UNIVERSITÉ DU BURUNDI
GRENIER DU SAVOIR DU BURUNDI
Dépôt institutionnel officiel
https://repository.ub.edu.bi

Analyse par spectroscopie de fluorescence à rayon x (xrf) des produits d'exploitation du gisement de terres rares de Gakara au Burundi

Niyukuri, Zacharie

2023-03
UB
https://repository.ub.edu.bi/handle/123456789/415

Document téléchargé depuis le **Grenier du Savoir du Burundi** — https://repository.ub.edu.bi

Université du BURUNDI

Faculté des Sciences

Département de Chimie

_____

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE A RAYON X (XRF) DES PRODUITS D'EXPLOITATION DU GISEMENT DE TERRES RARES DE GAKARA AU BURUNDI

Par:

Zacharie NIYUKURI

MÉMOIRE

Présenté en vue d'obtention

du diplôme de Master en Sciences Chimiques

ORIENTATION : Contrôle et Analyses Chimiques

_____

Sous la direction de : **Prof. Steve DE CLIFF**

Bujumbura, Mars, 2023

MEMBRES DU JURY

Président	: Prof. Jean Chrysostome NDAMANISHA
Secrétaire	: Dr. Manassé NIHORIMBERE
Directeur de mémoire	: Prof. Steve JURU DE CLIFF
Membre	: Prof. Aloys KATIHABWA

DEDICACE

A mes parents

A mes frères et sœurs

A la Révérende Sœur Béatrice KAMARIZA ; Directrice de l'école fondamentale Mgr Bernard BUDUDIRA

A la famille Madame Eulalie NIBIZI

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon Directeur de mémoire Professeur Steve De Cliff, qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de m'encadrer ; m'a conseillé et m'a dirigé dans le travail que j'ai élaboré. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements.

J'adresse également mes remerciements au Professeur Jean Chrysostome NDAMANISHA, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire durant la défense de ce travail.
Mes sincères remerciements s'adresse aussi au Docteur Manassé NIHORIMBERE, secrétaire du jury de mon travail qui m'a prodigué des conseils dès le début de mon travail jusqu'à ce jour. Que mes remerciements lui soient adressés.

J'exprime également mes vifs remerciements au Docteur Aloys KATIHABWA, membre du jury de mon mémoire, qui a accepté d'examiner et d'apporter des jugements à mon travail.

De par la disponibilité dont ils ont fait preuve à mon égard et les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués, j'ai bénéficié d'un encadrement scientifique épanouissant.

Mes remerciements s'adressent également à son Excellence Ministre de l'Hydraulique, de l'Energie et Mine qui a accepté de nous accorder l'autorisation d'accès aux échantillons de concentrés des terres rares et à tout le personnel de l'usine de traitement des terres rares de KABEZI, Rainbow qui m'a facilité dans la prise des échantillons des rebuts solides et liquides.

Je souhaite également remercier **Monsieur Didace NTIRAMPEBA, Directeur Général de l'OBM** d'avoir accepté de m'accueillir comme stagiaire au sein de L'Office Burundais des mines et Carrières dont la responsabilité lui est confiée.

J'adresse également mes remerciements aux **employés de l'OBM en** général pour l'accueil chaleureux ; et **à Madame Béatrice NKURUNZIZA, Directrice de laboratoire à l'OBM** pour son accueil chaleureux ; la permission d ; analyse des échantillons de mon travail de mémoire et son accompagnement tout au long de mon stage.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent également à ma famille et plus précisément à mes parentspour leur soutien et leurs affections tant morales que financiers durant mes études et tout au long de la préparation de ce travail. Une pensée particulière à la personne qui m'a soutenu tout au long de ce travail, à tous mes camarades de classe et à tous ce qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire de près ou de loin, je leur dédie ici mes remerciements infinis.

RESUME

Les métaux de terres rares sont très nombreux, mais seulement deux d'entre eux forment des gisements importants exploités industriellement. La bastnaésite(Ce,La,Y)(CO_3)F) est un minerai de terres rares lourdes essentiellement tandis que la monazite((Ce,La,Nd,Th)PO_4) est un minerai de terres rares légers , du thorium et un sous-produit du traitement de l'ilménite(minerai de Titane).

Cette étude consiste, dans un premier temps, à réaliser des études par spectroscopie de fluorescence à rayon-X (XRF) sur une série de huit échantillons de concentré de terres rares de Gakara afin de déterminer la teneur exacte des substances qui le composent et la concentration de chaque substance.

Dans un second temps, cette étude porte sur les déchets solides et liquides générés par l'usine de concentration de Kabezi. Cette analyse vise, d'une part, à vérifier si ces déchets ne contiennent pas des quantités de terres rares pouvant représenter une certaine valeur économique.

Les résultats d'analyses par la spectrométrie de fluorescence à rayon X effectuées sur les rebuts de terres rares de l, usine de concentration de Kabezi confirment la présence de certains métaux de terres rares dans un mélange de deux échantillons des rebuts solides et liquides.

L'analyse par XRF d'une série de huit échantillons de concentré de terres rares de Gakara montre la présence de sept éléments de terres rares, à savoir l'yttrium (Y), le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le samarium (Sm) et gadolinium (Gd). Quantitativement, les résultats montrent que le Ce est le plus abondant avec une teneur de 37.75%, suivi du La (20.52%), du Nd (12.14%), du Pr (2.80) et du Sm (1.01%).

Ces sept éléments de terres rares totalisent ensemble une teneur TREO (Total Rare EarthOxide) de 65.78 ± 0.29%, et une teneur TREE (Total Rare EarthElements) de 74.86 ± 0.33%.

L'analyse en métaux et oxydes d'éléments du groupe radioactif contenus dans un concentré de terres rares de Gakara confirment la présence de ces éléments. Le Plomb est à : 0 ,81 % ; le Thorium à : 0 ,10 % et l ; uranium à : 0, 08 %. Les résultats d'analyse des rebuts solides et liquides confirment la présence des éléments de terres rares dans les rebuts solides et liquides dont Ce : 7.030 %, La : 3 .890 % et Nd : 2.280 % en abondance ainsi que les éléments du groupe radioactifs dont le Pb : 0.365 % et Th : 0.144 %.

Enfin, nous rappelons que la connaissance exacte des constituants d'une matière est un passage obligé qui mène à sa caractérisation complète. Dans le cas présent, le défis consiste en la séparation et le raffinage du concentré de terres rares de Gakara en ses oxydes de terres rares ou même en ses métaux de terres rares, pour en tirer plus de valeurs ajoutées. La prochaine étape devrait donc se focaliser sur la recherche des techniques de séparation les mieux adaptées à la monazite en vue de développer le procédé le plus optimal en termes de rapport qualité/coût et tenant compte des préoccupations environnementales, préalable à la construction au Burundi d'une usine de séparation des terres rares.

Mots-clés : Terres rares ; Concentrés ; Rebuts ; XRF ; Gakara;Kabezi

ABSTRACT

Rare earth metals are very numerous, but only two of them form significant industrially exploited deposits. Bastnaesite(Ce,La,Y)(CO3)F) is a heavy rare earth ore mainly while monazite((Ce,La,Nd,Th)PO4) is a light rare earth ore, thorium and a by-product of ilmenite processing (titanium ore).

This study initially consists of performing X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy studies on a series of eight samples of Gakara's rare earth concentrate to determine the exact content of the substances that compose it and the concentration of each substance.

Secondly, this study focuses on solid and liquid waste generated by the Kabezi mill. This analysis aims, on the one hand, to verify whether this waste does not contain quantities of rare earths that may represent a certain economic value.

X-ray fluorescence spectrometry results on rare earth scrap at the Kabezi Mill confirm the presence of certain rare earth metals in a mixture of two solid and liquid waste samples.

XRF analysis of a series of eight rare earth concentrate samples from Gakara shows the presence of seven rare earth elements, namely yttrium (Y), lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm) and gadolinium (Gd). Quantitatively, the results show that Ce is the most abundant with a content of 37.75%, followed by La (20.52%), Nd (12.14%), Pr (2.80) and Sm (1.01%).

These seven rare earth elements together have a TREO (Total Rare Earth Oxide) grade of 65.78 ± 0.29%, and a TREE (Total Rare Earth Elements) grade of 74.86 ± 0.33%.

The analysis of metals and oxides of elements of the radioactive group contained in a rare earth concentrate of Gakara confirms the presence of these elements. Plomb is at 0.81%; Thorium to: 0, 10% and uranium at: 0.08%. Solid and liquid waste analysis results confirm the presence of rare earth elements in solid and liquid waste including Ce: 7.030%, La: 3.890% and Nd: 2.280% in abundance as well as the elements of the radioactive group including the Pb: 0.365% and Th: 0.144%.

Finally, we recall that the exact knowledge of the constituents of a matter is an obligatory passage that leads to its complete characterization. In this case, the challenge is to separate and refine Gakara's rare earth concentrate into its rare earth oxides or even rare earth metals, to extract more added value.

The next step should therefore focus on finding the most suitable separation techniques for monazite in order to develop the most optimal process in terms of quality/cost ratio and taking into account environmental concerns, prior to the construction of a rare earth separation plant in Burundi.

Keywords: Rare earths; Concentrated; Scrap; XRF; Gakara; Kabezi

TABLE DES MATIERES

MEMBRES DU JURY i

DEDICACE ii

REMERCIEMENTS iii

RESUME iv

ABSTRACT v

TABLE DES MATIERES vi

LISTE DES TABLEAUX viii

LISTE DES FIGURES ix

LISTE DES ABREVIATIONS ET SIGLES x

AVANT-PROPOS xi

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE 1

I.1. Contexte de ce travail de recherche 1

I.1.1. Historiques et définition des terres rares 1

I.1.2. Le gisement de terres rares de Gakara au Burundi 4

I.2. Intérêt du sujet et questions de recherche 4

I.2.1. Problématique sur la teneur du concentré de Terres Rares de Gakara 4

I.2.2. Problématique sur les aspects environnementaux liés à l'exploitation des Terres Rares de Gakara 6

I.2.3. Problème majeur et questions de recherche 7

CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTERATURE SUR LES TERRES RARES ET LEUR EXPLOITATION 8

II.1 : Cadre théorique sur les Terres Rares 8

II.2. Différents usages de TerresRares 9

II .3. Evolution des prix moyens des oxydes de Terres Rares en dollar/kg/an 12

II. 4 Propriétés physico-chimiques des Terres Rares 13

II .5. Méthodes et instruments d ; analyse des terres rares 14

II.6. Méthodes d'extraction et séparation des Terres Rares 14

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS DE CONCENTRES DE TERRES RARES DE GAKARA..... 16

III. 1. Les échantillons analysés..... 16

III. 2. Préparation et analyse des échantillons..... 18

III.2.1 Matériels et équipements 18

III.2.2. Préparation des échantillons..... 18

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS 20

IV.1. Analyse qualitative d'un concentré de Terres Rares de Gakara..... 20

IV.2. Résultats d'analyse du Concentré de Terres Rares de Gakara - Moyenne sur huit échantillons..... 21

IV.3. Total des Métaux de Terres Rares (Total Rare EarthsElements) contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara..... 23

IV.4. Teneurs en métaux et oxydes d'éléments du groupe radioactif (thorium, plomb et uranium) contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara 25

IV.5 : RESULTATS D'ANALYSE ELEMENTAIRE DES REBUTS SOLIDES ET LIQUIDES PRODUITS PAR L'USINE DE CONCENTRATION DU GISEMENT DES TERRES RARES DE GAKARA..... 27

IV.5.1. Résultat d'analyse par XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans un mélange des rebuts solides et liquides prélevés au fonds du premier puits de lavage du concentré de Terres Rares de Gakara. Moyenne sur deux échantillons...... 27

IV.5.2. Résultat d'analyse par XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans les rebuts liquides du dernier puits équipé d'un moteur de recyclage de l'eau : Moyenne sur trois échantillons...... 29

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 32

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 33

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Domaines d'applications des différents éléments de Terres Rares 9

Tableau II: Evolution des prix moyens des oxydes de Terres Rares en dollar/kg/an 12

Tableau III: Résultats d'analyse élémentaires et en oxydes d'un concentré de Terres Rares de Gakara - Moyenne sur huit échantillons..... 21

Tableau IV: Total des Métaux de Terres Rares contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara 23

Tableau V: Total des Métaux de Terres Rares contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara 25

Tableau VI: Résultat d'analyse XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans un mélange des rebuts solides et liquides prélevés au fonds du premier puits de lavage du concentré de T ……...…….27

Tableau VII: Résultat d'analyse XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans les rebuts liquides 30

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Classement des métaux de terres rares dans le tableau périodique 3
Figure 2:407 tonnes de concentrés de terres rares de Gakara dans les stocks de RainbowMining Burundi, en 2022 6
Figure 3: Evolution des prix moyens des oxydes de Terres Rares en dollar/kg/an 13
figure 4: Diagramme d'écoulement utilise pour l'extraction des TRs…….15
Figure 5: Echantillons des concentrés de Terres Rares 16
Figure 6: Lieux d'échantillonnages des rebuts solides 17
Figure 7: Lieux d'échantillonnages des rebuts liquides 18
Figure 8: Spectre XRF typique de l'analyse du concentré de Terres Rares de Gakara 20
Figure 9: Total des Métaux de Terres Rares (Total Rare EarthsElements) contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara 24
Figure 10: Total des oxydes de terres rares contenus dans un concentré de terres rares de gakara 24
Figure 11: Teneurs en métaux et oxydes d'éléments du groupe radioactif contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara..... 26
Figure 12: Terres rares et éléments du groupe radioactifs présents dans les rebuts solides 29
Figure 13: Terres rares et éléments du groupe radioactifs présents dans un mélange de rebuts solides/ liquides. 31

LISTE DES ABREVIATIONS ET SIGLES

XRF : Spectrométrie de Fluorescence aux rayons X

TREO : Oxydes d'éléments de Terres Rares

TREE: Total rare earths element

Kg: Kilogramme

REE : Rare earthselements

OTR : Oxyde de Terres Rares

ETR : Eléments de terres rares

TR: Terresrares

TREM: Total rare earths metals

SEG : Samarium, europium et gadolinium

OBM : Office Burundais des mines et carriers

ICP : Plasma à couplage inductif

ELL : Extraction liquides-liquides

EDTA : éthylène diamine tétraacétique

AVANT-PROPOS

Ce travail de mémoire est réalisé dans l'optique de l'obtention du diplôme de Master en Sciences Chimiques, orientation Contrôle et Analyses Chimiques. Les technologies des terres rares incluent un éventail de plus en plus large de secteurs industriels, Ces métaux, regroupés en raison de leurs similitudes chimiques et physiques, comprennent les 14 lanthanides du tableau périodique des éléments.

L'objectif de ce travail est de contribuer, dans un premier temps, à réaliser une étude par spectroscopie de fluorescence à rayon-X (XRF) sur une série d'échantillons de concentré de terres rares de Gakara afin de déterminer la teneur exacte des substances qui le composent et la concentration de chaque substance.

Dans un second temps, cette étude porte sur les déchets solides et liquides générés par l'usine de concentration de Kabezi. Avant tout, l'analyse vise, d'une part, à vérifier si ces déchets ne contiennent pas des quantités de terres rares pouvant représenter une certaine valeur économique, mais aussi des éléments du groupe radioactif généralement associés à la plupart des gisements de Terres Rares de Gakara.

Les résultats trouvés dans cette étude contribueraient à la connaissance de la teneur exacte du minerai de Terres Rares de Gakara, la concentration de chaque substance et la composition des rebuts solides et liquides générés par l'usine de concentration des Terres Rares de Kabezi.

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

I.1. Contexte de ce travail de recherche

I.1.1. Historiques et définition des terres rares

La découverte des terres rares est l'une des histoires les plus longues et les plus compliquées de toutes celles qui concernent les sciences physico-chimiques.

En 1794 ; Johan Gadolin avait découvert l'ytterbia[2] (Oxyde naturel d'yttrium Y_2O_3) ; également connu sous le nom d'yttria, un solide blanc à six coordonnée. La découverte des terres rares débute en 1787 en Suède**(Gadolin, 1794).**

Le « Cérite[1] » qui est le premier minerai de terre rare a été trouvé en 1750, mais considéré d'abord comme un composé de tungstène. Pendant cinquante ans de recherche, simultanément, des recherches mettent en évidence un oxyde encore inconnu, la ceria**(Des et al., 1999)**. En 1787 le suédois, Carl axel Arrhenius, découvre la première terre rare dans une carrière près de Stockholm**(Poisson, 2012)**.

Bien qu'elles soient utilisées en petite quantité, elles sont aujourd'hui irremplaçables dans la fabrication de nombreux produits, ce qui en fait des ressources éminemment convoitées **(Bertrand, 2012a).**

La grande majorité de la population mondiale ne connaissent ce que sont les « terres rares ». Cela est la base de l'industrie des hautes technologies. Actuellement sans elles, notre mode de vie serait inconvenable. Comme le charbon au XIXe et le pétrole au XXe siècle, ces minerais sont aujourd'hui le moteur de la révolution industrielle **(Rozes, 2016).**

Les « Terres rares », comme son nom l'indique, sont formées de deux mots dont « terres » le terme qui désigne des oxydes réfractaires au feu, et « rares » car les chimistes ont cru qu'elles se présentent en petites quantités dans le monde. Elles sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev **(Rozes, 2016).**

Les « terres rares » ont été découvertes à la fin du XVIIIe siècle et au début du XIXe siècle dans des minerais (les terres), peu courants à l'époque et à l'exploitation commerciale très compliquée parce que ces minerais étaient éparpillés et la séparation des terres difficile, d'où leur rareté **(Guilhaudis & Fontanel, 2021)**.

Rappelons au passage, que le mot « terres » était le nom donné par les chimistes aux oxydes métalliques supposés être des corps simples. L'épithète « rares » rappelle les difficultés rencontrées par les chimistes pour les isoler et leur concentration supposée faible dans les minerais **(Nicolas et *al*., 2021).**

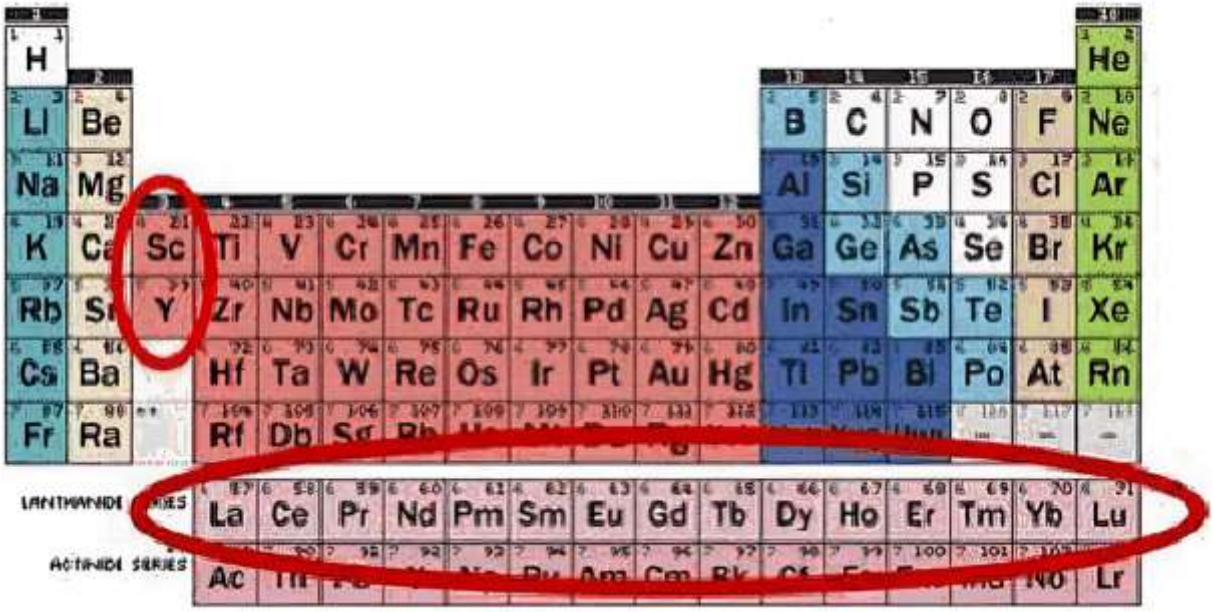


Figure 1: Classement des métaux de terres rares dans le tableau périodique

Les éléments de terres rares (REE) sont des métaux importants utilisés dans les technologies de l'énergie et de l'information vertes et à faible émission de carbone et sont largement utilisés pour les études petrogénétiques géologiques. Il devient de plus en plus évident que les ETR peuvent être mobiles dans certains fluides hydrothermaux et même former des gisements hydrothermaux d, ETR **(Stefan S. et al. 2019)**.

Ils Comprennent les éléments scandium (Sc), yttrium (Y) et 15 éléments de la famille de lanthanides avec des numéros atomiques successifs de 57 à 71. Les métaux de terres rares sont constitués du lanthane (La), du cérium (Ce), du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l'europium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l'holmium (Ho), de l'erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb) et du lutétium (Lu).

L'occurrence des éléments de terres rares (ETR) est largement reportée dans les minerais de phosphates à travers le monde (**Rabah Kechiched[a] et al.2017)**.

Plusieurs diphosphates sont des diphosphates de terres rares, qui représentent le groupe des lanthanides (noté par Ln), constitués de quinze éléments ; de lanthane (Z = 57) au lutécium (Z = 71). Ces éléments sont situés tous dans une même ligne du tableau périodique. La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par (Xe) celle du xénon : (Xe) $6s^2$ $5d^1$ 4fn ou n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium (**FEKIEUR et al. 2015).**

L'yttrium (numéro atomique 39) et le scandium (numéro atomique 21), sont des métaux de transition du groupe IIIA, mais ne sont pas dans la famille des lanthanides. Ils sont généralement inclus avec les TR car ils se trouvent naturellement dans les mêmes minéraux et ont des propriétés chimiques similaires **(Chour, 2018).**

I.1.2. Le gisement de terres rares de Gakara au Burundi

Le gisement de terres rares de Gakara est situé sur un périmètre de Gakara qui chevauche sur les communes Kanyosha, Mukike et Mutambu. L'usine de concentration est, quant à elle, situé à Kabezi sur la route Bujumbura-Rumonge, en commune Kanyosha.
Avec des teneurs in situ comprises entre 47 et 67% de l'oxyde de terres rares (TREO), Gakara est l'un des plus riches gisements de terres rares au monde. Thyssenkrupp Materials Trading, partenaire de Rainbow, a commencé sa production et ses ventes au quatrième trimestre 2017(http://www.rainbowrareearths.com/).

La branche occidentale du Rift est-africain abrite de nombreuses carbonatites[3] (les carbonatites sont définies comme des roches ignées qui contiennent plus de 50 % de minéraux carbonatés **(Streckisen, 1980).** Les classes de carbonatite sont reconnus : (i) calcite-carbonatite; ii) dolomite-carbonatite, parfois aussi appelé beforsite; iii) ferrocarbonatite qui porte les minéraux carbonatés essentiels riches en fer; et iv) natrocarbonatite qui est composé de Na-Ca-K Carbonatés (**Cambridge University Press:** 05 **July 2018**). Des massifs plutoniques alcalins ; le gisement des terres rares de Gakara est l'un des gisements de la plus haute qualité au monde .Ce gisement, probablement liés à une activité magmatique-hydrothermale carbonatée, il est situé près du lac Tanganyika au Burundi, le long de la branche occidentale du Rift est-africain. Les observations sur le terrain suggèrent que les veines minéralisées se sont formées dans la croûte supérieure**(Ntiharirizwa et al., 2018)**

I.2. Intérêt du sujet et questions de recherche

I.2.1. Problématique sur la teneur du concentré de Terres Rares de Gakara

Les technologies des terres rares incluent un éventail de plus en plus large de secteurs industriels **(Long et al., 2012), Pai et al., 2015)**. Ces métaux, regroupés en raison de leurs similitudes chimiques et physiques, comprennent les 14 lanthanides du tableau périodique des éléments, plus l'yttrium (Y) **(Long et al., 2010**). Les terres rares sont subdivisées de manière informelle en terres rares légères (light rare earthelement, LREE - La à Sm) et en terres rares lourdes (heavy rare earthelement, HREE - Eu à Lu et Y) (**Kato et al., 2011)**. Le groupe HREE est particulièrement important pour les technologies émergentes dans les secteurs de l'énergie

verte, de la défense et de l'électronique **(Humphries, 2010), Long et al., 2012 ; (Gillespie et al., 2011)**, **Kato et al., 2011**).

Actuellement, plus de 95% des Terres Rares mondiales sont produites en Chine à partir de deux types de gisements (**Humphries, 2010, Long et al., 2010)** : le gisement de Bayan Obo, considéré comme le plus grand gisement de Terres Rares au monde, est un gisement de carbonatite ignée dominé à 80 % par LREE **(Hayes et al., 2011), (Kynicky et al., 2012), (Verplanck et al., 2014)**. Les gisements d'argile du sud de la Chine, bien que petits et à faible teneur, dominent le marché des HREE (**Long et al., 2012 , Kynicky et al., 2012).**

Le Burundi dispose de gisements de terres rares à Gakara, situé à une dizaine de kilomètres de la capitale économique Bujumbura. Les études antérieures sur la minéralogie du gisement de Terres Rares de Gakara indiquent que ledit gisement est constitué d'un mélange de bastnaésites et de monazites **(NTIHARIRIZWA S. 2018).** La bastnaésite est un fluoro-carbone de formule (Ce, La)CO_3F ou (Y, Ce)CO_3F, tandis que la monazite un phosphate de formule générale (Ce, La, Nd, Sm, Gd, Y, Th)PO_4 pouvant être divisée en ses variantes, à savoir la Monazite-Ce (Ce, La Nd)PO_4, la Monazite-La (La, Ce, Nd)PO_4, la Monazite-Nd (Nd, La, Ce)PO_4 et la Monazite-Sm (Sm, Gd, Ce)PO_4.

Le permis d'exploitation du gisement de Gakara est délimité sur un périmètre comprenant les sites de Gasagwe, Kiyenzi, Murambi Sud et Gomvyi Centre. Selon les informations diffusées par le site web de NS Energy (NS Energy, Gakara Rare Earth Project), ce gisement serait l'un des gisements de terres rares les plus riches au monde et surement la seule mine de terres rares en exploitation en Afrique.

La première estimation des ressources du gisement de Gakara conformément aux normes du code JORC (code des résultats d'exploitation minières) pour le projet de terres rares de Gakara était, en décembre 2018, de 1,2 million de tonnes de minerais répartis sur les sites de Gasagwe, Murambi Sud et Gomvyi Centre. Ces sites contiendraient 12 000 tonnes de ressources de minerai à haute teneur, avec une teneur moyenne in situ (sur site) de 55 % TREO (total rare earthoxide), tandis que le gisement de Kiyenzi est estimé à 1,2 million de tonnes de ressources de minerai avec une teneur moyenne in situ de 2,2 % TREO.

Le minerai tout venant (run-of-the-mine, ROM) est traité dans une usine de concentration par gravité à Kabezi, petit faubourg situé à environ 20 km du site du projet et à 13 km au sud de la capitale économique Bujumbura. L'usine a été mise en service avec une capacité initiale de 5 tonnes par an au premier trimestre 2018 et ne comprend que les seules étapes de concassage et

de séparation par gravité. Le concentré final est exporté via les ports de Mombasa ou de Dar es Salaam en utilisant des réseaux routiers reliant divers pays d'Afrique de l'Est.



Figure 2:407 **tonnes de concentrés de terres rares de Gakara dans les stocks de RainbowMining Burundi, en 2022**

I.2.2. Problématique sur les aspects environnementaux liés à l'exploitation des Terres Rares de Gakara

Même si nous venons de l'exprimer dans la section qui précède, il convient d'être encore plus précis par rapport à ce que nous entendons par « produits de l'exploitation des Terres Rares de Gakara ». Par exploitation, nous entendons toutes les actions menées sur le minéral brut depuis sa sortie du sol, acheminé ensuite par camions jusqu'à l'usine de traitement de Gakara pour en extraire un produit intermédiaire entre le produit brut et le produit fini, appelé « concentré de Terres Rares ». C'est ce concentré qui est commercialisé, et dont le prix dépend de la teneur du concentré et du niveau d'enrichissement en Terres Rares.

Outre donc le concentré de Terres Rares, les autres produits d'exploitation du gisement de Terres Rares de Gakara sont les rebuts solides et liquides qu'on trouve en aval et en amont de l'usine de concentration de Kabezi. En effet, il serait intéressant d'analyser ces rebuts pour déterminer l'efficacité et le rendement de cette usine en termes de l'importance ou non des quantités d'oxydes ou de métaux (éléments) de Terres Rares qu'on pourrait trouver dans ces rebuts, mais aussi certains éléments qui pourraient être dommageables à l'environnement, en particulier les métaux dits Eléments du Groupe Radioactif comme le plomb et le thorium.

I.2.3. Problème majeur et questions de recherche

Le problème majeur du gisement de terres rares de Gakara est que depuis sa découverte par la société belge Somuki en 1936 jusqu'à la première production du premier concentré de terres rares de cette mine en décembre 2017 par la société RainbowMining Burundi, les seules données quantitatives sur le gisement qui a été publiée sont la teneur in situ du minerai. A notre connaissance, il n'existe toujours pas de publication sur les données relatives aux « produits d'exploitation du gisement par l'usine de concentration de Kabezi », à savoir les substances présentes dans le concentré de terre rare et leur teneur, ainsi que les substances présentes dans les déchets solides et liquides après le processus de concentration, dont la connaissance est essentielle pour la prise en compte de leur impact sur l'environnement.

La question de recherche de cette étude consiste donc, dans un premier temps, à réaliser des études par spectroscopie de fluorescence à rayon-X (XRF) sur une série de huit échantillons de concentré de terres rares de Gakara afin de déterminer la teneur exacte des substances qui le composent et la concentration de chaque substance.

Dans un second temps, cette étude porte sur les déchets solides et liquides générés par l'usine de concentration de Kabezi.

Avant tout, l'analyse vise, d'une part, à vérifier si ces déchets ne contiennent pas des quantités de terres rares pouvant représenter une certaine valeur économique,

mais aussi des éléments du groupe radioactif généralement associés à la plupart des gisements de Terres Rares, à savoir le thorium, l'uranium et le plomb; en raison de l'impact environnemental que ces éléments peuvent avoir, notamment du fait de la proximité de l'usine de concentration à seulement quelques dizaines de mètres du lac Tanganyika, considéré comme la première ressource en eau douce au Burundi, et la deuxième au niveau mondial.

CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTERATURE SUR LES TERRES RARES ET LEUR EXPLOITATION

II.1 : Cadre théorique sur les Terres Rares

Les « Terres Rares » font partie d'une catégorie plus vaste de matières premières, pour la plupart des métaux, **dites « critiques», c'est-à-dire « les plus importantes sur le plan économique et qui présentent un risque élevé de pénurie d'approvisionnement »**, permettant de disposer des produits indispensables pour mener à bien la transition énergétique et accomplir la révolution numérique.

Les « Terres Rares » ont simplement, au moins pour la plupart d'entre elles, un niveau particulièrement élevé de criticité. On dit aussi matières ou métaux « stratégiques », mais mieux vaut ne pas considérer les deux qualificatifs – « critique » et « stratégique » – comme synonymes, de façon à garder la possibilité de distinguer entre des situations différentes. Si la criticité renvoie à la situation des industriels demandeurs, stratégique fait intervenir une évaluation de la part de l'État **(Guilhaudis & Fontanel, 2021).**

Les ETR sont souvent divisés en sous-groupes comme les ETR légers (lanthane à néodyme), les SEG pour le groupe (Samarium, europium et gadolinium) et les ETR lourds (terbium à lutécium, scandium et yttrium**) (TURGEON, 2018) .**
Ils sont groupés à la fois en raison de leurs propriétés physiques et chimiques similaires mais surtout parce qu'ils sont généralement tous présents dans les minéraux porteurs d'ETR, (**Jean-Francois, 2018)**.
Les ETR peuvent être séparés en trois groupes, en fonction de leur numéro atomique croissant :

• ETR légers : La, Ce, Pr, Nd. Noter que le Pm, dont le numéro atomique se trouve entre celui du Nd et le Sm, est disparu par décroissance radioactive.
• ETR moyens : Sm, Eu, Gd (parfois abréviés SEG).
• ETR lourds: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
L'yttrium (Y) et le scandium (Sc) sont souvent admis parmi les ETR, l'Y étant souvent classé avec les ETR lourds. Dans la nature, les ETR se retrouvent ensemble dans au moins 245 minéraux différents **(Bradley S. Van Gosen et al., 2017**). Ce sont pour la plupart des carbonates, des hydroxydes, des silicates ou des oxydes divers, la bastnaésite, un

fluorocarbonate de formule chimique *Ln*FCO3 et la monazite, un phosphate de formule *Ln*PO4, **(A.M. Shahr El-Dina,∗, 2018).**

II.2. Différents usages de TerresRares

Nous sommes à présent entrés dans << monde des métaux rares>>. Le tableau I suivant nous donne les différents éléments de Terres Rares, leurs classifications, leurs teneurs dans la croûte terrestre ainsi leurs applications dans la technologie moderne :

Tableau I: Domaines d'applications des différents éléments de Terres Rares

Terresrares	Classification +Origine Du nom	Abondance dans la croûte terrestre(en ppm)	Applications
Lanthane(La)	Légère Découvert en 1839 par C.G. Mosander. -Origine du nom : mot grec lanthanein qui signifie "caché".	5-39	Alliage pour les batteries, alliages de métaux, catalyseurs, raffinage du pétrole, poudre de polissage, additifs aux verres, phosphores, céramiques et optiques.
Cérium(Ce)	Légère Découvert en 1803 par M.H. Klaproth & J.J. Berzelius. -Origine du nom : astéroïde Ceres.	20-70	Alliages pour les batteries, alliages des métaux, catalyseurs (contrôle des émissions), raffinage du pétrole, poudre de polissage, additifs aux verres ,phosphores ,céramiques.

Praséodyme(Pr)	Légère Découvert en 1885 par C.A. Von Welsbach. - Origine du nom : mots grecs prasios et didymos, ce qui donne "jumeau vert".	3.5-9.2	Alliage pour les batteries, alliages de métaux, catalyseurs, poudre de polissage, additifs aux verres, phosphores, coloration de céramiques.
Néodyme(Nd)	Légère Découvert en 1885 par C.A. Von Welsbach. -Origine du nom : mots grecs neos et didymos, ce qui donne "nouveau jumeau".	12-41.5	Aimants permanents, alliages de métaux, catalyseurs, additifs aux verres et céramiques.
Prométhium(Pr)	Légère Découvert en 1947 par J.A. Marinsky, L.E. Glendenin& C.D. Coryell. -Origine du nom : mythologie grecque, Prometheus vole le feu aux dieux pour le donner à l'homme.	N/A	Montres, pacemakers et recherche
Samarium(Sm)	Légère Découvert en 1879 par Lecoq de Boisbaudran. -Origine du nom : mine russe Samarski.	4.5-8	Aimants, céramiques et radiothérapie (cancer)
Europium(Eu)	Légère Découvert en 1889 par Sir William Crookes. -Origine du nom : continent Europe.	0.14-2	Phosphores
Gadolinium(Gd)	Légère Découvert en 1880 par J.C.G.	4-8	Céramique, énergies nucléaires

	Marignac. -Origine du nom : chimiste finlandais Gadolin.		et dispositifs médicaux (imageries par résonance magnétiques, rayons X)
Terbium (Tb)	Lourde Découvert en 1843 par C.G. Mosander. -Origine du nom : ville d'Ytterby en Suède.	0.65-2.5	Lampes fluorescentes à base de phosphore, aimants conçus pour les hautes températures et défense.
Dysprosium (Dy)	Lourde Découvert en 1886 par Lecoq de Boisbaudran. -Origine du nom : mot grec dysprosilos, qui est difficile à obtenir.	3-7.5	Aimants permanents
Holmium (Ho)	Lourde Découvert en 1879 par P.T. Cleve& J.L. Soret. -Origine du nom : nom latin de la ville de Stockholm, Holmia.	0.7-1.7	Aimants permanents, énergies nucléaires et équipements à micro-ondes.
Erbium (Er)	Lourde Découvert en 1843 par C.G. Mosander. -Origine du nom : Ytterby en Suède.	2.1-6.5	Energie nucléaires, communication à fibre optique et coloration de verre
Thulium(Tm)	Lourde Découvert en 1879 par P.T. Cleve. -Origine du nom : Thule, ancien nom de la Scandinavie.	0.2-1	Rayons X (médical) et laser

Ytterbium(Yb)	Lourde Découvert en 1878 par J.C.G. Marignac. -Origine du nom : Ytterby en Suède.	0.33-8	Traitement du cancer et acier inoxydables
Lutétium(Lu)	Lourde Découvert en 1908 par G. Urban& C.A. Von Welsbach. -Origine du nom : Lutetia, ancien nom de Paris.	0.35-1.7	Détermination de l'âge et raffinage du pétrole.
Yttrium(Y)	… Découvert en 1788 par J. Gadolin. -Origine du nom : Ytterby en Suède.	24-70	Alliage pour les batteries, phosphores et céramiques
Scandium(Sc)	….. Découvert en 1879 par Lars Frederick Nilson. -Origine du nom : Scanda, Scandinavie en latin.	5-22	Alliages alumium scandium léger à haute résonance

(IFRI - Institut français des relations internationales | Institut de recherche et de débat indépendant, consacré à l'analyse des questions internationales et de gouvernance mondiale.)

II .3. Evolution des prix moyens des oxydes de Terres Rares en dollar/kg/an

Le tableau II montre l'évolution des prix moyens des oxydes de terres rares en dollar/Kg/an de 2007à 2020

Tableau II: Evolution des prix moyens des oxydes de Terres Rares en dollar/kg/an

Terres Rares	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2019	2020
Ce	40	30	30	30	100	28	8	5	2	1.73	1.55
La	30	30	38	38	100	58	20	5	3	1,73	1,515
Nd	45	42	63	63	270	124	72	65	47	45,17	60

Pr	60	38	60	60	225	118	85	99	67	54,08	51,23
Y	50	44	50	50	165	110	26	15	7	29	
Dy	150	170	310	310	1600	1203	557	373	271	263	658
Eu	1000	1600	1400	1400	3300	2610	1102	771	267	263,68	263,08
Tb	800	900	1400	1400	2750	2035	925	657	547		804,62

Les résultats du tableau III montre que la valeur en prix des oxydes de Ce ; La ; Nd ; Pr ; Y ; Dy ; Eu ; Tb n ; ont cessés d ; augmenter de 2007 à 2020.

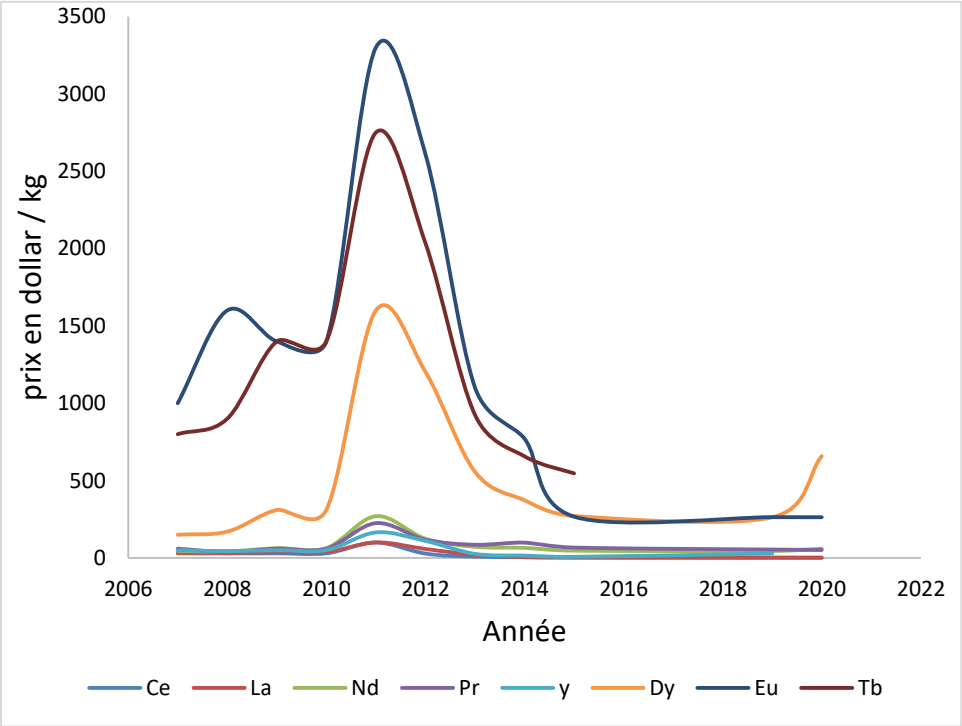


Figure 3: Evolution des prix moyens des oxydes de Terres Rares en dollar/kg/an

La figure 3 indique l'augmentation considérable des prix des oxydes de Ce, La et Dy sur le marché international entre les années 2006 à 2014 et la remontée des prix d'oxyde d'Eu en 2020.

II. 4 Propriétés physico-chimiques des Terres Rares

Les principaux indices des éléments de Terres Rares se situent dans les carbonatites, les intrusions alcalines, les pegmatites et les paléoplacers**(Charles et al., 2021) .**

Les cristaux sont translucides ou opaques avec un éclat vitreux· Ils ne sont pas fluorescents aux UV de courte ou de grande longueur d'onde· Le clivage est assez net· La durée peut être

estimée à environ 3 comme la plupart des phosphates d, Uranyle· Le trait est blanc et les fractions sont inégales, les cristaux étant rares et très petits, il est difficile de mesurer la densité **(Piret-Meunier, 1988).**

II .5. Méthodes et instruments d ; analyse des terres rares

Les techniques ICP telles que l'ICP-OES (InductivelyCoupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) et l'ICP-MS (InductivelyCoupled Plasma – Mass Spectrometry) sont très répandues dans les laboratoires et sont aujourd'hui considérées comme des techniques de références pour l'analyse élémentaire quantitative. Les niveaux de sensibilités et de répétabilités obtenus sont très bons et sont à l'origine du succès de ces techniques. Cependant, la préparation des échantillons reste un paramètre critique puisqu'elle est souvent longue et amène à des erreurs en raison des contaminations et pertes possibles. Pour résoudre ce problème, un système d'ablation laser peut être couplé à l'ICP et permettre l'analyse directe de l'échantillon. Ces techniques amènent à de bons résultats mais le système instrumental reste lourd et coûteux en gaz plasmagène, l'argon.

La LIBS (Spectroscopie de plasma induit par laser en français) est une autre technique basée sur l'ablation laser où on utilise, cette fois, le spectre émis par le plasma produit par laser. L'intérêt croissant pour cette technique provient de ses nombreux avantages incluant un minimum de préparations d'échantillons, une simplicité d'utilisation, une analyse rapide et in-situ dans tout type de matériaux et un coût peu élevé en comparaison avec les techniques d'analyse élémentaire classiques comme l'ICP-OES et l'ICP-MS**(Barbier, 2014).**

Pour caractériser finement la structure complexe de la phase cyclosilicate de terres rares, synthétisée par voie solide, on emploi la diffraction des rayons X au rayonnement synchrotron. En effet, seules les données cristallographiques de l'isomorphe à l'yttrium de la phase cyclosilicate sont référencées dans la littérature et justifient cette étude [Yam97]. La DRX conduite sur les grands instruments offre une plus grande résolution spatiale ainsi qu'un rapport signal/bruit amélioré **(PERRUDIN ; 2018).**

II.6. Méthodes d'extraction et séparation des Terres Rares

On commence par une lixiviation avec un acide ou une base pour améliorer la dissolution des TER en phase aqueuse. Ensuite, leur concentration et leur purification se font par extraction liquide-liquide (ELL) et échange ionique, tandis que leur récupération finale est souvent effectuée par précipitation ou par électrolyse. Dans l'extraction par solvant, la solution aqueuse d'ions métalliques est mélangée à un solvant organique dopé par des extractants (souvent à base de phosphore, comme les Cyanex de la compagnie Cytec) pour que le

transfert des ions métalliques vers la phase organique soit possible. La technique est bien connue et largement utilisée. Par contre, la sélectivité n'est pas toujours au rendez-vous, parce que de tels procédés de séparation sont basés uniquement sur les différences dans la capacité de formation de complexes entre les TER et les agents d'extraction. Aussi, on peut améliorer de manière significative la capacité de séparation en convertissant des espèces par réaction chimique. On peut, par exemple, recourir à une réaction d'oxydo-réduction ou à un agent complexant, comme l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), pour favoriser un métal par rapport à un autre **(Alex & Biasotto, 2015).**

Suite aux différents tests, un protocole final a été établi afin d'obtenir une solution contenant majoritairement les ÉTR. De la sorte, une mise en solution sélective est réalisée avec les conditions optimisées. La solution obtenue est filtrée par un filtre dont le diamètre des pores est 0,45 µm. Puis, la coprécipitation du thorium est effectuée dans les mêmes conditions que celles énoncées précédemment. Afin de s'assurer d'avoir une solution limpide, la solution est décantée pendant 16 heures. Ensuite, le surnageant est dilué d'un facteur de 10 à l'aide d'acide nitrique 3 M pour obtenir une solution dont le volume final est de 6 mL. Cette solution est mélangée avec 6 mL d'une phase organique de dodécane contenant le ligand TODGA à une concentration de 10 mM pour effectuer l'ELL. Les deux solutions sont agitées pendant 90 minutes. Par la suite, les solutions sont séparées à l'aide d'une pipette pasteur. Finalement, l'extraction de retour est effectuée en mélangeant la phase organique chargée en ÉTR avec 6 ml d'une solution citrate d'ammonium (0,4 M). Le mélange est agité pendant 90 minutes. Après quoi, la phase aqueuse est isolée à l'aide d'une pipette pasteur puis analysée par ICP-MS/MS et ICP-OES pour déterminer les teneurs des divers éléments d'intérêts (**TURGEON, 2018**).

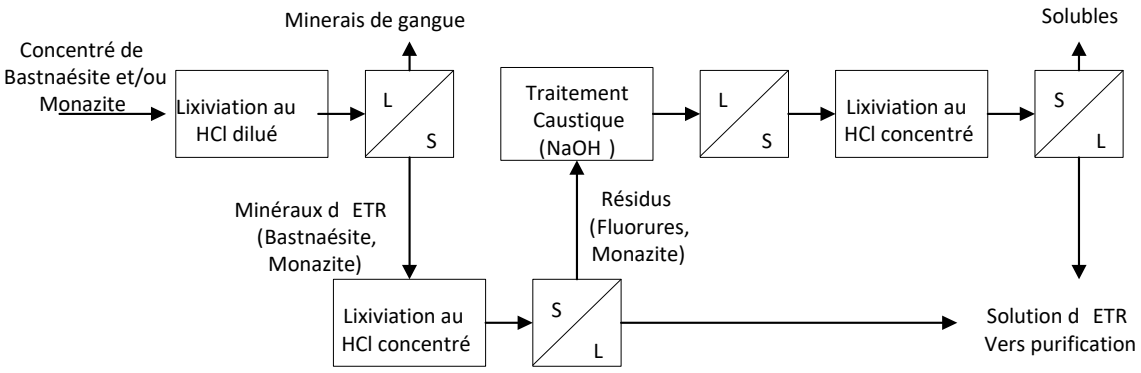


FIGURE 4: DIAGRAMME D'ECOULEMENT UTILISE POUR L'EXTRACTION DES TRS

SOURCE :*(BOULANGER, 2017)*

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS DE CONCENTRES DE TERRES RARES DE GAKARA

III. 1. Les échantillons analysés

Les échantillons analysés dans cette étude ont été récupérés dans les stocks de RainbowMining Burundi sur l'autorisation du Cabinet du Ministre de l'Hydraulique, de l'Energie et des Mines. Il est important aussi de souligner le caractère aléatoire de l'échantillonnage, ces échantillons ont été pris au hasard sur les échantillons que le Ministère garde sur des lots variés produits par Rainbow depuis décembre 2017 jusqu'à la suspension d'activités en 2021.

Huit catégories d'échantillons composites de concentrés de Terres Rares ont été fournies par la société RainbowMining Burundi. Ces 8 catégories d'échantillons composites de concentrés sont supposées différentes et proportionnelles au nombre de collines dans lesquelles on fait l'exploitation de ces minerais de Terres Rares Burundais et chaque échantillon composite contenait 200g de concentrés de Terres Rares.



Figure 5: Echantillons des concentrés de Terres Rares

Les échantillons de rebuts solides ont été pris aléatoirement sur différents sites d'entreposage.

Ces figures montrent les différents sites d'entreposages et d'échantillonnages des rebuts solides de l'usine de traitement et de concentration des terres rares de Kabezi.



Figure 6: Lieux d'échantillonnages des rebuts solides

D'autres échantillons de rebuts liquides ont été récupérés dans l'usine de traitement des Terres Rares de Kabezi. Comme les rebuts liquides constituent un échantillon ponctuel, l'ensemble du volume constituant l 'échantillon sera prélevé en une seule fois. Ce type d'échantillons est utile pour déterminer la composition d'une eau résiduaire ou la détermination de la concentration des effluents résiduaires (**ISO 5667-10 :199).**

Les figures suivantes montrent les rebuts liquides et leurs lieux d'échantillonnages dans l'usine de traitement et de concentration des terres rares de Kabezi.



Figure 7: Lieux d'échantillonnages des rebuts liquides

III. 2. Préparation et analyse des échantillons

III.2.1 Matériels et équipements

- La composition chimique des différents concentrés de TR sera déterminée par la spectrométrie de fluorescence à rayon X(XRF).
- La teneur des rebuts solides et liquides a été analysée également par la spectrométrie de fluorescence à rayon X.

III.2.2. Préparation des échantillons

Un échantillon représentatif sera soumis à une analyse par la spectrométrie de fluorescence à rayon x pour déterminer sa composition élémentaire d'origines et la procédure est :

On pèse 8g de l'échantillon composite à l'aide d'une balance analytique. On y ajoute 2g de Wax (liant organique) et on les homogénéise à l'aide de l'appareil PICHFORD (mélangeur à billes) pendant environ 5mins.Ensuite, on verse le mélange dans la moule à pastilles bien nettoyé avec de l'éthanol et on presse dans une presse hydraulique HERZOG pendant environ 2mins.Enfin, la pastille est démoulée et, elle est prête pour l'analyse élémentaire par XRF.

La production de résultats fiables ne peut être obtenue qu'en prenant avec soin l'optimisation du paramètre, en particulier la sélection des raies spectrales. La quantification est basée sur un étalonnage réalisé à l'aide d'échantillons de référence (**Rainer Schramm, 2016**).

Habituellement, les spectres L, sont utilisés comme ligne analytique pour l'analyse d'éléments lourds tels que des éléments de Terres Rares comme Th et U, au lieu des spectres K les plus intenses, en raison de leur énergie d'excitation qui est supérieure à celle des rayons X primaires (A.**Keshav Krishna et al., 2016**).

L'intensité des rayons de fluorescence X, émis par l'échantillon à un niveau d'énergie spécifique, est proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon **(Marcoen et al., 2000).**

Dans le cas des Terres Rares,les échantillons sont sous forme de sol et sont finement broyés dans un broyeur de façon que la granulométrie soit inférieure à 10µm pour que la dissolution soit rapide et aisée.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1.Analyse qualitative d'un concentré de Terres Rares de Gakara

La figure qui suit montre un spectre XRF typique aux concentrés de terres rares de Gakara faite.

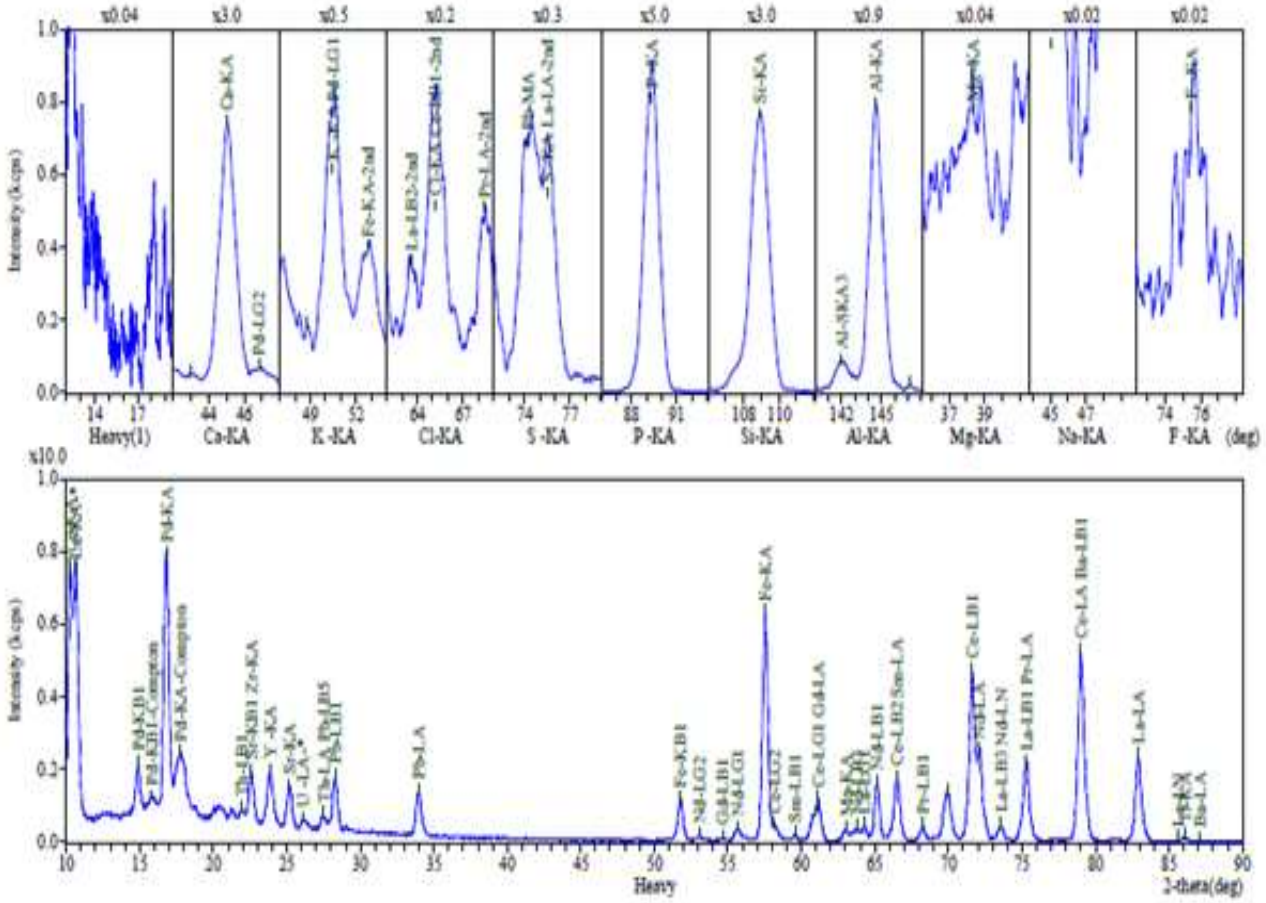


Figure 8: Spectre XRF typique de l'analyse du concentré de Terres Rares de Gakara

Le spectre XRF indique un pic Kα pour l'Yttrium, des pics Lα pour le lanthane et le néodyme, et des pics Lβ pour le cérium et le praséodyme. Ce sont tous des pics d'absorption XRF de grande énergie. Ceci suggère que pour des analyses subséquentes, il faudrait voir à régler manuellement l'appareil dans la région d'énergie correspondante aux sept éléments de terres rares présentes dans le concentré de terres de Gakara, pour avoir des pics de bonne résolution.

IV.2.Résultats d'analyse du Concentré de Terres Rares de Gakara - Moyenne sur huit échantillons

Le tableau suivant montre les terres rares et autres substances associées contenues dans un concentré de terres rares de Gakara. Les résultats d'analyse XRF présentées dans ce tableau ont été effectués et moyennés sur huit échantillons pris sur des lots variés, produits depuis décembre 2017 à décembre 2020.

#	Eléments	Résultats (% W)	Oxydes (% W)	Résultats (% W)
1	Mg	0,2800	MgO	0,4223
2	Al	1,2081	Al_2O_3	1,7975
3	Si	5,7650	SiO_2	9,7050
4	P	5,4325	P_2O_5	9,1363
5	S	0,5995	SO_3	1,1555
6	Cl	0,0574	Cl	0,0459
7	K	0,6336	K_2O	0,5821
8	Ca	1,0225	CaO	1,0763
9	Ti	0,0769	TiO_2	0,0909
10	Mn	0,2358	MnO	0,1996
11	Fe	7,0688	Fe_2O_3	7,3425
12	Co	0,0230	NiO	0,0315
13	Ni	0,0243	MgO	0,4223
14	As	0,0000	As_2O_3	0,0000
15	Cu	0,0714	Cu	0,0820
16	Sr	0,1670	SrO	0,1394
17	Y	0,1589	Y_2O_3	0,1490
18	Mo	0,0259	MoO_3	0,0288
19	Zr	0,0203	ZrO_2	0,0210
20	Ba	2,0838	BaO	1,6018
21	La	20,5250	La_2O_3	17,9863
22	Ce	37,7500	CeO_2	33,7500
23	Pr	2,8063	Pr_6O_{11}	2,6288
24	Nd	12,1375	Nd_2O_3	10,0025
25	Sm	1,0118	Sm_2O_3	0,9060
26	Gd	0,4710	Gd_2O_3	0,3563
27	Pb	0,8145	PbO	0,6224
28	Th	0,1010	ThO_2	0,0794
29	U	0,0825	U_3O_8	0,0723

Les résultats d'analyse montrent que le concentré de Terres Rares produits par l'usine de concentration de Kabezi contient sept métaux de Terres Rares ou oxydes de métaux de Terres Rares, dans des proportions variées, à savoir : le lanthane (20.5% en metal de La; 18.0% en oxydes de La), l'yttrium (0.16%; 0.15%), le cérium (37.75%; 33.75%), le praséodyme (2.80%; 2.63%), le néodyme (12.14%; 10.00%), le samarium (1.00%; 0.90%) et le gadolinium (0.47%; 0.35%).

Les sept Terres Rares totalisent ensemble une teneur totale en oxydes de Terres Rares (Total Rare EarthOxide) de 65.78 ± 0.29% TREO, et une teneur totale en éléments de Terres Rares (Total Rare EarthElements) de 74.84 ± 0.33%TREE.

Les autres substances d'intérêt associées présentes dans le concentré sont :

a) le **thorium et l'oxyde de thorium (0.1010 ; 0.0794),** qui a des applications technologiques surtout liées à son caractère réfractaire (il fond à 3300 °C) en plus d'être le combustible écologique du futur dans les centrales nucléaires de production d'énergie électrique**(Rodrigues, 2015)** ;

b) les **phosphates (**5.4325 ; 9,1363) : ces derniers, en plus d'être un indicateur de la présence d'un gisement de monazite, ils sont aussi la matière première de base pour la formulation des engrais chimiques**(Bonhoure, 2010)** ;

c) le **plomb** (0.8145 ; 0.6224) : en tant qu'élément de décomposition radioactif du thorium, sa présence est inévitable dans un gisement de monazite. Bien que faisant partie d'éléments lourds pouvant être dommageables à l'environnement (l'empoisonnement au plomb est aussi nocif que l'empoisonnement à l'arsenic ou au mercure) **(Ouro-Sama et al., 2014**), le plomb est essentiellement utilisé dans les batteries d'automobiles **(d'analyse stratégique (France) et al., 2011).**

IV.3.Total des Métaux de Terres Rares (Total Rare EarthsElements) contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara

Le tableau suivant montre le total des Métaux de Terres Rares contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara.

#	**Elément (métal) de terre rare**	**Teneur (% /w)**	**Oxydes de Terres Rares (%/w)**	**Teneur (% /w)**
1	Y	0,1589	Y_2O_3	0,1490
2	La	20,525	La_2O_3	17,9863
3	Ce	37,750	CeO_2	33,7500
4	Pr	2,8063	Pr_6O_{11}	2,6288
5	Nd	12,1375	Nd_2O_3	10,0025
6	Sm	1,0118	Sm_2O_3	0,9060
7	Gd	0,4710	Gd_2O_3	0,3563
	Total Rare Earths Metals (TREM)	**74,86 ± 0.33**	**Total Rare Earths Oxides (TREO)**	**65,78 ± 0.29**

Les résultats d'analyse quantitative du concentré de Terres Rares de Gakara indiquent une quantité importante de néodyme avec une teneur de 12.1%, ainsi que, dans une moindre mesure, du praséodyme avec une teneur de 2.8%. Le néodyme et le praséodyme, mais aussi le samarium (1.0%) sont les métaux tant recherchés pour leur utilisation dans la fabrication des super-aimants utilisés dans les moteurs électriques, tant pour les véhicules électriques de nouvelle génération que pour les avions militaires.

La figure suivante montre la teneur des métaux de terres rares contenus dans un concentré de terres rares de Gakara !

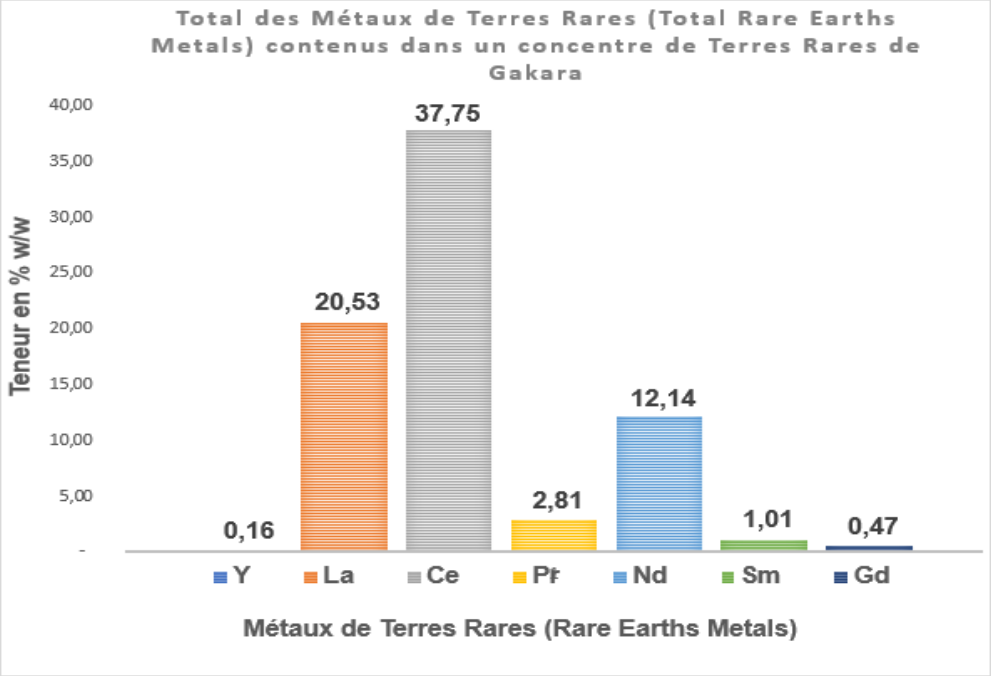


Figure 9: Total des Métaux de Terres Rares (Total Rare EarthsElements) contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara

L'analyse indique que les métaux de terres rares Y,La,Ce,Pr ,Nd,Sm et Gd sont les plus abondants dans un concentré de terres rares de Gakara .

La figure suivante montre la teneur en oxyde des métaux de terres rares contenus dans un concentré de terres rares de Gakara.

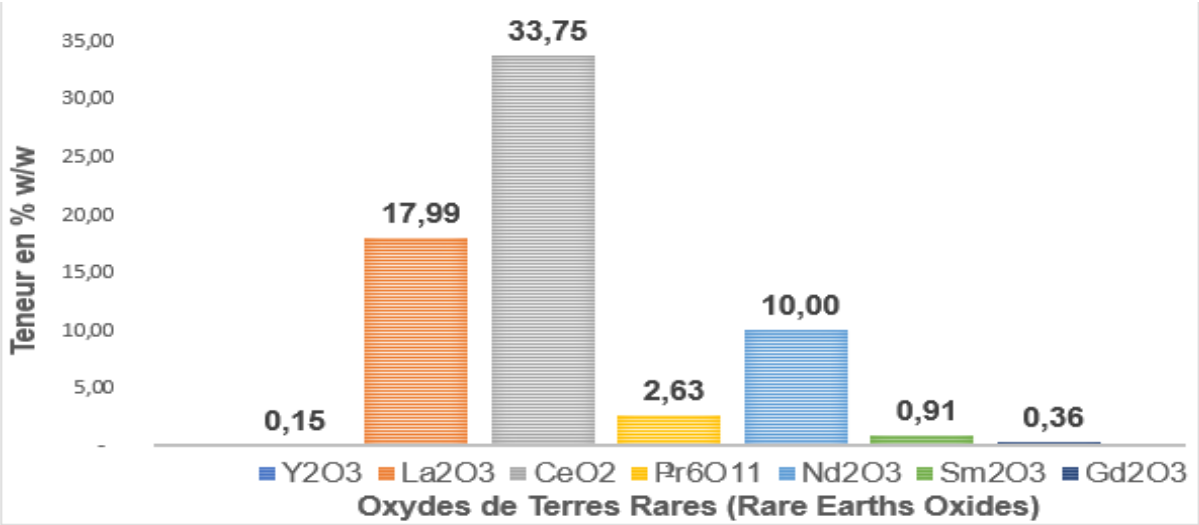


Figure 10: Total des oxydes de terres rares contenus dans un concentré de terres rares de gakara

Les concentrés des produits d'exploitation des terres rares de Gakara analysées par oxydes a révélé quatre oxydes de concentrés les plus abondants dans le gisement de Gakara dont la teneur est la plus élevée au monde, le CeO_2 : 33,2% à 34,5% ; La_2O_3 : 17% à 18,9% ;Nd_2O_3 : 9,8% à 10,8% et Pr_6O_{11} : 2,3% à 2,8% et leurs demande sur le marché international est élevée en fonction de ses applications.

IV.4.Teneurs en métaux et oxydes d'éléments du groupe radioactif (thorium, plomb et uranium) contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara

Le tableau suivant illustre les Teneurs en métaux et oxydes d'éléments du groupe radioactif (thorium, plomb et uranium) contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara.

Tableau III: Total des Métaux d'éléments du groupe radioactifs contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara

#	**Métaux du grouperadioactif**	**Teneur (%/w)**	**Oxydes du groupe radioactive**	**Teneur (%/w)**
1	Pb	0,8145	PbO	0,636
2	Th	0,1010	ThO_2	0,085
3	U	0,0825	U_3O_8	0,069

La figure suivante illustre la teneur en métaux du groupe radioactif contenus dans un concentré de terres rares de Gakara.

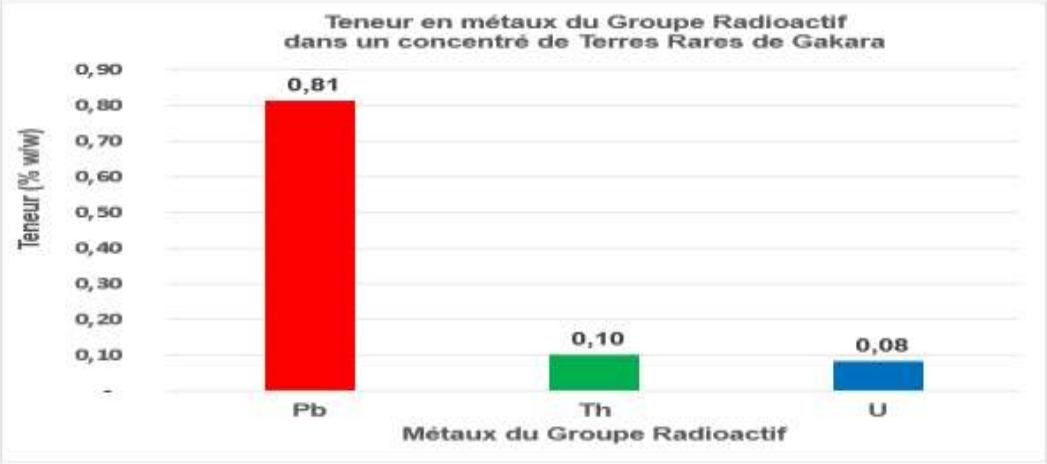


Figure 11: Teneurs en métaux et oxydes d'éléments du groupe radioactif contenus dans un concentré de Terres Rares de Gakara

L'analyse en métaux et oxydes d'éléments du groupe radioactif contenus dans un concentré de terres rares de Gakara confirment la présence des éléments dont le Plomb : 0 ,81 % ; Thollium : 0 ; 10 % et l ; uranium : 0 ; 08 %.

IV.5 : RESULTATS D'ANALYSE ELEMENTAIRE DES REBUTS SOLIDES ET LIQUIDES PRODUITS PAR L'USINE DE CONCENTRATION DU GISEMENT DES TERRES RARES DE GAKARA

IV.5.1. Résultat d'analyse par XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans un mélange des rebuts solides et liquides prélevés au fonds du premier puits de lavage du concentré de Terres Rares de Gakara. Moyenne sur deux échantillons.

L'échantillonnage a porté sur plusieurs prélèvements sur plusieurs sites d'entreposage. Ces prélèvements ont été ensuite mélangés pour constituer un seul échantillon solide composite, pour lequel une pastille a été préparée exactement dans les mêmes conditions et selon le même protocole que celui utilisé pour la préparation des pastilles des concentrés de terres rares. Le tableau qui suit donne les résultats d'analyse XRF de la pastille de rebuts solides.

#	Composé	Résultats (% W)	Limite de detection	Ligne XRF	Intensité du pic
SUBSTANCES ASSOCIEES					
1	Mg	0,781	0,02083	Mg-Kα	0,1981
2	Al	13,4	0,01416	Al-Kα	18,3384
3	Si	47,5	0,03853	Si-Kα	45,5848
4	P	1,38	0,00886	P-Kα	0,9580
5	S	0,0636	0,00506	S-Kα	0,0804
6	Cl	0,0508	0,00454	Cl-Kα	0,0955
7	K	8,00	0,01936	K-Kα	1,9776
8	Ca	0,361	0,01280	Ca-Kα	0,4812
9	Ti	0,667	0,02416	Ti-Kα	0,2337
10	Mn	0,228	0,01829	Mn-Kα	0,2433
11	Fe	16,7	0,02375	Fe-Kα	25,0175
12	Rb	0,0611	0,00650	Rb-Kα	0,6441
13	Sr	0,0920	0,00626	Sr-Kα	1,0852
14	Zr	0,0502	0,00608	Zr-Kα	1,1251
TERRES RARES					
15	Y	0,108	0,03188	Y-Kα	0,3097
16	La	2,80	0,07189	La-Lα	0,3556
17	Ce	5,38	0,05536	Ce- Lβ1	0,8497

18	Pr	0,402	0,07055	Pr-Lβ1	0,0667
19	Nd	1,41	0,07397	Nd-Lα	0,3818
		10.10% TREE			
ELEMENTS DE LA SERIE RADIOACTIVE					
20	Pb	0,237	0,01838	Pb-Lβ1	0,7991
21	Th	0,127	0,01670	Th- Lβ1	0,4982

Les résultats d'analyse des rebuts solides indiquent une teneur de 10.10% TREE de 5 éléments de Terres Rares qui restent sur les sept présents dans le concentré. On constate en effet que le samarium et le gadolinium ne sont pas présents dans aucun des rebuts, même si cela ne signifie pas qu'ils n'y sont pas présents. C'est probablement en raison de la limite de détection de l'instrument XRF. La présence des cinq éléments de terres rares dans les rebuts solides et liquides est telle que le plus abondant est le cérium (5.38%), suivi du lanthane (2.80%) et du néodyme (1.41%). Les autres substances présentes sont les éléments du groupe radioactif du thorium dont le plomb (0.238%) et le thorium (0.127%), mais heureusement pas d'uranium, même si cela ne signifie pas qu'il ne pourrait pas être détecté avec un équipement basé sur une méthode plus sensible, l'ICP par exemple.

Bien que la méthode de concentration par gravité soit généralement la mieux indiquées pour des mines de terres rares présentant une minéralisation comme celle de la mine de Gakara, la société Rainbow devrait revoir dans les protocoles de concentration, du début à la fin, ce qui explique ces quantités importantes de terres rares présentes sur tous les sites de rebuts (haldes). En effet, les quantités de terres rares présentes dans les rebuts solides sont significatives pour ne pas être négligées. L'analyses par XRF donne une teneur de 10% TREE, obtenu sur d'échantillons recueillis en vrac sur toutes les montagnes de haldes, est de loin supérieur aux teneurs sur site (in situ) de la plupart de gisements de terres rares en exploitation dans le monde. C'est le cas notamment de la mine de Wicheeda en Colombie Britanique au Canada, qui titre 2.95% TREO sur site**(Trofanenko, 2015)** ; la célèbre mine de bastnaésite de MountainPass en Californie aux Etats Unis (maximum du 10%)**(Castor, 2008)** ; et enfin la mine d'Ashram au Québec au Canada (maximum 1.90%)**(Costis, 2021)**, qui a des caractéristiques en termes de teneur comparables à celle de la mine de Bayan Obo**(Bertrand, 2012b)**, en Chine. Rainbow devrait revoir son protocole de concentration ou envisager une autre façon de les récupérer.

De plus, dans la mesure où ces haldes sont éparpillées sur des sites non sécurisés, ces dernières constituent un danger pour l'environnement (le lac Tanganyika est situé à quelques mètres

seulement) en raison des quantités de métaux lourds (plomb) et radioactifs (thorium) qui sont présents dans les rebuts.

La figure suivante indique la teneur des éléments de terres rares et du groupe radioactifs qui sont présents dans les rebuts solides de l'usine de traitement et de concentration des terres rares de Gakara.

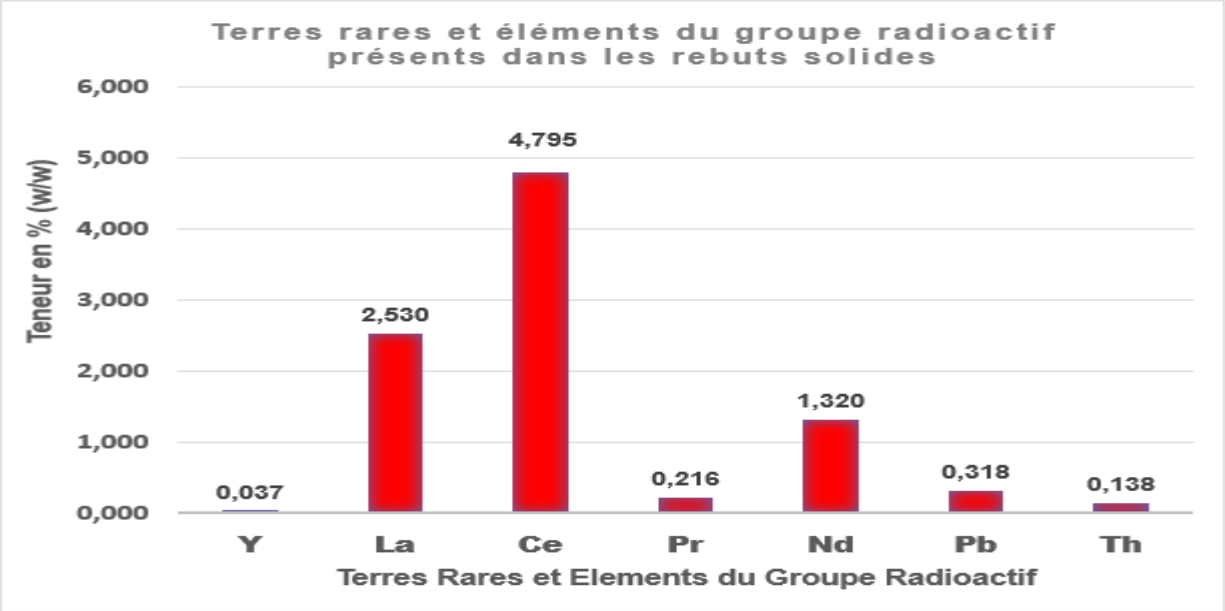


Figure 12: Terres rares et éléments du groupe radioactifs présents dans les rebuts solides

Les résultats d'analyse des rebuts solides indiquent une teneur TREE de 8.9% de 5 éléments de Terres Rares qui restent sur les 7 présents dans le concentré. On constate en effet que le samarium et le gadolinium ne sont pas présents dans aucun des rebuts, même si cela ne signifie pas qu'ils n'y sont pas présents. C'est probablement en raison de la limite de détection de l'appareil XRF.

Toutefois, une telle concentration, aussi élevée qu'elle puisse être, n'est pas significative comme c'est le cas pour les rebuts solides, constitués de haldes de plusieurs tonnes, comparés à quelques litres à peine (maximum 200 litres) qu'on pourrait recueillir au fond d'un puit.

IV.5.2.Résultat d'analyse par XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans les rebuts liquides du dernier puits équipé d'un moteur de recyclage de l'eau : Moyenne sur trois échantillons.

Le tableau suivant montre les Résultat d'analyse XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans les rebuts liquides du dernier puits équipé d'un moteur de recyclage de l'eau.

Tableau IV: Résultat d'analyse XRF des teneurs en éléments des substances contenus dans les rebuts liquides.

#	**Eléments**	**Résultats (% W)**	**Limite de detection**
ELEMENTS ASSOCIES			
1	Mg	0,760	0,02268
2	Al	17,4	0,01696
3	Si	29,5	0,03340
4	P	1,23	0,00633
5	S	0,0313	0,00580
6	Cl	0,0387	0,00437
7	K	8,99	0,02160
8	Ca	0,704	0,01262
9	Ti	1,37	0,02205
10	Mn	0,206	0,02453
11	Fe	24,6	0,02210
12	Zn	0,141	0,00967
13	Rb	0,0755	0,00819
14	Sr	0,110	0,00743
15	Zr	0,103	0,00717
TERRES RARES			
16	Y	0,0618	0,00750
17	La	3,89	0,08833
18	Ce	7,03	0,15000
19	Pr	0,634	0,07859
20	Nd	2,28	0,08809
TREE		**13.900**	
ELEMENTS DE LA SERIE RADIOACTIVE			
21	Pb	0,365	0,02256
22	Th	0,144	0,02497

La figure suivante montre les résultats d'analyse des terres rares et autres éléments du groupe radioactifs qui sont présents dans un mélange de rebuts solides et liquides.

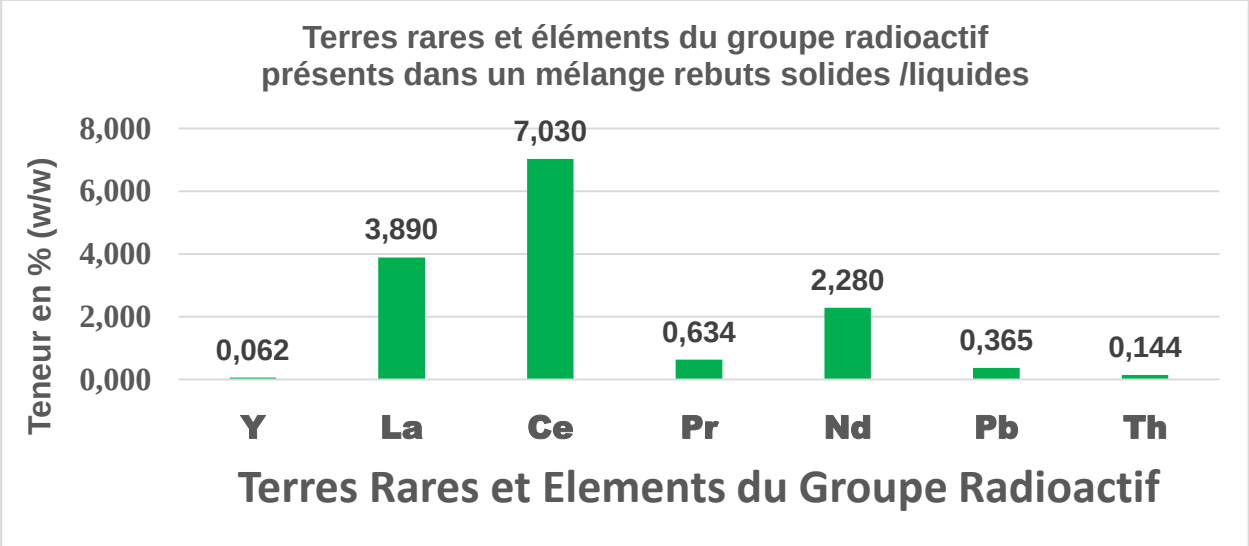


Figure 13: Terres rares et éléments du groupe radioactifs présents dans un mélange de rebuts solides/ liquides.

Les résultats d'analyse des rebuts solides et liquides confirment la présence des éléments de terres rares dans les rebuts solides et liquides dont Ce : 7.030%, La : 3 .890% et Nd : 2.280% en abondance ainsi que les éléments du groupe radioactifs dont le Pb : 0.365 % et Th : 0.144%.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présence en quantités appréciables des phosphates et du thorium, les deux substances caractéristiques de toutes les variantes de la monazite, de même que la présence de l'uranium et du plomb, qui sont dans la filiation de la décomposition radioactive du thorium, est une indication que le gisement de Terres Rares de Gakara est, sans être nécessairement exclusif, une monazite. En effet, dans la mesure où la bastnaésite est plutôt caractérisée par le groupement fluoro-carbonate CO_3F, composé d'éléments très légers (n'ayant pas suffisamment ou pas de couches internes), sa présence dans un concentré de terres rares obtenu par gravité dont le principe est « les plus lourds restent », avaient très peu de chance d'être détectés en XRF.

Par ailleurs, un calcul rapide montre que les teneurs en thorium déterminées dans le concentré de Terres Rares de Gakara montrent que pour une production de 5000 tonnes de concentré par an, cette quantité contient un peu plus de 5 tonnes de thorium. Cette quantité est suffisante pour faire fonctionner une centrale nucléaire d'une puissance de 1000 Mégawatts d'électricité pendant deux ans. Quant aux phosphates, qui sont indispensables dans la formulation d'engrais chimiques, des calculs montrent que pour 5000 tonnes de concentré de Terres Rares de Gakara, il sera possible d'extraire entre 400 à 500 tonnes de phosphates, quantité qui n'est pas négligeable du point de vue des besoins du pays en engrais chimiques. Enfin, la teneur en plomb du concentré de Terres Rares de Gakara est telle que dans 5000 tonnes de concentré, on peut extraire facilement 40 tonnes de plomb. Le plomb est essentiellement utilisé dans les batteries d'automobiles.

Concernant les rebuts solides et liquides, en dépit des efforts déployés par RainbowMining Burundi, les résultats d'analyse XRF montrent malheureusement des concentrations en éléments du groupe radioactif (thorium et plomb) qui devraient interpeller les autorités burundaises.

Enfin, pour les chercheurs et en guise de perspectives, nous rappelons que la connaissance exacte des constituants d'une matière est un passage obligé qui mène à sa caractérisation complète. Dans le cas présent, le défis consiste en la séparation et le raffinage du concentré de terres rares de Gakara en ses oxydes de terres rares ou même en ses métaux de terres rares, pour en tirer plus de valeurs ajoutées. La prochaine étape devrait donc se focaliser sur la recherche des techniques de séparation les mieux adaptées à la monazite en développant le procédé le plus optimal en termes de rapport qualité/coût et tenant compte des préoccupations environnementales, préalable à la construction au Burundi d'une usine de séparation des terres rares de Gakara.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A.M. Shahr El-Dina,∗, E. H. B. and M. S. A. E.-G. (2018). Selective separation of thorium from rare earth elements liquor during the alkaline processing of Egyptian monazite concentrate. *BOOK*, *17*, 79–88. https://doi.org/10.3233/MGC-180250

Alex, S., & Biasotto, F. (2015). LA SÉPARATION ET LA PURIFICATION DES TERRES RARES : UN BEAU CASSE-TÊTE SERGE. *ResearchGate*, 7.

Barbier, S. (2014). Étude des techniques de spectrométrie de plasma pour l ' analyse de matériaux à spectres optiques complexes : application aux terres rares et aux matériaux plastiques To cite this version : HAL Id : tel-01128216 Délivrée par Par. *Open Science*, 218.

Bertrand, F. (2012a). *Cours de Ressources minéral:Etude du gisement Bayan obo (REE)*.

Bertrand, F. (2012b). *Etude du gisement de Bayan Obo (terres rares)*.

Bonhoure, J. (2010). *Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels*. Éditions Universitaires Européenes.

Boulanger, J.-F. (2017). Valorisation des terres rares Valorisation des terres rares Traitement de minerais , mise en solution et purification. *Book*, 162.

Bradley S. Van Gosen, Philip L. Verplanck, Robert R. Seal II, Keith R. Long, and J. G., & Chapter. (2017). Rare-Earth Elements Chapter O of Critical Mineral Resources of the United States — Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply Professional Paper 1802 – O U . S . Department of the Interior. *Article*, 44.

Castor, S. B. (2008). Rare earth deposits of North America. *Resource Geology*, *58*(4), 337–347.

Charles, N., Tuduri, J., Lefebvre, G., Pourret, O., & Goodenough, K. (2021). Ressources en terres rares de l ' Europe et du Groenland : un potentiel minier remarquable mais tabou ? HAL Id : hal-03138953. *ResearchGate*, 97.

Chour, Z. (2018). Zeinab Chour. Valorisation de terres rares à partir de plantes hyperaccumulatrices. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0142 . tel-01919634. *Open Science*, 228.

Costis, S. (2021). *Évaluation du comportement des résidus de flottation issus de l'extraction de*

minéraux de terres rares dans un contexte nordique. Institut National de la Recherche Scientifique (Canada).

d'analyse stratégique (France), C., Syrota, J., Hirtzman, P., & Auverlot, D. (2011). *La voiture de demain: carburants et électricité*. Documentation française.

Des, L., Du, S., Chimique, G., National, L. I., & Lorraine, P. D. E. (1999). *Antônio Idivan VIEIRA-NUNES Remerciements*.

Gadolin, J. (1794). *Undersökning af en svart tung stenart ifrån Ytterby stenbrott i Roslagen.*

Gillespie, M. R., Barnes, R. P., & Milodowski, A. E. (2011). *British Geological Survey scheme for classifying discontinuities and fillings*. British Geological Survey.

Guilhaudis, J., & Fontanel. (2021). Les " terres rares " et autres matériaux critiques et stratégiques , au coeur des conflits de demain ? *Open Sciences*, 30.

Hayes, G. P., Earle, P. S., Benz, H. M., Wald, D. J., & Briggs, R. W. (2011). 88 Hours: The US Geological Survey national earthquake information center response to the 11 March 2011 Mw 9.0 Tohoku earthquake. *Seismological Research Letters*, *82*(4), 481–493.

Humphries, M. (2010). *Rare earth elements: the global supply chain*. Diane Publishing.

Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T., & Iwamori, H. (2011). Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, *4*(8), 535–539.

Kynicky, J., Smith, M. P., & Xu, C. (2012). Diversity of rare earth deposits: the key example of China. *Elements*, *8*(5), 361–367.

Long, K. R., Van Gosen, B. S., Foley, N. K., & Cordier, D. (2012). *The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective*. Springer.

Marcoen, J. M., Naud, J., Brohée, J. C., Crélot, I., & Delcarte, E. (2000). *Le fond géopédochimique des sols : potentialité de l ' analyse chimique élémentaire globale par spectrométrie de fluorescence X*. 2–3.

Nicolas Charles, Johann Tuduri, Gaétan Lefebvre, Olivier Pourret, Fabrice Gaillard, K. G. (2021). Ressources en terres rares de l ' Europe et du Groenland : un potentiel minier

remarquable mais tabou ? HAL Id : hal-03138953. *ResearchGate*, 97.

Ntiharirizwa, S., Boulvais, P., Poujol, M., Branquet, Y., Morelli, C., Ntungwanayo, J., & Midende, G. (2018). Geology and U-Th-Pb Dating of the Gakara REE Deposit, Burundi. *Article*, *February 2018*, 1–22. https://doi.org/10.3390/min8090394

Pai, D. S., Sridhar, L., Badwaik, M. R., & Rajeevan, M. (2015). Analysis of the daily rainfall events over India using a new long period (1901--2010) high resolution (0.25$\times$ 0.25) gridded rainfall data set. *Climate Dynamics*, *45*, 755–776.

Piret-Meunier, P. P. sem-linkMichel D. sem-linkJacqueline. (1988). La françoisite-(Nd), nouveau phosphate d'uranyle et de terres rares ; propriétés et structure cristalline [article]. *Bulletin de Mineralogie*, 6.

Poisson, R. (2012). La guerre des terres rares. *L'Actualité Chimique*, *47*.

Rodrigues, D. (2015). *Solvatation du thorium par les fluorures en milieu sel fondu à haute température: application au procédé d'extraction réductrice pour le concept MSFR*. Université Paris Saclay (COmUE).

Rozes, B. S. S. (2016). *CONTRIBUTION A L'EXTRACTION PAR ATTAQUE ALCALINE DE TERRES RARES A PARTIR DE LA MONAZITE* (p. 69).

Trofanenko, J. (2015). *The nature and origin of the REE mineralization in the Wicheeda Carbonatite, British Columbia, Canada*. McGill University (Canada).

TURGEON, K. (2018). Séparation des éléments de terres rares par extraction par solvant : estimation des constantes d'équilibre d'extraction pour la simulation du procédé. *Book*, 41.

Verplanck, P. L., Van Gosen, B. S., Seal II, R. R., & McCafferty, A. E. (2014). *A deposit model for carbonatite and peralkaline intrusion-related rare earth element deposits*.

Sites web consultés

1. http://www.rainbowrareearths.com/ ; Juillet2021
2. http://www.reactor-physics.com ; Novembre 2021
3. http://www.fr.m.wikipedia.org ;octobre 2021
4. http://www.horizon.documentation.ird.fr ; Décembre 2022
5. http://www.esoko.bi**;** Novembre 2022

6. http://www.rainbowrareearths.com ;Avril2021
7. Le site Satista.com ; juillet 2022
8. https://www.bing.com/search?q=spectrometrie+de+fluorescence+au+rayon+x&cvid=164c702bb36b41d896bd7dcdeb3c5ca2&aqs=edge.0.69i59i450l9.308652047j0j1&FORM=ANSPA1&PC=U531 **, Juin 2022**