

« Analyses chimiques par XRF portable et isolement
d'actinobactéries sur des minerais de terres rares
d'Ambatofinandrahana et d'Ampasindava en vue de la
biolixiviation»

**Thésard Endson Zozime RANDRIANARINIRINA¹, Pr N. R. Fortuné RANDRIANA²,
Pr Rado RASOLOMAMPINANINA ², Thésard Zarampirenena RATOLOJANAHARY³,
Thésard S. E. RABEHARILALAO ³, Thésard Marie S. RAHOBINIAINA ⁴, Thésard
Sahondra L. O. RANAIVOSON ⁴, Thésard Harilala RAVELOMANANTSOA ⁵.**

¹ Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques,
Ecole Supérieure Polytechnique, Ecole Doctorale Génie des Procèdes des
Systèmes Industriels et Agricoles (GPSIAA), Thésard
Correspondant : randrianarie@gmail.com

² Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure des Sciences Agronomiques,
Ecole Supérieure Polytechnique, Ecole Doctorale Génie des Procèdes des
Systèmes Industriels et Agricoles (GPSIAA),
Chef de Mention Génie chimique
Correspondant : richardrandriana@gmail.com

² Centre National de Recherches sur l'Environnement du Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifiques, Directeur de
Recherche associé.
Correspondant : mampionina@yahoo.fr

³ Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure Polytechnique, Thésard
Correspondant : edithrabeharilalao@gmail.com

³ Université d'Antananarivo, Institut d'Enseignement Supérieur d' Antsirabe,
Responsable de Mention Génie Minier, Thésard
Correspondant : zarampirenena@gmail.com

⁴ Ecole Doctorale Gestion des Ressources Naturelles et Développement. École Supérieure des
Sciences Agronomiques, Thésard
Correspondant : syrahobiniaina@gmail.com

⁴ Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure Polytechnique, Thésard
Correspondant : olga.ranaivoson@gmail.com

⁵ Université d'Antananarivo, Institut Supérieur de Technologie (IST), Thésard
Correspondant : ravelharilala@gmail.com

Résumé

Les 17 éléments de terres rares font partie des matières premières critiques les plus recherchées au monde. Elles serviront de piliers dans l'évolution des domaines de la technologie (aéronautique, téléphonique, électronique...). La méthode d'obtention de ces métaux nobles issus des minerais porteurs préoccupent nombreux chercheurs en ce moment. L'objectif principal étant de mettre en évidence des méthodes d'extraction plus adaptées à l'environnement, la biolixiviation fait partie de cette technique. L'approche est différente d'un minerai à un autre, d'un Pays à un autre également. Certains chercheurs utilisent les microorganismes Thiobacillus ferrooxidans pour récupérer des cuivres de chalcopyrite. D'autres ont mis au point qu'en utilisant des surnageants de Gluconobacter oxydans en culture sans cellules, on arrive à récupérer du lanthane (La) et cérium (Ce). Les actinobactéries ont été développées dans plusieurs domaines de recherches et ont données des résultats encourageants. Par exemple, des études ont porté fruit dans le domaine du traitement des métaux lourds par des actinobactéries. Par extension, leurs applications dans le traitement des minerais de terres rares, issus d'Ambatofinandrahana (Région Amoron'i Mania) et d'Ampasindava (Région DIANA), seront les portées des résultats de leurs caractérisations chimiques et l'isolation des souches d'actinobactéries qu'ils referment. Ils sont exposés dans le présent œuvre. L'obtention de ces résultats fait partie des étapes de la biolixiviation des terres rares par des actinobactéries anciennement appelées actinomycètes.

Cet article expose les premiers résultats de caractérisations chimiques par la méthode d'XRF portable des échantillons de terres rares. Le présent travail a bénéficié des apports matériels, techniques et scientifiques du Centre National de Recherches sur l'Environnement (CNRE) et celui de l'OMNIS. Comme résultats, deux souches d'Actinomycètes ont été isolés à partir de quatre minerais de terres rares. Quant aux caractérisations chimiques, ces échantillons ont donné quelques variétés d'éléments de terres rares telles que Y, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Er. La continuation des recherches à ce sujet sont en cours pour améliorer et approfondir les résultats récemment obtenus et dans la perspective de l'atteinte de l'objectif de recherche qui est la biolixiviation des terres rares.

Mots clés : Terres rares, biolixiviation, actinomycètes, Ambatofinandrahana, Ampasindava

1. Introduction

Les éléments des terres rares (ETR), également appelés simplement terres rares (ER) ou métaux des terres rares (MTR), constituent un groupe de 17 éléments selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)(Zepf 2013). Il comprennent : scandium (Sc), yttrium (Y) et des 15 éléments dits lanthanoïdes (Ln) qui sont les éléments lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), prométhium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) et lutécium (Lu)(Zepf 2013). Selon (Kim et al. 2018), les ETR ne sont pas réellement rares en termes d'abondance géologique, malgré leur nom. Elles se trouvent la plupart des temps co-localisés les uns avec les autres dans un minéral hôte. Nombreux sont les domaines d'application de ces métaux dans notre vie quotidienne. En effet, elles jouent des rôles majeurs dans les domaines de la métallurgie, des aimants, des catalyseurs, du polissage, des verres, des illuminants et des céramiques, des téléphones portables, des téléviseurs à écran plat ou même les billets de banque.(Chour 2018)

Les principaux minerais de terres rares sont la bastnaésite $(La,Ce,RE)[CO_3](OH,F)$, la minazite $(La,Ce,RE)[SiO_4]$, la Xénotine $(Y,RE)[SiO_4]$.(Energie et ressources naturelles Québec 2019)

D'après (Lorenz, Bertau, et Möckel 2020), entre 2006 et 2012, la demande en terres rares a augmenté dans les sept domaines. Ces dernières années, la tendance a changé, puisque cinq domaines d'application ont enregistré une baisse de la demande. Les agents de polissage ont maintenu leur niveau à environ 22 000 t (2017). Seuls les alliages magnétiques ont connu une tendance positive, qui devrait se poursuivre jusqu'en 2020 dernier. Depuis les années 1980, la Chine est le plus grand producteur de terres rares au monde.

Actuellement, on se penche de plus en plus dans les diverses techniques de la biologie sur différents domaines d'études (biomédecine, bioagroalimentaire, biolixiviation). Dans le domaine du traitement des minerais, nombreux sont ceux qui commencent à se diriger vers la technique dite biolixiviation. En effet, on peut citer comme illustration, pour l'Uranium par exemple, des recherches sur la lixiviation bactérienne du minerai d'Uranium à l'échelle laboratoire ont été faites (Júnior 1993).

La Chine fait partie des Pays les plus avancés dans le domaine de la biolixiviation (Petrisor, Lazar, et Yen 2007) ; aussi, on peut citer quelques recherches qui ont été réalisées telles que :_Dissolution microbienne des minéraux sulfurés de Zn-Pb à l'aide d'acidophiles mésophiles oxydant le fer et le soufre par (Ghassa et al. 2015). De plus, il y a également la recherche sur la biohydrométallurgie pour les minéraux non sulfurés décrite dans l'œuvre de (Jain et Sharma 2004). Sans oublier l'extraction du cobalt par des bactéries (Yang et al. 2019). Même le domaine pétrolier utilise cette nouvelle technique (Tango et Islam 2002).

Des chercheurs ont pu parvenir à prévenir les dangers causés par les déchets électroniques en optant la technique de biolixiviation (Arya et Kumar 2020). Madagascar n'est pas écarté des Pays qui possèdent des terres rares. Les gîtes les plus connus sont ceux d'Ambatofinandrahana, dans Région Amoron'i Mania, et d'Ampasindava (Ambanja), Région Diana (Guillaume 2014; RAKOTOVAO 2009). Ces sites ont été explorés par l'Offices des Mines Nationales et des Industries Stratégiques ou OMNIS vers 1990 (DASO et PROSHTCHENKO 1991). A plusieurs reprises, des problèmes environnementaux au sujet de l'extraction et d'exploitation se présentent, à cause des conséquences désastreuses laissées par tout le processus de leur extraction (Tossou 2020). Ainsi, la technologie et la technique changent et évoluent très vite. Pourquoi n'est pas opter à des diverses approchent plus amiables à l'environnement pour extraire ces métaux nobles ? C'est l'une des portées de la présente étude. En effet, l'application de la méthode « biolixiviation », en utilisant de l'Actinobactérie, à quelques minerais de terres rares moins riches issus des zones d'Ambatofinandrahana et d'Ampasindava, vont permettre de montrer les bénéfices de cette approche sur le traitement vert des minerais de terres rares qui s'y trouvent. Plusieurs étapes seront nécessaires avant d'atteindre cet ultime but. Mais, deux d'entre eux vont être décrits dans le présent article : l'une c'est la caractérisation chimique de ces minerais par l'emploi de l'XRF portable ou pXRF, et l'autre c'est l'isolation des microorganismes dits actinobactéries, qui seront les agents majeurs dans tout processus de la biolixiviation des minerais de terres rares.

2. Méthode et Matériel

Au départ, quatre (04) échantillons de minerais de terres rares ont fait l'objet d'une isolation des souches d'actinobactéries au sein du laboratoire du CNRE.

2.1. Caractérisations chimiques des minerais de terres rares par XRF portable

2.1.1. Généralités sur l'appareil XRF portable

Historiquement, le physicien allemand Wilhelm Conrad Roentgen est connu pour sa découverte accidentelle des rayons X en 1895 au cours de son analyse des rayons cathodiques dans les tubes à décharge gazeuse à haute tension. En 1913 pour que Henry Moseley trouve un moyen d'utiliser les rayons X à des fins d'analyse. Il a alors découvert la relation mathématique entre la longueur d'onde d'un photon caractéristique des rayons X et le numéro atomique de l'élément excitant. Douze ans après, en 1925, Dirk Coster et Yoshio Nishina ont été les premiers scientifiques à utiliser des rayons X primaires, plutôt que des électrons, pour exciter un échantillon. Suite à ces découvertes et à bien d'autres, le potentiel des rayons X en tant que technique d'analyse a rapidement augmenté, permettant la mise sur le marché d'applications pratiques et commerciales dans les années 1940-1950. (AZoMining 2016)

2.1.2. Structure de l'appareil

Dans la structure de l'appareil XRF portable, on peut trouver :

- du « Personal Digital Assistant ou PDA », intégré et installé avec le logiciel d'analyse dédié à la fluorescence X,
- d'indicateur de rayonnement où lorsque le tube à rayons X est alimenté en HT, l'indicateur de rayonnement clignote en rouge. Sinon, constamment vert. Il peut être différent selon le type du matériel,
- d'Indicateur d'alimentation et de charge,
- du bouton d'alimentation (Allume / éteint l'alimentation).

2.1.3. Théorie de base du XRF portable et principe de fonctionnement

La base théorique de l'XRF est tirée de (LearnXRF 2021). En effet selon la chimie quantique, un électron peut être éjecté de son orbite atomique par l'absorption d'une onde lumineuse (photon) d'une énergie suffisante. L'énergie du photon ($h\nu$) doit être supérieure à l'énergie avec laquelle l'électron est lié au noyau de l'atome.

Lorsqu'un électron de l'orbite interne est éjecté d'un atome, un électron d'une orbite de niveau d'énergie supérieur est transféré vers l'orbite de niveau d'énergie inférieur.

Pendant cette transition, un photon peut être émis par l'atome. Cette lumière fluorescente est appelée le rayon X caractéristique de l'élément. L'énergie du photon émis sera égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales occupées par l'électron qui effectue la transition. Comme la différence d'énergie entre deux orbitales spécifiques, dans un élément donné, est toujours la même (c'est-à-dire caractéristique d'un élément particulier), le photon émis lorsqu'un électron se déplace entre ces deux niveaux, aura toujours la même énergie. Par conséquent, en déterminant l'énergie (longueur d'onde) de la lumière X (photon) émise par un élément particulier, il est possible de déterminer l'identité de cet élément. Aussi, dans ce même site web, il est développé que pour une énergie (longueur d'onde) particulière de la lumière fluorescente émise par un élément, le nombre de photons par unité de temps (généralement appelé intensité du pic ou taux de comptage) est lié à la quantité de cet analyte dans l'échantillon. Les taux de comptage pour tous les éléments détectables dans un échantillon sont généralement calculés en comptant, pendant une durée déterminée, le nombre de photons qui sont détectés pour les lignes d'énergie des rayons X caractéristiques des différents analytes. Il est important de noter que ces lignes fluorescentes sont en fait observées comme des pics avec une distribution semi-gaussienne en raison de la résolution imparfaite de la technologie moderne des détecteurs. Par conséquent, en déterminant l'énergie des pics de rayons X dans le spectre d'un échantillon, et en calculant le taux de comptage des différents pics élémentaires, il est possible d'établir qualitativement la composition élémentaire des échantillons et de mesurer quantitativement la concentration de ces éléments. Son principe de fonctionnement se résume comme suit (Skyray Instruments USA, Inc. 2016):

- Une source de rayons X miniature intégrée fournit la tension et le courant de tube, le tube de lumière émet des raies spectrales X continues, les rayons X irradiant vers l'échantillon produisent une fluorescence des rayons X présentant les caractéristiques de l'échantillon, se transformant en signaux de Détecteur, le signal, après avoir été amplifié et après avoir acquis les données, est envoyé pour traitement informatique afin d'obtenir les données de test requises.

2.1.4. La préparation des échantillons

Pour l'analyse qualitative des éléments d'un échantillon, qu'il s'agisse d'un élément naturel ou de forme étrange, cet instrument peut être utilisé directement pour le test. Mais pour une analyse quantitative précise, nous devons procéder à un traitement des échantillons. En effet, l'analyse par fluorescence X est en quelque sorte une mesure comparative qui nécessite un échantillon standard comme référence; les conditions géométriques des deux doivent être cohérentes. Par conséquent, la mesure de l'échantillon naturel sur le terrain sera comparativement moins précise, tandis qu'en laboratoire, nous obtiendrons de meilleurs résultats (Skyray Instruments USA, Inc. 2016). Suivant la forme de l'échantillon à analyser, le mode de préparation est illustré dans le tableau qui suit :

Tableau 1: Modes de préparation avant pXRF par type d'échantillon (Skyray Instruments USA, Inc. 2016)

Type d'échantillon	Mode de préparation
Solide (<i>acier, les alliages de cuivre, les alliages d'aluminium et les métaux précieux</i>)	La méthode consiste à les transformer en cylindres et à les faire polir à une extrémité.
Poudre (<i>les scories, la poussière, les cendres, le ciment et la chaux, etc.</i>)	Pour des résultats de mesure optimaux, la taille des échantillons de poudre doit être de préférence inférieure à 200 mesh.
Liquide	Trois méthodes de préparation : -Direct : versez les échantillons liquides directement dans les gobelets pour analyse. -Enrichissement : enrichissez les éléments à analyser en utilisant un réactif au cuivre, une méthode à la résine échangeuse d'ions, etc. -Goutte : gouttes d'échantillon liquide sur le papier filtre pour analyse.

Généralement, quand on effectue des mesures, l'utilisation d'une pastille pour contenir les poudres pulvérisées est nécessaire avec un film en polypropylène (figure)



Figure 1: Exemple de coupelle d'échantillon typique contenant de poudre de roche recouverte d'un film de polypropylène de -4 µm d'épaisseur (Simandl, Fajber, et Paradis 2014).

2.1.5. Logiciel

Pour pouvoir traiter les données d'analyse, le pXRF utilise une interface logicielle. Cette dernière apparaît après le démarrage du matériel. Chaque type de pXRF a son propre logiciel.

Mais, il existe un logiciel libre qui s'adapte à tout type de pXRF : « PyMca X-ray Fluorescence ». PyMca (Python Multichannel analyzer) a été développé par le groupe logiciel de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (European Synchrotron Radiation Facility 2016; Solé et al. 2007).

2.1.6. Limite de détection et les éléments pouvant être analysés par pXRF

D'une manière générale, un XRF est capable d'analyser une variété d'éléments différents, généralement entre le magnésium (Mg) et l'uranium (U) du tableau périodique. Cependant, les éléments qu'un type particulier d'instrument XRF peut mesurer (et pour lesquels il est calibré) peuvent varier d'un fabricant à l'autre. De nombreux instruments ne sont calibrés que pour l'analyse de 20 à 25 éléments et certains instruments ne sont pas conçus pour détecter les éléments légers (du magnésium au soufre) ou le brome. La valeur de la limite de détection d'un pXRF varie entre 5 et 100 ppm. Cependant, la limite de détection d'un élément dépend de l'élément analysé, de la source de rayons X et du détecteur utilisé par l'instrument. Pour l'antimoine (Sb), le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le molybdène (Mo) et le vanadium (V), l'analyse par fluorescence X peut ne pas être suffisamment sensible (c'est-à-dire que les limites inférieures de qualification de l'instrument pour ces éléments sont trop élevées) par rapport aux limites ou aux seuils des lignes directrices en matière d'environnement ou de santé humaine. Idéalement, la limite de détection (LOD) de l'instrument devrait être de 3 à 5 fois inférieure à la valeur de la ligne directrice utilisée pour évaluer le site³. (Rumsby 2013)

2.1.7. Sécurité

Certaines précautions doivent être prises en considération durant la manipulation du pXRF. Les échantillons de sol peuvent contenir des concentrations toxiques de divers contaminants ; par conséquent, le personnel du site doit éviter tout contact direct avec les échantillons de sol avec la peau exposée. Il peut être nécessaire de prendre des mesures appropriées pour éviter l'ingestion et l'inhalation de contaminants du sol (Rumsby 2013). L'exposition aux rayons X peut donner lieu à des

maladies dermiques et hématologiques, par conséquent les instruments à rayons X doivent être conformes à la loi y afférente.

Outre, les principales précautions sécuritaires suivantes doivent être prise en considération (Skyray Instruments USA, Inc. 2016):

- Ne tentez pas de démonter ou de modifier cet instrument. Un entretien non autorisé peut endommager l'instrument,
- Évitez les éclaboussures de liquide (Liquide, boue qui a rejailli sur quelqu'un ou sur quelque chose) ou la chute d'objets étrangers dans l'instrument. Si un objet étranger entre en contact avec des pièces électriques à l'intérieur de la machine, vous risquez de provoquer un court-circuit et de provoquer un incendie ou un choc électrique,
- Ne pointez la fenêtre de mesure de l'analyseur sur aucune personne,
- Faites attention à ne pas laisser des échantillons barbelés irréguliers percer le film de test, ce qui pourrait endommager davantage la fenêtre en béryllium,
- Fixez la sangle de sécurité en cas de chute,
- S'il y a de la fumée ou un bruit inhabituel, mettez immédiatement l'interrupteur principal sur OFF, débranchez le cordon d'alimentation de la prise secteur, puis appelez votre revendeur local agréé. L'utilisation de l'instrument dans cet état peut provoquer un incendie ou un choc électrique. De même, évitez de placer des objets autour de la fiche d'alimentation de manière à couper l'alimentation en cas d'urgence,
- Pour des raisons de sécurité, éteignez la machine lorsque vous ne l'utilisez pas pendant une longue période, par exemple la nuit. Par mesure de sécurité supplémentaire, éteignez l'interrupteur principal, débranchez l'alimentation électrique, couvrez-le de cache-poussière et placez-le dans un endroit sûr, sec et bien ventilé, lorsque la machine ne sera pas utilisée pendant une période prolongée, par exemple pendant vacances consécutives,
- Utiliser un cordon d'alimentation autre que celui fourni avec l'instrument peut causer des dommages ou compromettre votre sécurité. Ce qui suit peut provoquer un incendie ou un choc électrique.

2.1.8. Exploitation minière et exploration à l'aide d'analyseurs XRF portable

Nombreux sont les types d'analyseurs XRF portatifs destinés à l'exploitation et à l'exploration minière.

Voici quelques exemples d'applications minières pour les appareils XRF portables : analyseurs de carottes pour le forage d'exploration, l'exploration minérale, les tests géochimiques et la cartographie, le traitement des déchets et la récupération des métaux, le contrôle de la teneur du minerai, l'exploitation du minerai d'argent et les alternatives de laboratoire minéral (AZoMining 2016; BRUKER site 2021). Les appareils XRF portatifs permettent aux experts miniers d'effectuer une analyse géochimique sur place du front de taille, des carottes de forage ou des échantillons préparés, réduisant ainsi les délais d'exécution par rapport à l'analyse des échantillons en laboratoire. Avec les mêmes capacités et la même précision que les autres instruments XRF, les appareils XRF portables permettent aux opérateurs d'apporter l'analyseur à l'échantillon plutôt que de devoir l'emporter au laboratoire, ce qui est particulièrement utile lorsque l'échantillon à analyser est grand ou lourd (AZoMining 2016).

2.1.9. Limite de l'analyse par pXRF

Les instruments p-XRF présentent des limites nécessitant de prendre des précautions, notamment en ce qui concerne l'aspect quantitatif des mesures. La plupart des équipements commerciaux intègre une quantification sur la base d'une calibration effectuée par le constructeur pour des matériaux relativement usuels. Un étalonnage de ces instruments par la mesure de standards adaptés est cependant nécessaire afin de s'assurer des valeurs fournies et les corriger si besoin (Calligaro et al. 2019).

2.1.10. Assurance qualité/contrôle de la qualité (QA/QC)

Cette partie est décrite selon l'étude entreprise par (Rumsby 2013). Il a été dit que l'objectif de tout programme d'assurance et de contrôle de la qualité est de déterminer si la précision et l'exactitude des données obtenues par l'instrument sont suffisantes pour atteindre les objectifs de qualité des données du projet. La précision est déterminée par la mesure répétée (analyse répétée) d'un échantillon qui est au niveau ou proche du niveau d'action ou du niveau préoccupant. Il peut être utile de procéder à un contrôle de précision pour déterminer quand les résultats de l'évaluation préalable sont supérieurs ou inférieurs à une valeur de déclenchement critique. Cela peut permettre à l'opérateur de prendre de meilleures décisions lors de l'assainissement d'un site ou de déterminer quelles zones d'un site peuvent nécessiter des mesures supplémentaires.

La précision de la méthode est évaluée en calculant l'écart-type relatif (RSD) des mesures répétées de l'analyte. Les valeurs RSD doivent être inférieures à 20 % pour la plupart des analytes. Pour déterminer la précision, il y a trois (03) contrôles de base qui doivent être effectués (et documentés) chaque fois qu'un XRF est utilisé. Il s'agit de l'analyse d'un échantillon à blanc en utilisant un blanc de dioxyde de silicium (SiO₂), de la vérification de l'étalonnage de l'énergie et de l'analyse du matériau de référence. L'analyse de l'échantillon à blanc aide beaucoup dans le processus du pXRF. Elle est utilisée périodiquement pour vérifier qu'il n'y a pas de contamination sur la fenêtre XRF. Il est recommandé d'effectuer cette vérification pour au moins un échantillon de chaque lot de vingt (20) échantillons pour toute mesure in situ d'échantillons ou au moins deux fois par jour pour l'analyse d'échantillons ensachés. Pour le contrôle de l'étalonnage de l'énergie, il doit être effectué chaque fois que l'instrument est allumé et au moins une fois par jour. De nombreux analyseurs effectuent ce contrôle automatiquement. Il est conseillé d'effectuer une analyse d'un matériau de référence standard en début de journée et en fin de journée. Pour les travaux plus importants, il peut être plus approprié et plus rentable de préparer le matériau de référence sur le site. Le matériau de référence doit être sélectionné pour contenir les éléments d'intérêt et couvrir la gamme de concentration d'intérêt. De plus, lorsque cela est possible, il faut choisir des matériaux de référence dont la composition est similaire à celle des échantillons étudiés. Pour que le XRF soit considéré comme précis, la valeur mesurée doit se situer dans une fourchette de 20 % de la valeur certifiée pour le matériau de référence (pour le chrome et le nickel, une fourchette de ± 30 % est acceptable). La différence en pourcentage entre la valeur certifiée et la valeur mesurée du matériau de référence peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$D = \left(\frac{C_s}{C_k} \right) \times 100 \text{ [%]}$$

D = Pourcentage de différence (%)

C_k = Concentration certifiée de l'échantillon standard (%)

C_s = Concentration mesurée de l'échantillon standard (%)

Les données doivent être comparables. Cette comparabilité des données peut être entreprise en utilisant deux techniques différentes.

La première méthode est conçue pour déterminer quand les données générées par le XRF seront supérieures ou inférieures à une certaine valeur de référence ou de déclenchement. Puis, la deuxième méthode pour déterminer la comparabilité des données consiste à envoyer des échantillons à un laboratoire hors site pour une analyse formelle (c'est ce qu'on appelle un échantillon de confirmation). Un échantillon de confirmation doit être prélevé pour vingt (20) échantillons analysés par XRF. Pour les évaluations semi-quantitatives, une analyse de régression doit être effectuée. Le coefficient de régression calculé (r^2) doit être compris entre 0,7 et 1,0. La première méthode est adaptée aux techniques de dépistage sur le terrain et à l'utilisation d'un XRF pour prendre des décisions en temps réel sur l'assainissement des sols par exemple. Cette technique doit être utilisée pour évaluer à quelles plages de concentration on peut être certain d'être au-dessus ou au-dessous des niveaux de recommandation ou des valeurs de déclenchement. Ainsi, la première et la deuxième méthode doivent être utilisées pour déterminer la comparabilité des données lorsque le XRF est utilisé pour entreprendre une évaluation semi-quantitative du site.

2.2. Applications

2.2.1. Descriptions des échantillons

Les échantillons de la présente étude ont été recueillis au sein du laboratoire de l'OMNIS, dans la salle de stockage d'échantillon. Ils avaient été collectés lors des campagnes de prospection effectuée par cet organisme d'Etat avec la coopération aux Soviétiques vers 1990 dans les deux zones d'Ambatofinandrahana, qui se place à l'Ouest d'Ambositra et à l'Est d'Ikalamavony, et d'Ampaindava au nord de l'île. Ces échantillons ont été gardés dans des enveloppes fermées (cf. figure3). Ils ont été conservés dans des plateaux à échantillon dans une salle de rayonnage où d'autres échantillons y sont présents. Dix (10) échantillons issus des différentes zones ont fait preuve d'analyses chimiques par fluorescence-x portable ou pXRF. Ils sont répartis sur sept zones dont : Ambohimirahavavy (Ampasindava), Ampasibitika (Ampasindava), Anadroadro (Ampasindava), Bekitapo (Ampasindava), Lokobe (Ampasindava), Ankazoambo(Ambatofinandrahana),Itorendrika(Ambatofinandrahana),Marovoalavo(Ambatofinandrahana).



Figure 2: Les échantillons de minerai de terres rares

2.2.2. Analyse par pXRF des échantillons

Les analyses ont été réalisées au sein du laboratoire de l'OMNIS avec son pXRF.

Le protocole d'analyse employé est identique à celui décrit dans la section généralités sur le pXRF et tient compte de tous les détails précédemment dictées.

Les échantillons ont été pulvérisés à $<80\ \mu\text{m}$ avant d'être analysés.

2.3. Isolement des souches d'actinobactéries à partir des minerais de terres rares

2.3.1. Brèves descriptions des actinobactéries

Les actinobactéries, autrefois appelées actinomycètes sont des microorganismes à Gram positive formant généralement des hyphes ramifiés et des spores asexuées (Fathollahzadeh et al. 2018). Le tout premier Actinomycète fut isolé et décrit en 1875 par Ferdinand Cohn. Et c'est S.Waksman en 1943 qui a isolé pour la première fois les Actinomycètes à partir du sol (ANDRIAMAFANA 2012).

2.3.2. Applications aux minerais de terres rares

a) Isolement des souches

Durant cette expérience, deux échantillons de minerai pulvérisés à $<75\ \mu\text{m}$ ont été utilisés pour isoler les actinomycètes.

a.1. Objectif

L'objectif ici est d'isoler et d'avoir le maximum de souches d'Actinomycètes contenues dans les échantillons cultivés. La technique proposée par le Laboratoire de Daw Agro Sciences (DAS) aux Etats Unis a été appliquée durant notre expérience (Don et RASOLOMAMPIANINA 2007).

a.2. Méthodes d'isolement

Trois méthodes d'isolement sont utilisées pour isoler les Actinomycètes à partir des échantillons de sol :

- la sélection par antibiotiques,
- le traitement thermique,

- et la méthode Grayson Sampler.

Un prétraitement des échantillons a été réalisé avant l'isolement, il consiste à sécher ces échantillons à l'air libre pendant une semaine.

Les trois méthodes et principes d'isolement sont résumés dans la figure suivante :

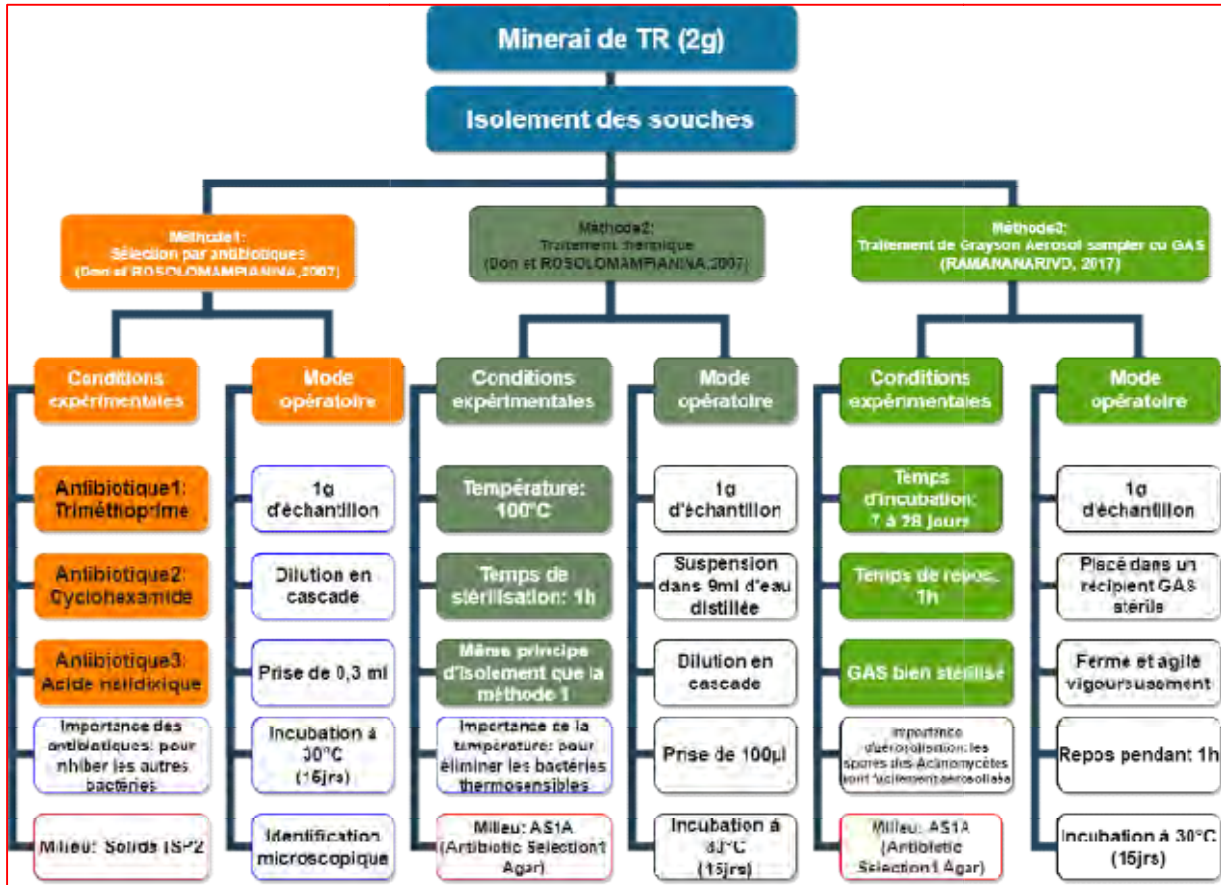


Figure 4 : Flowsheet des différentes possibilités d'isolement d'actinobactéries

➤ Sélection par antibiotiques

Durant cette technique le milieu solide ISP2 (International Streptomyces Project) a été utilisé, trois antibiotiques y ont été ajoutés: la triméthoprime, la cycloheximide et l'acide nalidixique, la croissance en milieu spécifique additionné d'antibiotiques facilite l'isolement. La sélection par antibiotiques permet d'inhiber la croissance des autres bactéries et de sélectionner les actinomycètes qui ont des fortes résistances aux antibiotiques.

Mode opératoire

Un gramme (1g) de chaque échantillon de sol est pesé puis dilué en cascade. D'abord, les échantillons sont mis en solution dans 9ml d'eau distillée stérile puis les solutions sont agitées au vortex. Après agitation, 1ml de chaque solution est prélevé puis transféré dans un deuxième tube contenant le même volume d'eau distillée, ainsi les dilutions sont reprises et continuées jusqu'à 10⁻³.

Ensuite, une goutte de 0,3 ml de chacune des dilutions sont ensuite étalées à l'aide d'un raclor stérile sur le milieu solide. Et les boîtes de Pétri seront parafilmées et incubées à 30°C pendant quinze (15) jours.

➤ **Traitement thermique**

Le traitement thermique consiste à stériliser 1g de chaque échantillon de sol dans une étuve à 100°C pendant une heure. Le milieu utilisé pendant cette technique est l'AS1A (Antibiotic Selection 1 Agar). Le traitement thermique a pour but d'éliminer les autres bactéries thermosensibles et à isoler les actinomycètes qui résistent à une haute température.

Mode opératoire

Les échantillons de sol sont mis en suspension dans 9ml d'eau distillée stérile puis des dilutions en cascade sont réalisées jusqu'à 10⁻³. Une goutte de 100µl de chaque dilution est étalé par un raclor sur le milieu AS1A puis les boites de pétri sont parafilmées et incubées à 30°C pendant quinze (15) jours.

➤ **Méthode Grayson Sampler**

Les spores des Actinomycètes ont la faculté d'aérosoliser plus facilement que les spores des bactéries et des champignons, il est donc praticable d'adopter la méthode Anderson Sampler (Andersen 1958)modifiée par Grayson en 2007 pour l'isolement (Don et RASOLOMAMPIANINA 2007).

Mode opératoire

Un gramme (1g) de chaque échantillon de sol a été aérosolisé, c'est à dire placé dans un Grayson Aerosol Sampler ou GAS (appareil mis au point par Melody Grayson) stérile. Il est ensuite fermé, agité vigoureusement et laissé reposer pendant une heure. Après une heure, le couvercle et le bouchon de la boîte de la GAS sont ensuite enlevés, et la boîte de Pétri qui contient le milieu AS1A est placée en position renversée à 1cm de l'ouverture de GAS. De l'air sera produit en utilisant un petit tuyau et une poire par pompage disséminant ainsi les spores dans la GAS vers le milieu solide. Les boîtes de Pétri sont ensuite parafilmées et incubée à 30°C pendant quinze (15) jours. Tous les travaux se déroulent sous hotte pour éviter toute contamination.

b) Présentation des matériels utilisés

Les matériels utilisés sont les suivants :

- Grayson Aerosol Sampler,
- Tubes contenant les solutions,
- Micropipettes et cones,
- Raclours,
- Boite de Pétri,
- Vortex.

3. Résultats

3.1. Résultats des analyses par pXRF

Sur les dix échantillons de terres rares mesurés, les valeurs moyennes de chaque élément détecté en « mode rare » par pXRF sont données dans le tableau suivant :

Tableau 2: Teneur moyenne de chaque élément chimique en mode rare sur les 10 minerais analysés (Laboratoire OMNIS, 2021)

K(%)	Ti(%)	V(%)	Mn(%)	Fe(%)	Y(%)	Mo(%)	Sn(%)	Ba(%)	W(%)
1,267	1,779	0,015	0,502	5,068	0,529	1,26	0,688	0,125	0,003
Pb(%)	La(%)	Ce(%)	Nd(%)	Pr(%)	Sm(%)	Eu(%)	Ho(%)	Er(%)	
0,371	0,061	0,321	0,028	0,005	0,004	0,003	0,008	0,1	

Avec le même mode de configuration de l'instrument, la figure 4 représente les résultats de la linéarité de quelques éléments de terres rares présents dans les échantillons traités.

Notons que sur les dix analyses effectuées, une alternance d'analyse de blanc (Silice SiO₂) et du matériau de référence du pXRF a été optée tous les vingt (20) tirs afin de montrer l'effectivité des résultats obtenus.

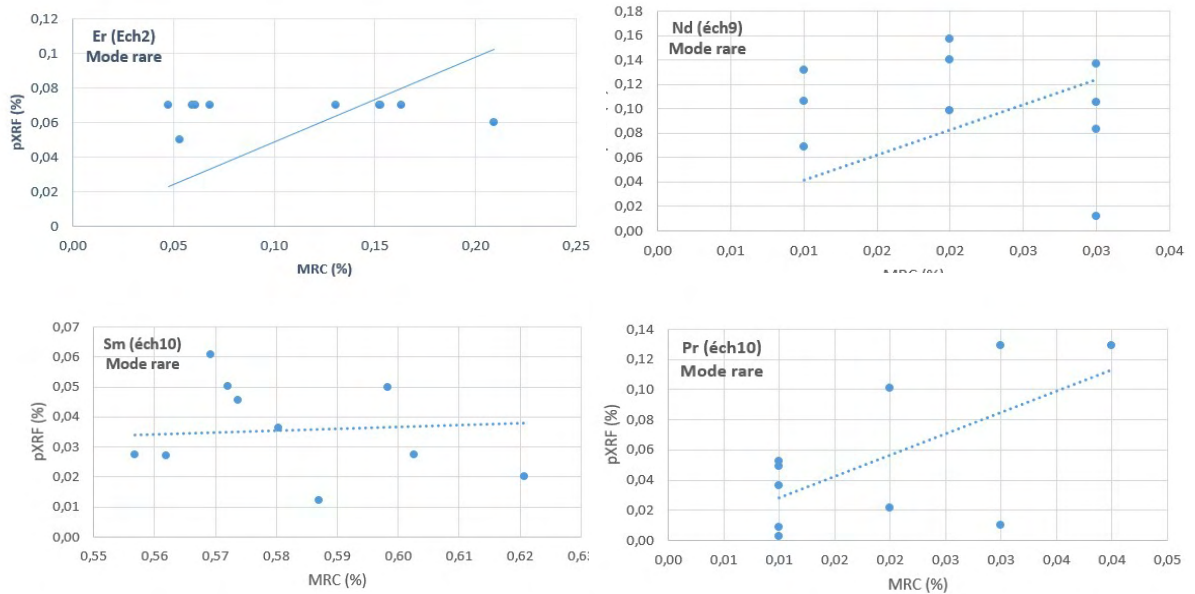


Figure 5 : Comparaison de effectuées sur les minerais celles du matériau de ou MRC (Laboratoire OMNIS,

3.2. Résultats

actinobactéries

Après quinze (15) jours d'incubation, les différentes méthodes d'isolement ont donnés les résultats suivants : aucune souche d'*Actinomycète* n'a été isolé dans les échantillons des sols par les méthodes: isolement par antibiotique et celui de Grayson Sampler et 7 souches sont isolées par traitement thermique, un (1) dans le sol 1 et six (6) dans le sol 2. Le tableau suivant montre ces résultats :

mesures étudiés avec référence certifié 2021) d'isolation des

Tableau 2: Résultats d'isolement des sept souches

Echantillons	Isolement par antibiotique	Traitement thermique	Grayson Sampler
Ech1	0	1	0
Ech 2	0	6	0

Conservation de la souche

La conservation de cette souche a été faite dans un cryotube contenant du cryoprotectant (glycérol 60%) à une température de -80°C (cryoconservation). Une colonie d'Actinomycètes est prélevée et ensemencée dans un milieu AS1 liquide, il est ensuite incubé pendant 7 jours. Après incubation, 1ml du milieu est introduit dans un cryotube contenant du glycérol. La pureté des souches d'Actinomycètes est vérifiée par repiquage successifs sur des nouveaux milieux.



Figure 6: Souches d'Actinomycètes prélevées

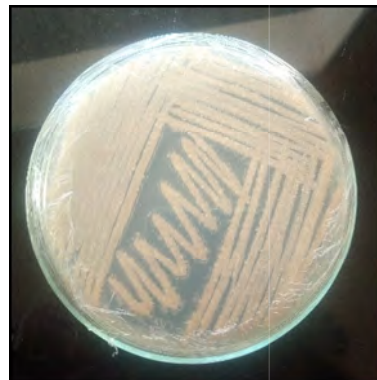


Figure 7: Souches purifiées

Souches contaminées:

Les parafilms sur la boîte contenant les souches obtenues ont été enlevés après repiquage. Après un mois, il a été remarqué que les souches sont contaminées, la contamination peut être due à l'air et à l'humidité (bonne condition pour la croissance des champignons).

Le repiquage a été même fait dans ce sens, afin de conserver les souches avant que celles-ci ne soient contaminées.

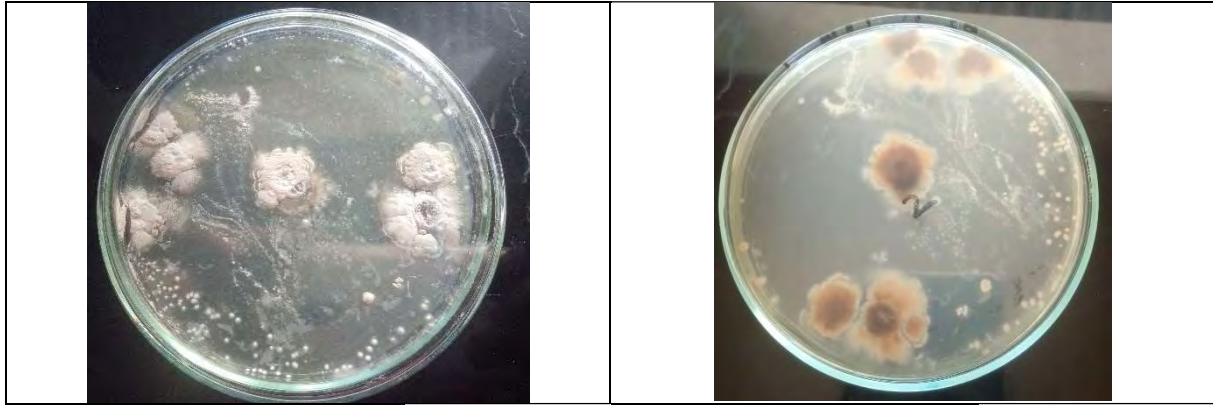


Figure 8: Souches contaminées

4. Discussion

4.1. Discussion sur les analyses chimiques par pXRF

Les dix échantillons analysés présentent chacun des valeurs différentes sur chaque élément donné par le mode rare choisi. Avec ces valeurs, une esquisse d'histogramme de part élémentaire de chaque échantillon a été construite comme suit :

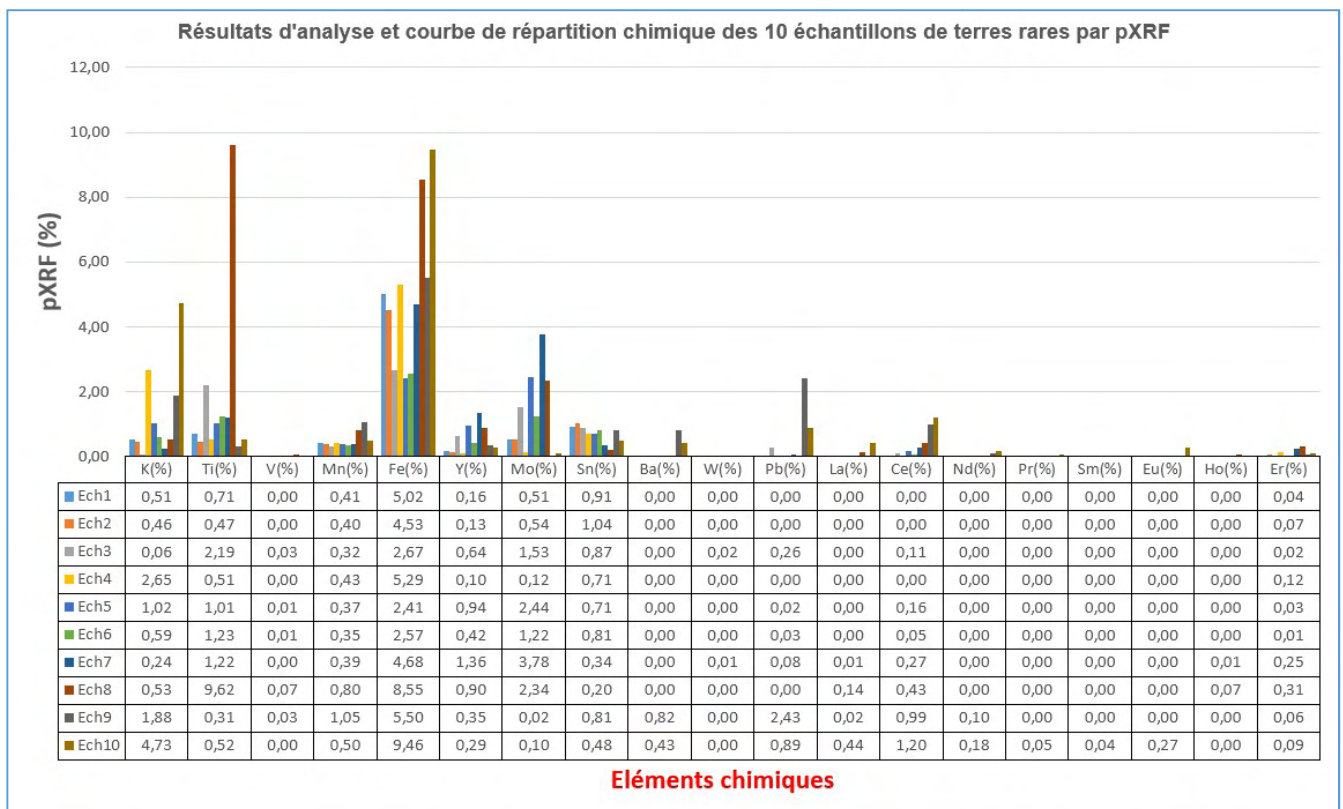


Figure 9: Part élémentaire de chaque échantillon par composés chimiques (Unité de % en poids)

D'après cette figure et le résultat d'analyse résumé dans ce graphe, on peut observer que les minerais étudiés sont riches en fer(Fe) avec une teneur moyenne de 5,068 % en poids. Par ailleurs, ce graphe montre également que toutes les catégories des éléments de terres rares (légères, moyennes et lourdes)(Harmer et Nex 2016) sont trouvées dans les échantillons :

- pour les terres rares légères, on note la présence des éléments tels que La, Ce, Pr,
- pour les terres rares moyennes, elles sont montrées par les résultats en Sm et Eu,
- quant aux terres rares lourdes, trois éléments ont été trouvés, à savoir : Y, Er et Ho.

D'autres éléments tels que le potassium (K), le titane (Ti), le Vanadium (V), le Molybdène (Mo), l'étain (Sn), le tungstène ou Wolfram (W), le manganèse (Mn), le baryum (Ba), se présentent en quantités différentes dans chaque échantillon.

Contrairement aux minéralisations. Entre autres, la valeur minimale de la teneur moyenne de chaque élément des échantillons de terres rares analysés est de 0,003 % (W) contre 5,068 % en poids (Fe) comme valeur maximale. Ces éléments cortèges seront pris en compte dans toute la suite de l'étude, car leur connaissance sera très utile dans le processus de la biolixiviation à réaliser ultérieurement. En d'autres termes, ils serviront à choisir le flowsheet adapté pour l'extraction des terres rares.

Par ailleurs, parmi les terres rares lourdes, on note la présence d'Erbium et d'Yttrium presque dans tous les dix échantillons et avec leur valeur moyenne respective de 0,100 % en poids et 0,529% en poids. Aussi, les éléments de terres rares légères dont le lanthane (La) et le Cérium (Ce) sont également observés dans au moins quatre échantillons (échantillons 7, 8, 9 et 10 pour le La contre les échantillons 3 jusqu'à 10 pour l'élément Ce).

Comparaison des résultats avec d'autres études antérieures

Ambohimirahavavy (Echantillons 1 et 3) : Pour compléter l'étude que (Estrade 2014; Guillaume 2014) a fait sur le complexe d'Ambohimirahavavy (échantillon 1 et échantillon 3 de la présente étude), la présence des éléments tels que le potassium (K) et le titane (Ti) décrivant les anomalies en ces deux éléments, a été confirmée par l'analyse au pXRF (Tableau 3).

En outre, on note également l'existence de quelques éléments de terres rares comme l'Yttrium ($Y=0,16\%$ en poids dans l'échantillon 1 et $Y=0,64\%$ dans l'échantillon 3), le Cérium ($Ce=0,11\%$ dans l'échantillon 3), l'Erbium ($Er=0,04\%$ dans l'échantillon 1 et $Er=0,02\%$ dans l'échantillon 3). Aussi, comparé à cette ancienne étude, en prenant les éléments de Cérium (Ce) et l'Yttrium (y), il y a une quasi-similarité entre les valeurs trouvées pour le Ce = 0,11% dans l'analyse au pXRF contre 0,13% (Estrade 2014; Guillaume 2014) ; et l'Y = (0,16% dans l'échantillon 1 et 0,64% dans l'échantillon 3) contre 0,22%(Estrade 2014; Guillaume 2014).

Ampasibitika (Echantillons 2 et 4) : D'une part, une des études antérieures sur la zone d'Ampasibitika , constituée de Syénite (DASO et PROSHTCHENKO 1991), a montré la présence d'élément de terre rare dont l'Yttrium accompagné d'autres cortèges minérales tels que le Zircon (Zr), le Hafnium (Hf), le Niobium (Nb)(RAKOTOVAO 2009). D'autre part, l'analyse chimique par pXRF a révélé l'existence, en plus de l'Yttrium { $Y=0,13\%$ dans l'échantillon 2 et $Y=0,10\%$ dans l'échantillon 4}, de terre rare lourde dont l'Erbium { $Er=0,07\%$ dans l'échantillon 1 et $Er=0,12\%$ dans l'échantillon 4}.

Anadoradro (Echantillon 5) et Bekitapo (Echantillon 6): Les deux régions d'Anadoradro et celle de Bekitapo font partie respectivement des zones à phonolites et à microsyténites néphéliniques(DASO et PROSHTCHENKO 1991). Le chimisme de la région d'Ankitsika-Bekitapo a pu montrer que les phonolites d'Anadoradro sont formées surtout des trois éléments chimiques principaux, à savoir l'Yttrium à une teneur comprise entre 45 ppm et 57 ppm ; elles sont composées également du Niobium ($Nb=250\text{ppm}$ à 330 ppm), du zircon ($Zr=1800\text{ ppm}$ à 1900 ppm). Avec l'analyse au pXRF, les résultats trouvés montrent la présence d'autres éléments de terres rares tels que l'Yttrium ($Y=0,94\%$), le Cérium ($Ce=0,16\%$) et l'Erbium ($Er=0,03\%$). Quant aux microsyténites néphéliniques de Bekitako, (DASO et PROSHTCHENKO 1991)ont décrit que les minéralisations de cet endroit a une similarité avec celles d'Anadoradro et les études antérieures ont révélées la présence des mêmes éléments chimiques mais se différencient seulement des teneurs trouvées ($Y=24\text{ ppm}$, $Nb=180\text{ ppm}$, $Zr=930\text{ ppm}$). Quant aux expériences réalisées dans cette recherche, les analyses au pXRF ont donné presque les mêmes éléments de terres rares que ceux d'Anadoradro : $Y=0,42\%$, $Ce=0,05\%$, $Er=0,01\%$.

Lokobe (Echantillon 7): faisant partie de province pétrographique d'Ampasindava, et faisant partie des corps intrusifs et a été mis par le volcanisme précoce (27-20 Ma), Lokobe est formé de monazite (Estrade 2014; Guillaume 2014). Les échantillons provenant de cette localité contiennent cinq types de terres rares après caractérisation par pXRF : l'Yttrium (Y=1,36%), le Lanthane (La=0,01%), le Cérium (Ce=0,27%), le Holmium (Ho=0,01%), l'Erbium (Er=0,25%). Par extension, la détermination du Phosphore (P) est nécessaire pour confirmer la minéralisation monazitifère dans cette zone.

Ankazohambo (Echantillon 8): En 1991, l'OMNIS en partenariat avec une firme soviétique Obidinenie Zarubezh Geologia (OZGEO) a effectué des études de potentialité des gisements d'Ankadintany et d'Ankazohambo. Ils ont trouvés des oxydes de terres rares à 3,19% de TR₂O₃ (RASOAMALALA 2009). Par contre, les éléments de terres rares fournis par pXRF sont détaillés selon les répartitions suivantes : l'Yttrium (Y) est à 0,90%, le Lanthane (La) à 0,14%, le Cérium (Ce) à 0,43%, le Holmium (Ho) à 0,07% et l'Erbium (Er) à 0,31%.

Itrendrika (Echantillon 9): Le BRGM faisait de la prospection dans plusieurs gîtes de bastnaésites [REE(CO₃)F] aux alentours d'Ambatofinandrahana (Marovoalavo, Ankazohambo, Vohiniariana, Lesada, Betrandraka, Antomia, Andakatany). (Estrade 2014; Guillaume 2014). L'analyse au pXRF a donné quelques éléments de terres rares dont l'Yttrium (Y=0,35%), le Lanthane (La=0,02%), le Cérium (Ce=0,99%), le Néodyme (Nd=0,10%) et l'Erbium (Er=0,06%). Le Fluor n'a pas été mesuré au pXRF pour tous les échantillons étudiés dans la présente recherche. Pour la suite de la recherche, cet élément est nécessaire à être déterminé (par d'autre technique qui pourra le quantifier) pour savoir si les minerais à traiter pour la biolixiviation seront du type bastnaésite ou d'autres.

Marovoalavo (Echantillon 10): Les minéralisations de cette zone sont formées essentiellement des syénites et sont composées des éléments majeurs tels que SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, MgO, MnO, Na₂O, TiO₂ (RAZAFINDRAMANGA 2015). De plus, dans sa thèse, (RASOAMALALA 2009), a avancé que le gîte de Marovoalavo fait partie des gîtes à Monazite [de formule chimique globale (Ce, La, Nd, Th)(PO₄, SiO₄)] incrustés dans des filons de Calcédoine. Dans la présente étude, l'échantillon 10 issu de cet emplacement est très riche en élément de terre rare.

En effet, on peut y trouver de l'Yttrium (Y=0,29%), du Lanthane (La=0,44%), du Cérium (Ce=1,20%), du Néodyme (Nd=0,18%), du Praséodyme (Pr=0,05%), du Samarium (Sm=0,04%), d'Europium (Eu=0,27%) et d'Erbium (Er=0,09%) (Tableau 3, annexe).

D'après les différents résultats décrits précédemment, toutes les minéralisations présentes dans chaque échantillon sont connues d'une manière globale. Des données issues des recherches antérieures sur chaque zone (échantillon) ont pu compléter la description des caractéristiques des minerais étudiés. Toutefois, d'autres méthodes de caractérisations comme celle à l'ICP-MS et/ou de la caractérisation minéralogique par XRD, compléteront la précision des études physico-chimiques de nos spécimens. La connaissance approfondie des comportements chimiques des minerais en amont de la biolixiviation, facilitera le traitement et l'extraction des terres rares qui s'y trouvent.

4.2. Discussion sur l'isolation des actinobactéries

Les résultats ont montré que le nombre maximum de souches d'Actinomycètes cultivables issues de ces sols était de sept (7). Pour ce qui en est de l'efficacité des méthodes d'isolement, il est important de noter que la propriété des Actinomycètes à résister à la dessiccation a été exploitée durant le prétraitement de l'échantillon de sol. En effet, le séchage de ce dernier a déjà permis d'éliminer la plupart des microorganismes hydrophiles et non actinomycètes qui y étaient présents (Oskay, Üsame, et Cem 2004). Et de ce fait, la combinaison de cette méthode avec le traitement thermique à 100°C a facilité l'obtention d'un maximum de souches actinomycétales cultivables, vu que la majorité de la population de bactéries à Gram négatif sont thermosensibles, donc non résistants à la chaleur (Jeffrey 2008). Les résultats d'isolation des actinomycètes montrent que ces microorganismes peuvent s'adapter dans des conditions et modes de vie très variés (ANDRIAMAFANA 2012). En effet, ces échantillons étudiés n'ont subi aucun programme d'étude depuis leur emmagasinage dans la salle où ils s'y trouvent. En outre, d'autres échantillons radioactifs variés ont été mis dans la salle. D'où, les conditions environnementales sont autres dans ce cas et ces bactéries pouvaient vivre longtemps avec ces paramètres. C'est pourquoi des isolations de souches d'actinomycètes ont révélées positives malgré cette longue période de stockage et les milieux y afférents.

Ainsi, les actinomycètes peuvent s'adapter dans des environnements variés et peuvent être isolées facilement même pour des échantillons longuement stockés dans un lieu confiné. Comparé à l'expérience effectuée par (Zhang et al. 2018), les échantillons ont été broyés avec une finesse $<75 \mu\text{m}$ où les nôtres ont été également préparés avec la même condition. En outre, pour lui, sur sept échantillons issus des résidus miniers de terres rares traités, deux d'entre eux ont pu isoler des actinomycètes. Pour notre cas, sur quatre minerais de terres rares, avec des milieux simples selon les composants en notre possession, deux ont révélé les mêmes types d'isolations. D'autres expériences sont en cours de culture pour enrichir les actinomycètes nécessaires pour la biolixiviation future. Elles compléteront l'étendue du présent ouvrage dès leur disponibilité. Ces travaux de recherche ont été effectués dans l'objectif d'obtenir des souches d'actinomycètes à partir des échantillons de terre rare d'Ambatofinandrahana. L'isolement des souches d'actinomycètes a été effectué sur milieu AS1 et ISP2 suivant trois méthodes de sélection. Ces différentes méthodes ont permis de récupérer le maximum de souches d'actinomycètes cultivable, de nombre de sept (07).

5. Conclusion

Bref, la présente étude a révélé des études des caractéristiques chimiques présentes dans les minerais de terres rares dans les zones d'Ambatofinandrahana et d'Ampasindava. L'appareil XRF portable a permis de voir la globalité des espèces chimiques présentes dans les minerais étudiés. Sur dix spécimens analysés, des éléments de terres rares tels que Y, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Er y sont présents avec d'autres cortèges élémentaires comme le K, Ti, V, Mo, Sn, W, Mn et du Ba. Entre autres, des isolations des souches d'actinomycètes, nécessaires à la suite de l'étude sur la biolixiviation de ces minerais de terres rares ont été opérées. Les résultats trouvés ont pu prouver qu'on peut extraire ces types de bactéries même dans des échantillons qui ont été stockés depuis plusieurs années. Deux des échantillons traités ont donné des résultats prometteurs en termes d'isolation bactérienne pour la suite du processus d'extraction minérale. D'autres ont été contaminés après les processus de repiquage des actinomycètes trouvées et qui n'ont pas pu atteindre la phase finale.

Ainsi, comme perspectives, ces bactéries vont être développées dans leur milieu respectives afin qu'elles puissent contribuer à la biolixiviation des terres rares. Par ailleurs, d'autres hypothèses et données analytiques (ICP-MS, XRD...) plus précises devront être réalisées sur chaque échantillon pour bien mener à des résultats satisfaisants. De proposition de flowsheet relatant le processus optimal du traitement par biolixiviation de ces ETR vont clôturer cette recherche.

6. Remerciements

Nos vifs remerciements s'adressent à l'endroit de l'OMNIS, par l'intermédiaire de sa Direction du laboratoire, pour avoir fourni le matériel XRF portable ainsi que les échantillons qui nous ont permis de réaliser et d'effectuer la présente étude. Nos sincères gratitude s'adressent au laboratoire du CNRE Madagascar et son personnel, pour le soutien, le partage et l'échange d'idées sur l'isolement des actinobactéries développé dans cette recherche.

7. Références bibliographiques

- A. A. Andersen, A. A. 1958. « New Sampler for the Collection, Sizing, and Enumeration of Viable Airborne Particles. »
- ANDRIAMAFANA, Hanitrinisoa Harimisa. 2012. « Mise en évidence de l'activité antimicrobienne et identification des communautés d'actinomycètes du sol forestier de Pointe à Larrée (Côte Est de Madagascar) ». Thèse. Université d'Antananarivo, Faculté des Sciences.
- Arya, Shashi, et Sunil Kumar. 2020. « Bioleaching: Urban Mining Option to Curb the Menace of E-Waste Challenge ». *Bioengineered* 11(1): 640-60.
- AZoMining. 2016. « Evolution of Handheld XRF Analysis in Mining ». *AZoMining.com*. <https://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=1344> (26 juin 2021).
- BRUKER site. 2021. « Exploitation Minière et Exploration à l'aide d'analyseurs XRF Portatifs ». *BRUKER site web*. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers/handheld-xrf-applications/geoscience.html> (26 juin 2021).
- Calligaro, Thomas, Manon Castelle, Matthieu Lebon, et Guilhem Mauran. 2019. « Analyse par fluorescence des rayons X portable : quantification, imagerie, où en est-on ? » In , 21-42.
- Chour, Zeinab. 2018. « Valorisation de terres rares à partir de plantes hyperaccumulatrices ». PhD Thesis. Université de Lorraine.
- DASO, A., et E.G. PROSHTCHENKO. 1991. *Résultats de recherches réalisées en 1989 dans la province d'Ampasindava par l'OMNIS*. Antananarivo, Madagascar: OMNIS. Rapport technique inédit.
- Don, Hann, et R. RASOLOMAMPINANINA. 2007. « Selective isolation and study on global distributions of Actinomycetes in soil. Oral Communication ». Présenté à Botanic Missouri Garden, USA.

- Energie et ressources naturelles Québec. 2019. « Terres rares : propriétés, usages et types de gisements ». *Energie et ressources naturelles Québec*. <https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/metaux/metaux-proprietes-terres-rares.jsp> (27 juin 2021).
- Estrade, Guillaume. 2014. « Le complexe cénozoïque alcalin d'Ambohimirahavavy à Madagascar: origine, évolution et minéralisations en métaux rares ». PhD Thesis. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- European Synchrotron Radiation Facility, ESRF. 2016. « Introduction Sur Le Logiciel PyMca ». ESRF. <http://pymca.sourceforge.net/> (26 juin 2021).
- Fathollahzadeh, Homayoun et al. 2018. « Microbial Contact Enhances Bioleaching of Rare Earth Elements ». *Bioresource Technology Reports* 3: 102-8.
- Ghassa, Sina et al. 2015. « Microbial Dissolution of Zn-Pb Sulfide Minerals Using Mesophilic Iron and Sulfur-Oxidizing Acidophiles ». *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 36(2): 112-22.
- Guillaume, ESTRADÉ. 2014. « Le complexe cénozoïque alcalin d'Ambohimirahavavy à Madagascar: origine, évolution et minéralisations en métaux rares. » Thèse. Université Toulouse III Paul Sabatier. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01153159>. (20 juin 2021).
- Harmer, R. E., et P. A. M. Nex. 2016. « Rare earth deposits of Africa ». *Episodes* 39(2): 381-406.
- Jain, Nalini, et D. K. Sharma. 2004. « Biohydrometallurgy for Nonsulfidic Minerals—A Review ». *Geomicrobiology Journal* 21(3): 135-44.
- Jeffrey, L. S. H. 2008. « Isolation, characterization and identification of actinomycetes from agriculture soils at Semongok, Sarawak ». *African Journal of Biotechnology* 7(20).
- Júnior, O. Garcia. 1993. « Bacterial leaching of uranium ore from Figueira—PR, Brazil, at laboratory and pilot scale ». *FEMS Microbiology Reviews* 11(1-3): 237-42.
- Kim, Paul, Andre Anderko, Alexandra Navrotsky, et Richard E. Riman. 2018. « Tendances de La Structure et Des Propriétés Thermodynamiques Des Carbonates de Terres Rares Normaux et Des Hydroxycarbonates de Terres Rares. » *Minerals* 8(3): 106.
- LearnXRF. 2021. « Théorie de Base Sur l'XRF ». *Principes de XRF*. <https://learnxrf.com/nunc-libero-elit-iaculis-nec-augue-non/> (26 juin 2021).
- Lorenz, Tom, Martin Bertau, et Robert Möckel. 2020. « Rare-earth minerals and rare-earth mining (Minéraux de terres rares et extraction de terres rares) ». In *Rare Earth Chemistry*, éd. Rainer Pöttgen, Thomas Jüstel, et Cristian A. Strassert. De Gruyter, 15-36. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110654929-002/html> (27 juin 2021).
- Oskay, A. Mustafa, Tamer Üsame, et Azeri Cem. 2004. « Antibacterial activity of some actinomycetes isolated from farming soils of Turkey ». *African journal of Biotechnology* 3(9): 441-46.
- Petrisor, I. G., I. Lazar, et T. F. Yen. 2007. « Bacterial Mining ». *Petroleum Science and Technology* 25(11): 1347-52.
- RAKOTOVAO, S. R. 2009. « Les minéralisations associées aux intrusions alcalines d'Ampasindava ». Thèse. Université d'Antananarivo, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, Génie Minéral.
- RASOAMALALA, Vololonirina. 2009. « LES MINÉRALISATIONS EN TERRES RARES LIÉES AUX SYENITES ET GRANITES D'AMBATOFINANDRAHANA ». Thèse de doctorat. Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo.

- RAZAFINDRAMANGA, Soafaranirina Yvette. 2015. « Géo chimie des terres rares: cas de minéralisation en bastnaésite et monazite d'Andoharano-Ambatofinandrahana ». Mémoire de Master. Faculté des sciences de l'Université d'Antananarivo.
- Rumsby, Andrew. 2013. « Analyse d'échantillons de Sol à l'aide d'un Spectromètre à Fluorescence X Portable (XRF) ». : 19.
- Skyray Instruments USA, Inc. 2016. « Skyray Instruments USA - Explorer XRF Handheld X-ray Fluorescence Spectrometer ». *Skyray instruments*. <https://skyrayinstruments.com/products/Explorer.html> (26 juin 2021).
- Solé, V.A. et al. 2007. « A Multiplatform Code for the Analysis of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectra ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62(1): 63-68.
- Tango, M. S. A., et M. R. Islam. 2002. « Potential of Extremophiles for Biotechnological and Petroleum Applications ». *Energy Sources* 24(6): 543-59.
- Tossou, Emiliano. 2020. « Madagascar: des associations réclament l'arrêt des activités minières au projet de terres rares Ampasindava ». *Agence Ecofin*. <https://www.agenceecofin.com/mines/2511-82868-madagascar-des-associations-reclament-l-arret-des-activites-minieres-au-projet-de-terres-rares-ampasindava> (28 juin 2021).
- Yang, Yuyi, John Ferrier, Laszlo Csetenyi, et Geoffrey Michael Gadd. 2019. « Direct and Indirect Bioleaching of Cobalt from Low Grade Laterite and Pyritic Ores by *Aspergillus Niger* ». *Geomicrobiology Journal* 36(10): 940-49.
- Zepf, Volker. 2013. « Éléments de terres rares: Quoi et où sont-ils ? » In *Rare Earth Elements*, Springer Theses, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 11-39. http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-35458-8_2 (27 juin 2021).
- Zhang, Limin et al. 2018. « Bioleaching of rare earth elements from bastnaesite-bearing rock by actinobacteria ». *Chemical Geology* 483: 544-57.

8. Annexes

8.1. Annexe 1 :

**Tableau 3: Résultats d'analyses des 10 échantillons étudiés par pXRF
(Laboratoire de l'OMNIS, 2020)**

Éléments	Ech1	Ech2	Ech3	Ech4	Ech5	Ech6	Ech7	Ech8	Ech9	Ech10
K(%)	0,51	0,46	0,06	2,65	1,02	0,59	0,24	0,53	1,88	4,73
Ti(%)	0,71	0,47	2,19	0,51	1,01	1,23	1,22	9,62	0,31	0,52
V(%)	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,07	0,03	0,00
Mn(%)	0,41	0,40	0,32	0,43	0,37	0,35	0,39	0,80	1,05	0,50
Fe(%)	5,02	4,53	2,67	5,29	2,41	2,57	4,68	8,55	5,50	9,46
Y(%)	0,16	0,13	0,64	0,10	0,94	0,42	1,36	0,90	0,35	0,29
Mo(%)	0,51	0,54	1,53	0,12	2,44	1,22	3,78	2,34	0,02	0,10
Sn(%)	0,91	1,04	0,87	0,71	0,71	0,81	0,34	0,20	0,81	0,48
Ba(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	0,43
W(%)	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Pb(%)	0,00	0,00	0,26	0,00	0,02	0,03	0,08	0,00	2,43	0,89
La(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,14	0,02	0,44
Ce(%)	0,00	0,00	0,11	0,00	0,16	0,05	0,27	0,43	0,99	1,20
Nd(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,18
Pr(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Sm(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Eu(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27
Ho(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,00	0,00
Er(%)	0,04	0,07	0,02	0,12	0,03	0,01	0,25	0,31	0,06	0,09

Le pXRF est doté d'un élément standard auquel nous avons analysé également après chaque analyse d'échantillon. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau 4: Résultats des analyses du standard de pXRF
(Laboratoire de l'OMNIS, 2020)**

K	0,01	Ba	0,19
Ca(%)	0,68	W	0,02
Sc(%)	0,00	Pb	0,02
Ti	0,04	La	0,93
V	0,10	Ce	0,02
Cr	16,48	Nd	0,03
Mn	1,10	Pr	0,05
Fe	35,86	Pm(%)	0,00
Ni(%)	9,22	Sm	0,58
Cu(%)	0,10	Eu	2,25
Zn(%)	0,00	Gd(%)	0,00

Y	0,01	Tb(%)	0,00
Mo	3,05	Dy(%)	0,00
Sn	0,10	Ho	0,34
		Er	0,11

Où :

- **Ech1** : échantillon issu d'Ambohimirahavavy (Ampasindava),
- **Ech 2** : échantillon issu d'Ampasibitika (Ampasindava),
- **Ech 3** : échantillon issu d'Ambohimirahavavy (Ampasindava),
- **Ech 4** : échantillon issu d'Ampasibitika (Ampasindava),
- **Ech 5** : échantillon issu d'Anadroadro (Ampasindava),
- **Ech 6** : échantillon issu de Bekitapo (Ampasindava),
- **Ech 7** : échantillon issu de Lokobe (Ampasindava),
- **Ech 8** : échantillon issu d'Ankazoambo (Ambatofinandrahana),
- **Ech 9** : échantillon issu d'Itorendrika (Ambatofinandrahana),
- **Ech 10** : échantillon issu de Marovoalavo(Ambatofinandrahana),
- **STD**: échantillon standard du pXRF,
- **Mes STD** : Mesure des standards.

8.2. Annexe 2:

➤ Photos de l'appareil pXRF:

La vision globale de cette structure est résumée par la figure ci-après :



**Figure 10: Vues globales d'un appareil XRF portable
(Vues générale, de gauche, de droite, de face, de derrière)**

➤ Photos des appareils d'isolement d'actinobactéries :





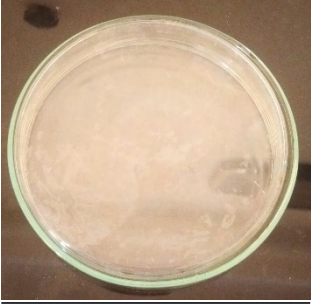

	
(a) Grayson Aerosol Sampler	(b) Tubes contenant les solutions
	
(c) Micropipettes et cones	(d) Racloirs
	
(e) Boite de Pétri	(f) Vortex

Figure 11: Liste des matériels utilisés pour l'isolement (Laboratoire CNRE, 2020)