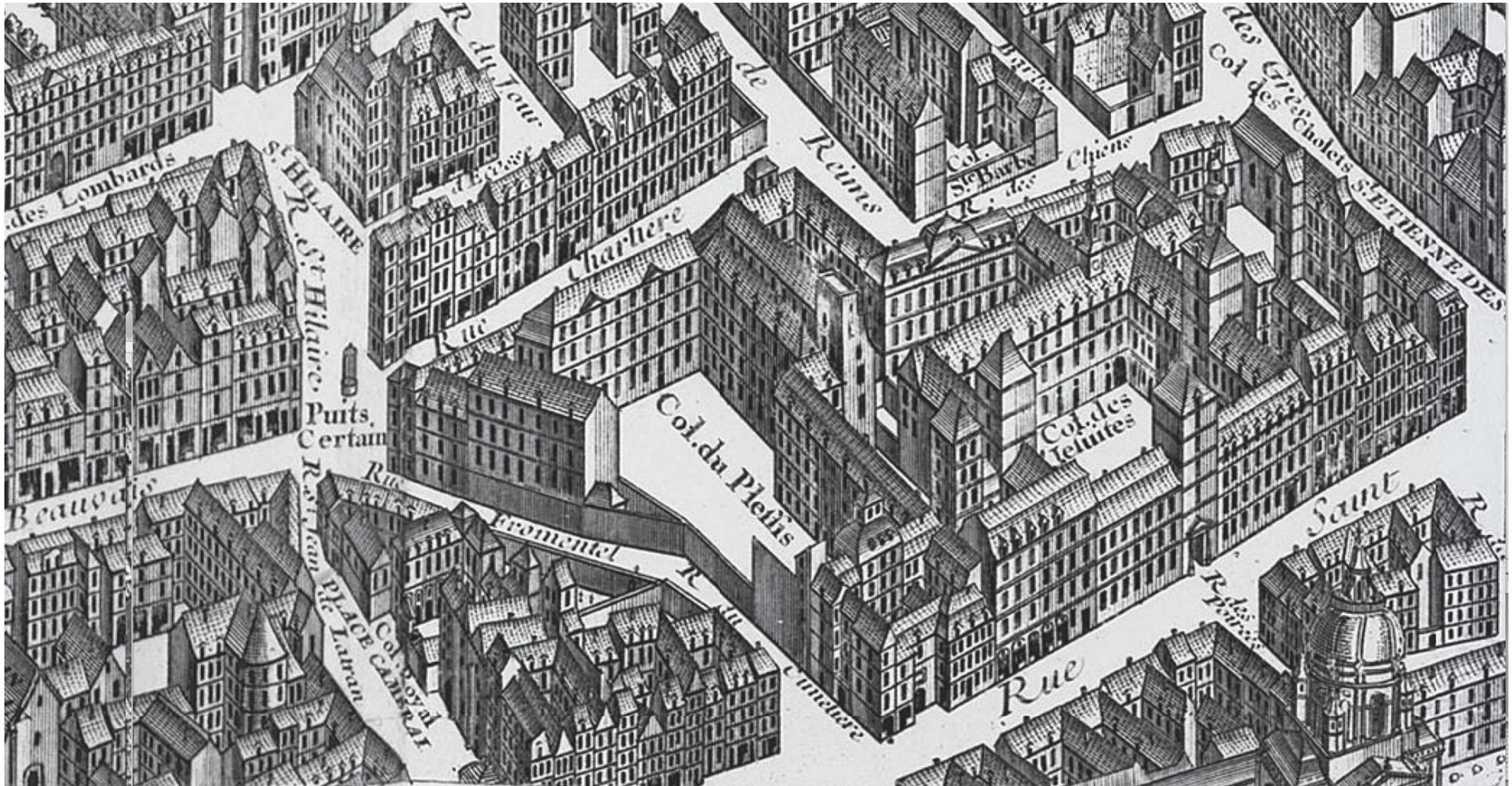
JOURS.	8 HEURES ET DEMIE.	10 HEURES.	11 HEURES ET DEMIE.	2 HEURES ET DEMIE.
Lundi	Mécanique	Algèbre supérieure	Astronomie	Zoologie
Mardi	Physique	Minéralogie	Calcul différentiel et intégr.	Chimie
Mercredi	Botanique [à 9 heures]			
Jeudi	Physique			
Vendredi	Mécanique	Algèbre supérieure	Astronomie	Chimie
Samedi	Botanique [à 9 heures]	Minéralogie	Calcul différentiel et intégr.	Zoologie

Le Registre des Inscriptions sera ouvert au Secrétariat de la Faculté, depuis le 17 avril jusqu'au 2 mai inclusivement.

Le Doyen de la Faculté des Sciences, S. F. LACROIX.

Un clin d'œil: un enseignement de minéralogie au Collège de France est un retour géographique aux origines de l'enseignement de la Minéralogie à Paris, donné pour la première fois par Haüy au Collège du Plessis en 1809 (actuel Lycée Louis Le Grand)...

... séparé du Collège de France par la rue du cimetière Saint Benoît.



Plan de Turgot (1734-1739)