

**Fractionnement des éléments en traces entre
fluide et uraninite:
de nouvelles contraintes sur la composition des
fluides minéralisateurs à l'origine des gisements
d'uranium hydrothermaux**

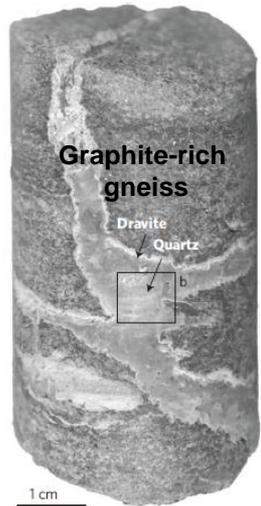
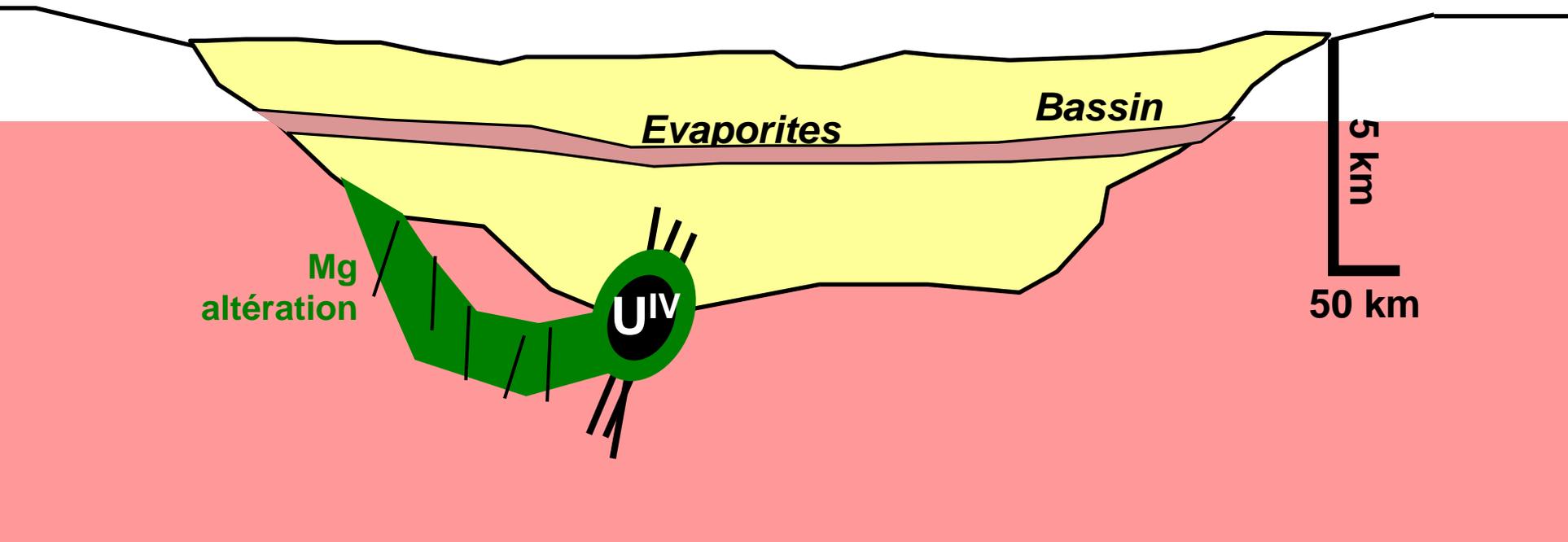
Projet URAFRAC du NEEDS

Maxime DARGENT, Laurent TRUCHE, Jean DUBESSY

GoRessources, Université de Lorraine, France

Journées scientifiques du NEEDS – Nantes – 21 et 22 octobre

Contexte géologique et problématiques

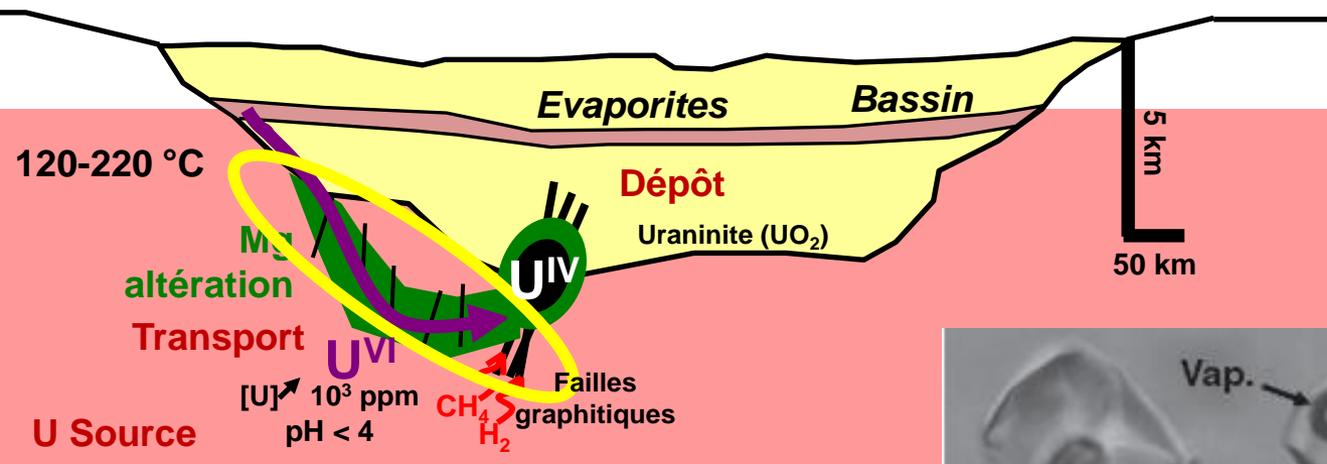


Mercadier et al., 2011
Richard et al., 2011

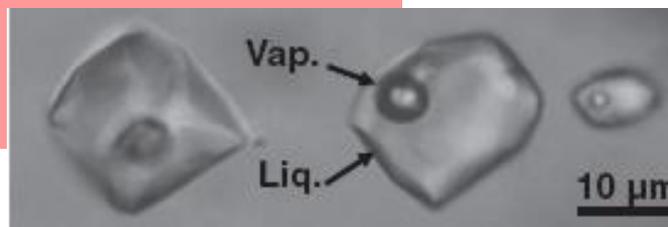
Gisements d'U sous discordance

Tonnages et concentrations exceptionnels
(jusqu'à 200 kt U à 20% U, McArthur River)

Contexte géologique et problématiques



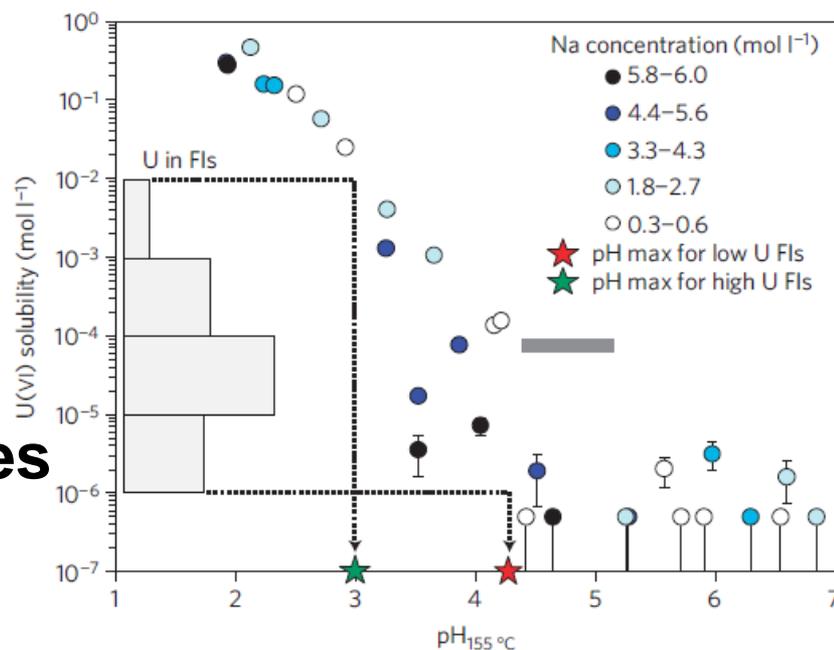
Transport
Fluides
minéralisateurs ?



- U(VI) concentré jusqu'à **500 ppm**
- Fluides riches en NaCl et CaCl₂ ([NaCl] = 6 à 9 m)
- pH < 4 : Solubilité de l'U(VI) maximale



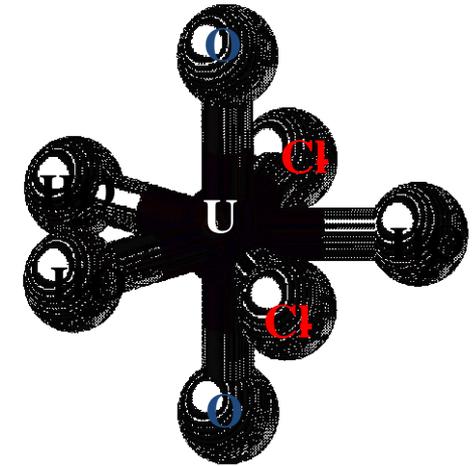
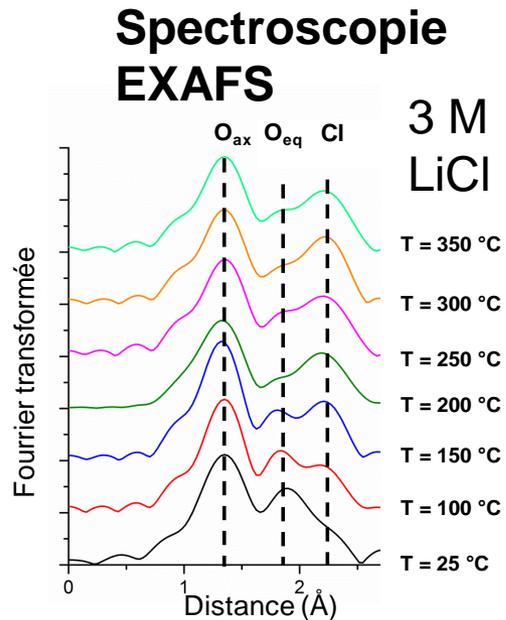
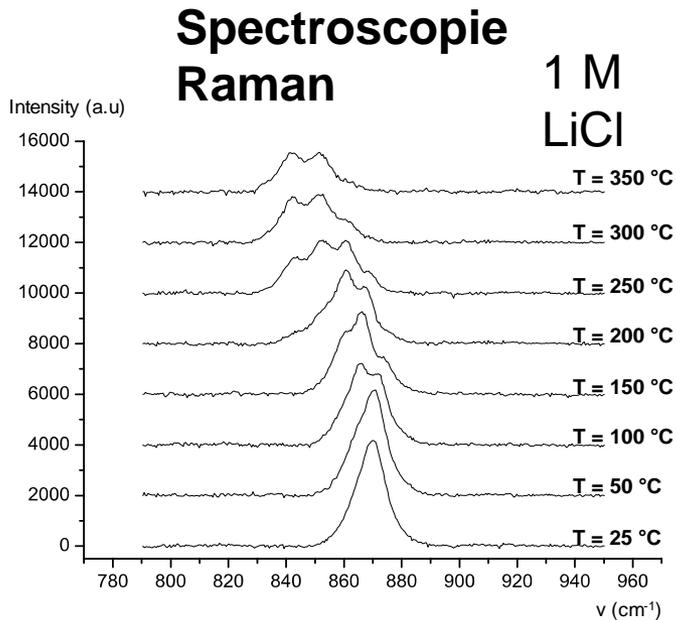
Saumures chlorurées acides



➤ Transport de l'U(VI) dans les fluides minéralisateurs

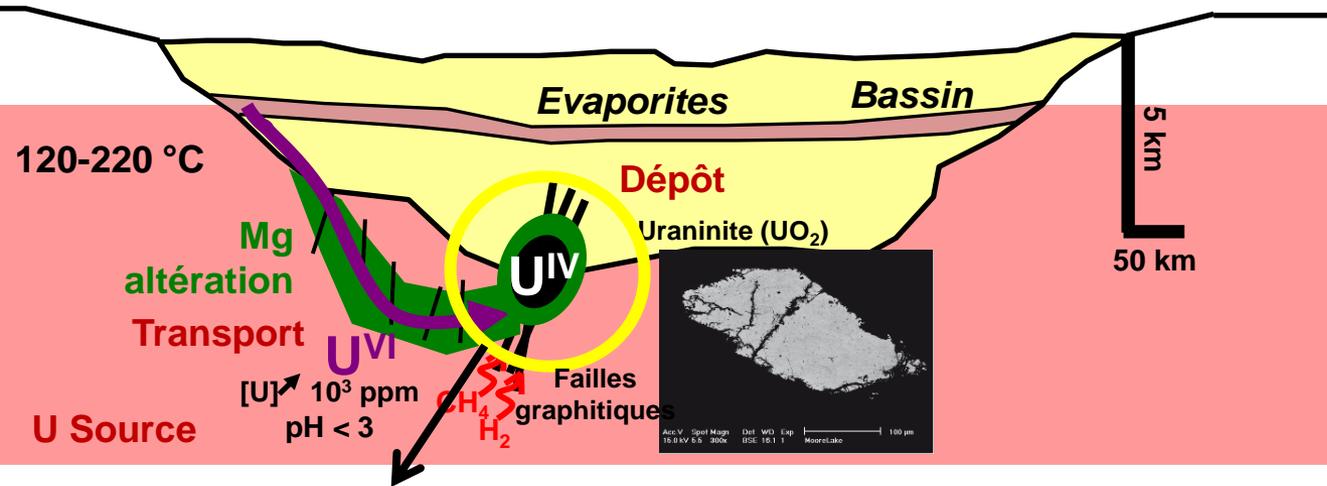
Rôle des saumures chlorurées acides dans le transport de l'U(VI) et spéciation dans ces fluides minéralisateurs

Etude spectroscopie Raman - **Dargent et al. (2013)** - et EXAFS.



- Fort pouvoir complexant des chlorures : explique les fortes concentrations en U dans ces saumures.
- Transport de l'U sous forme d'un mélange de complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 0 - 5$).
- Calcul de constantes de complexation à haute température.

Contexte géologique et problématiques

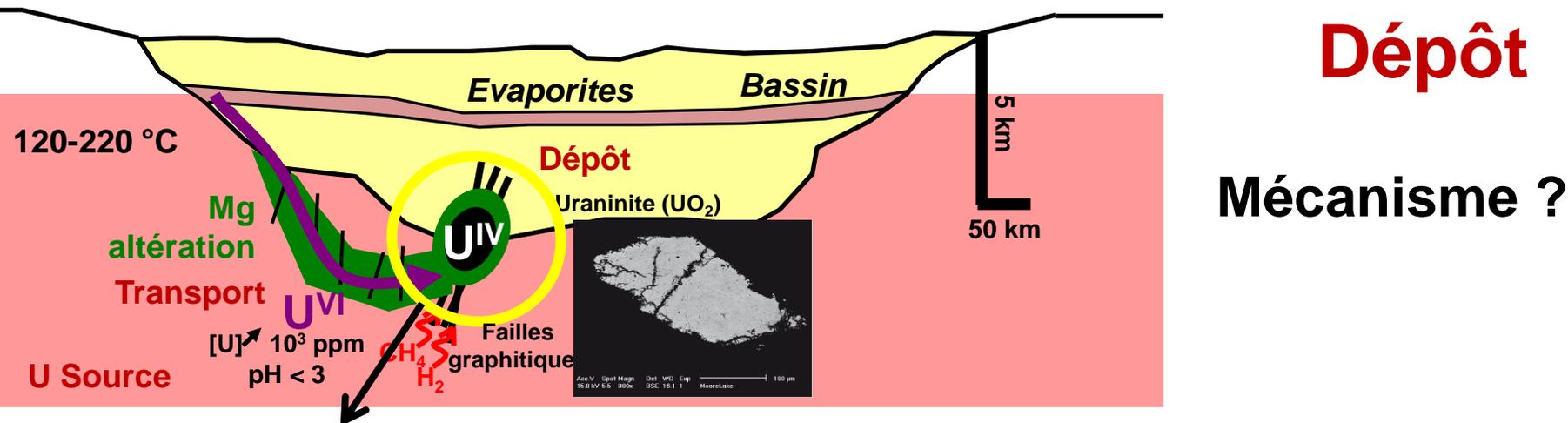


Dépôt

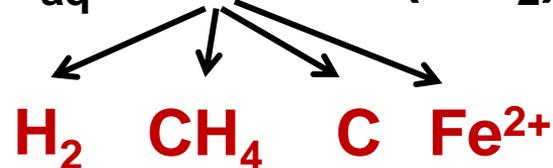
Mécanisme ?



Contexte géologique et problématiques



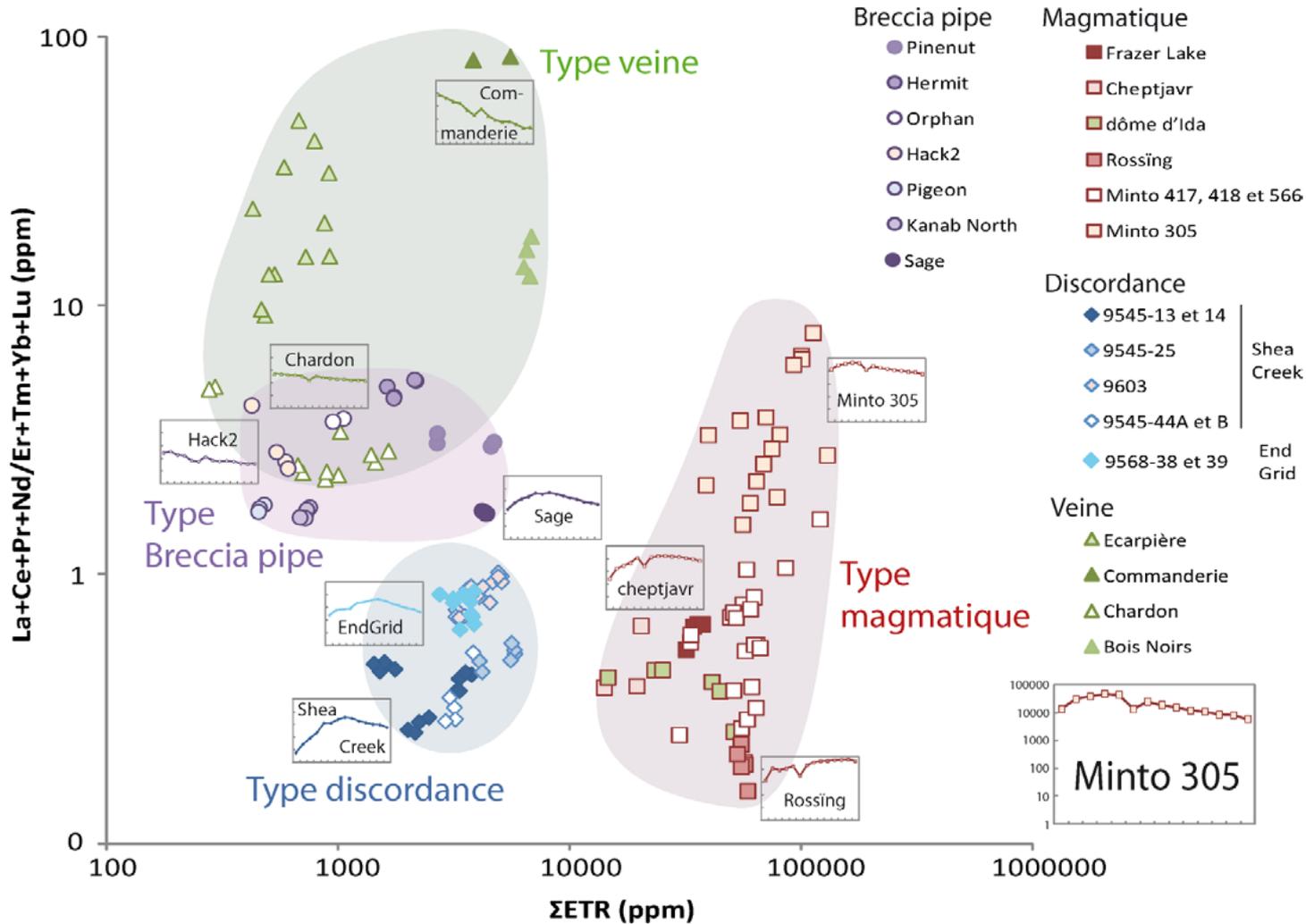
Processus minéralisateur: $\text{UO}_2^{2+} \text{aq} + 2 \text{e}^- \rightarrow (\text{UO}_2)_{\text{uraninite}}$



- **C-graphite** : Souvent au contact de la minéralisation mais pas toujours
- **CH₄** : Interaction entre saumures et métasédiments du socle riches en graphite
- **Fer(II)** : Réaction redox avec pyrite/pyrrhotite, illitisation/chloritisation
- **H₂** : Radiolyse de l'eau, altération de minéraux ferreux du socle

Signatures des éléments en trace dans UO_2

→ indicateurs des conditions de dépôt?



→ Qualitatif et non prédictif

→ Pas d'information sur la chimie du fluide

Les questions à résoudre

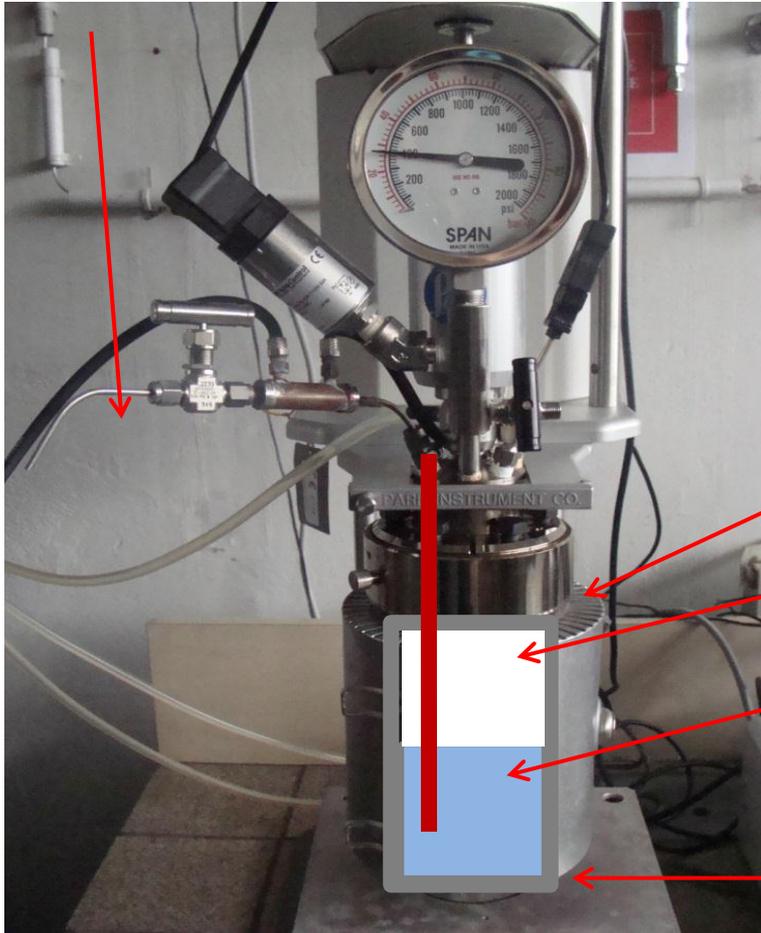
- **Capacité du C-graphite, CH₄, Fer(II) et H₂ à réduire l'U(VI) dans les ces fluides transporteurs ?**
- **Cinétiques de réduction associées aux différents donneurs d'électrons et contraintes sur la dynamique de formation des gisements d'U?**
- **Fractionnement des éléments en trace entre fluide et uraninite lors de la précipitation – Rôle de la composition du fluide minéralisateur?**

cinétique de précipitation d'UO₂

Autoclaves Titane chargés en conditions anoxiques

Injection de gaz/échantillonnage

[U] analysé par ICP-OES



Mesure de la cinétique réactionnelle

Etude paramétrique (T, Cl, pH, f(H₂))

Four

Phase vapeur **H₂ ou CH₄**

Phase liquide
(UO₂Cl₂ (10⁻³ M), HCl (0.1 M), LiCl (+ ETR)

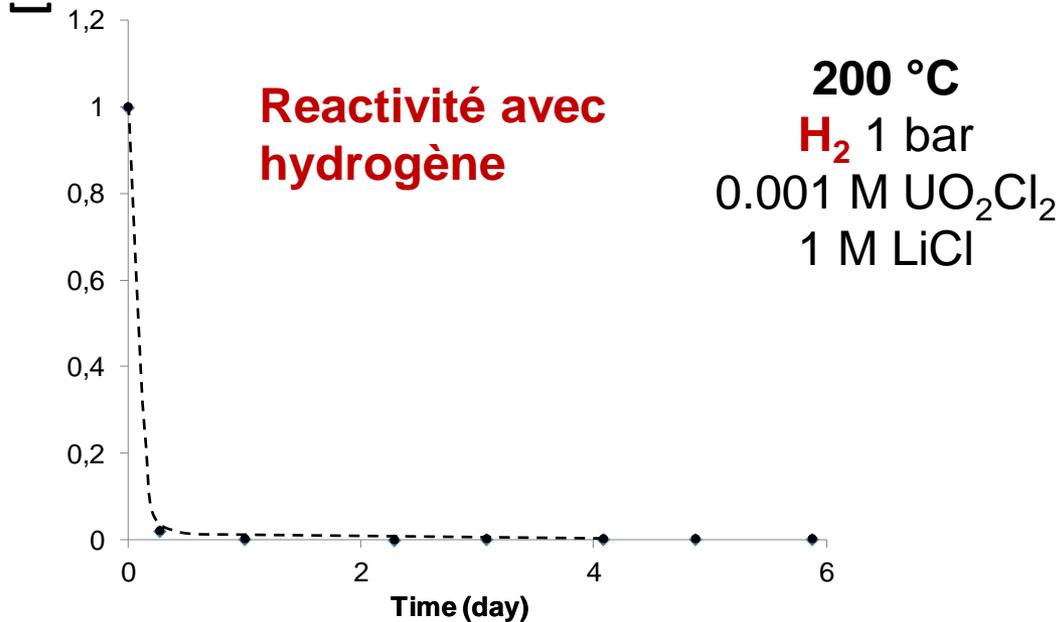
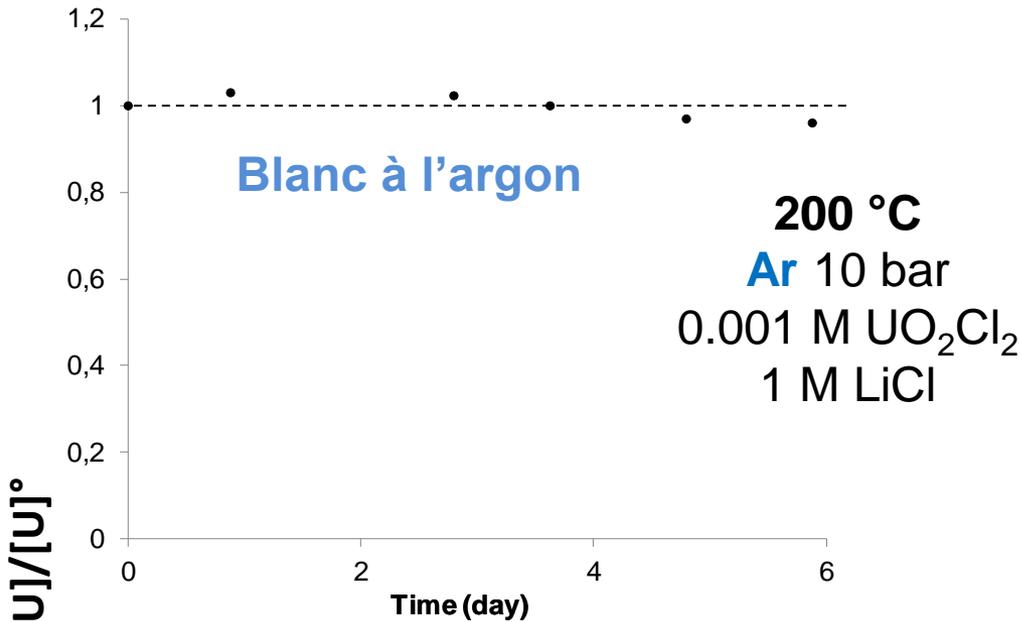
Fe²⁺ (FeCl₂)

Bol en téflon dans autoclave Ti

Solide **C-graphite**

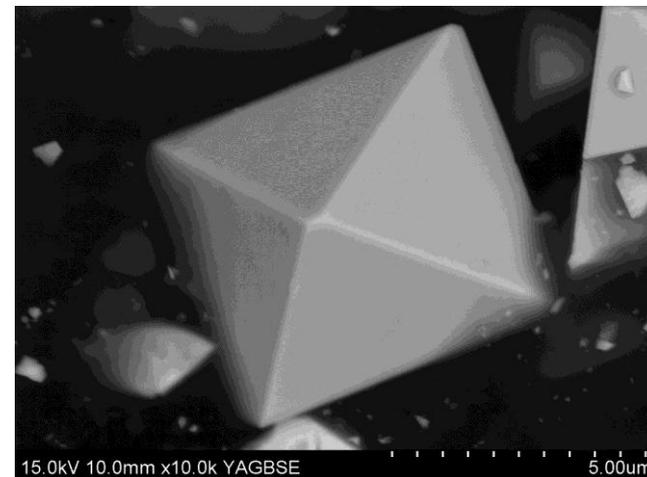
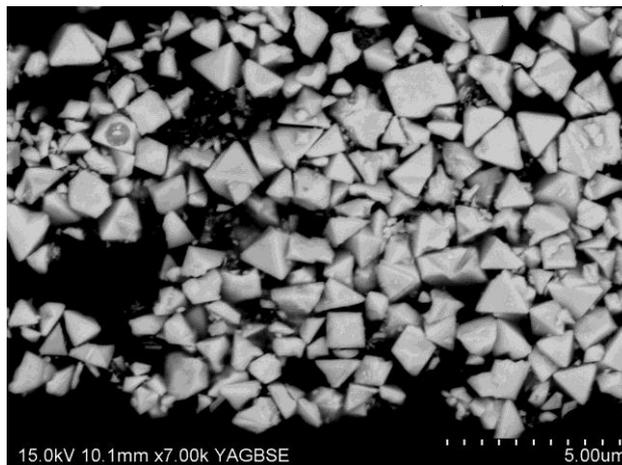
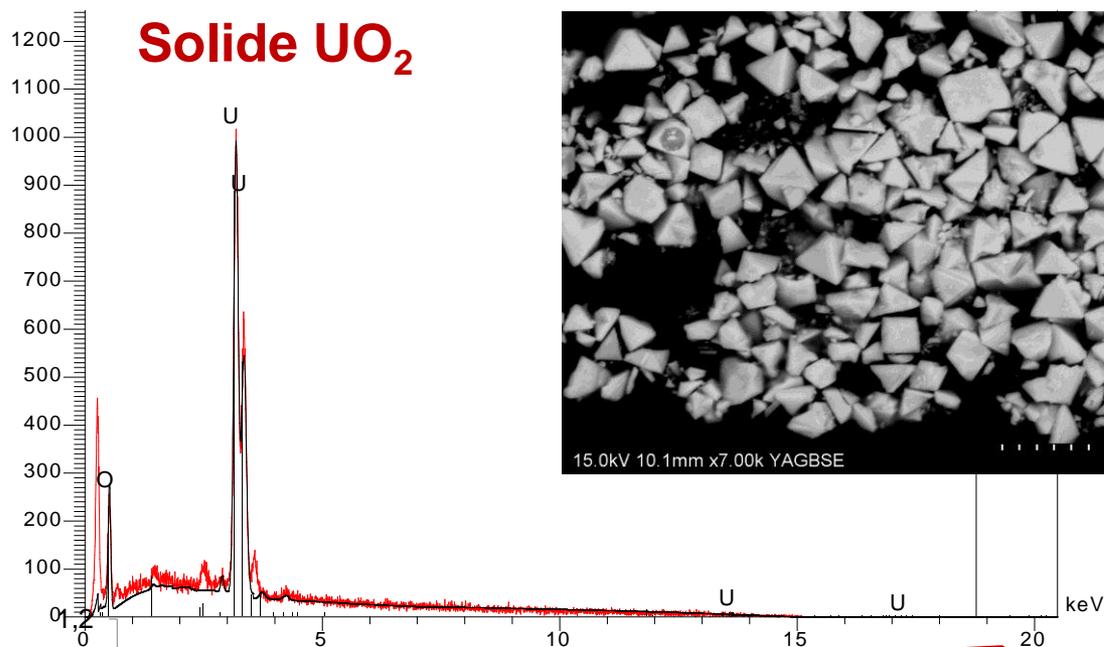
Validité du protocole expérimental

Après expérience



Validité du protocole expérimental

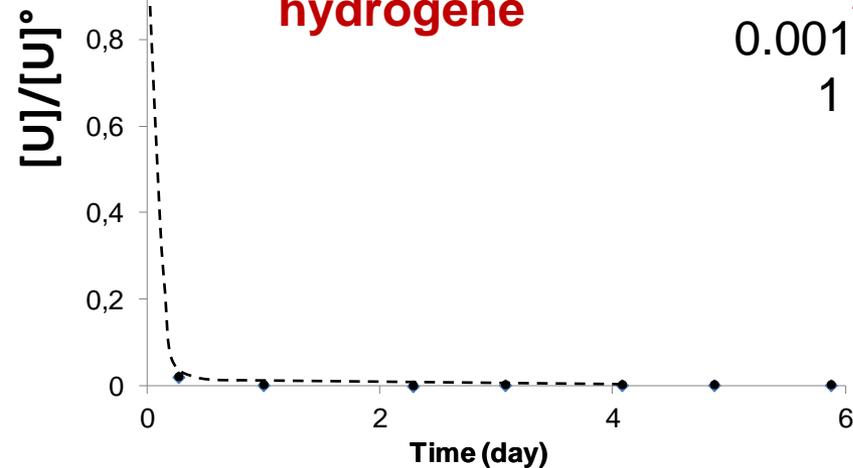
SEM-EDS
Solide UO_2



Uraninite

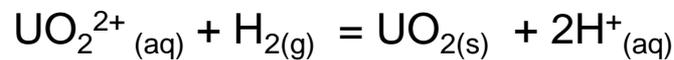
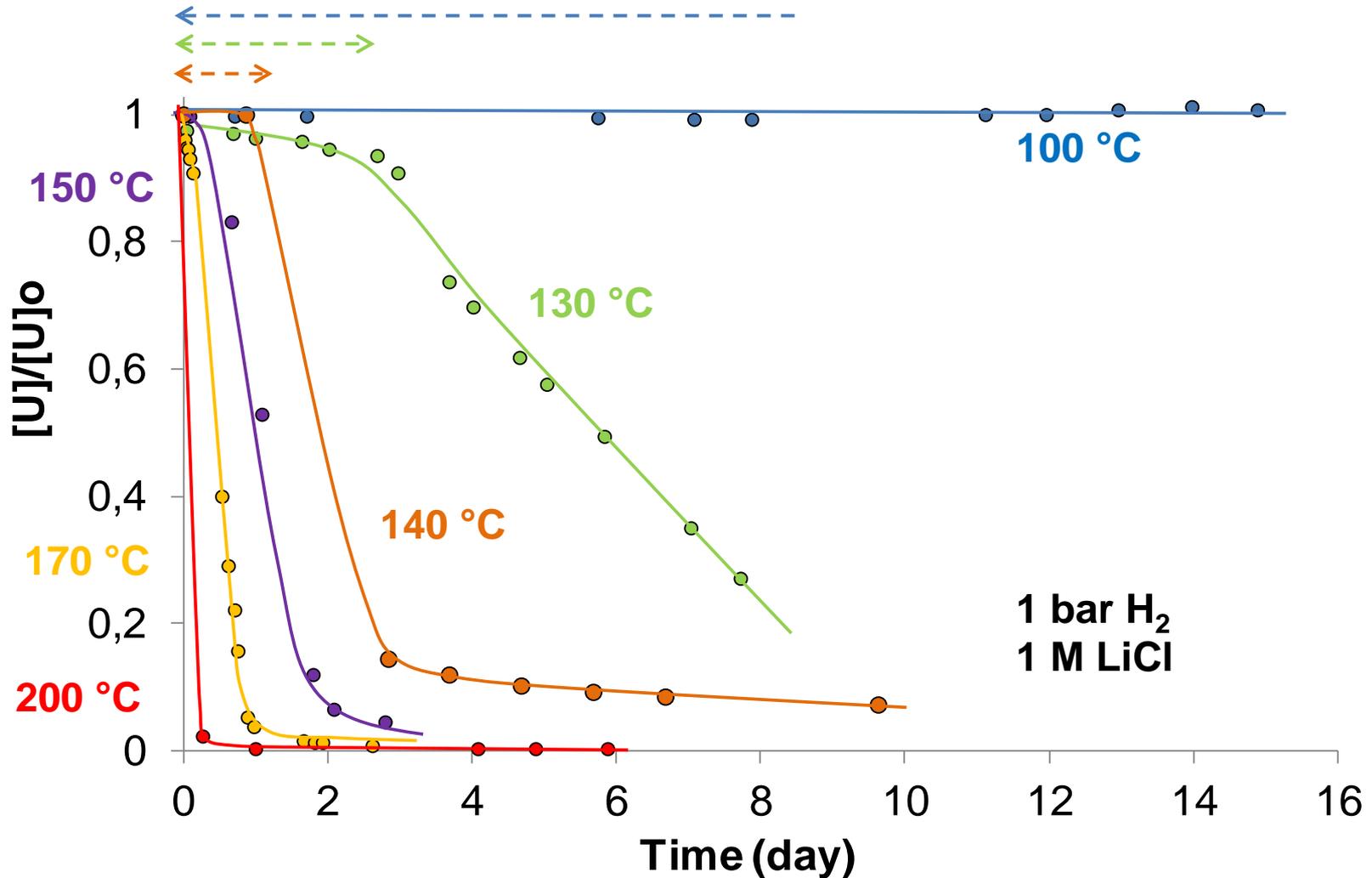
Reactivité avec hydrogène

200 °C
 H_2 1 bar
0.001 M UO_2Cl_2
1 M LiCl



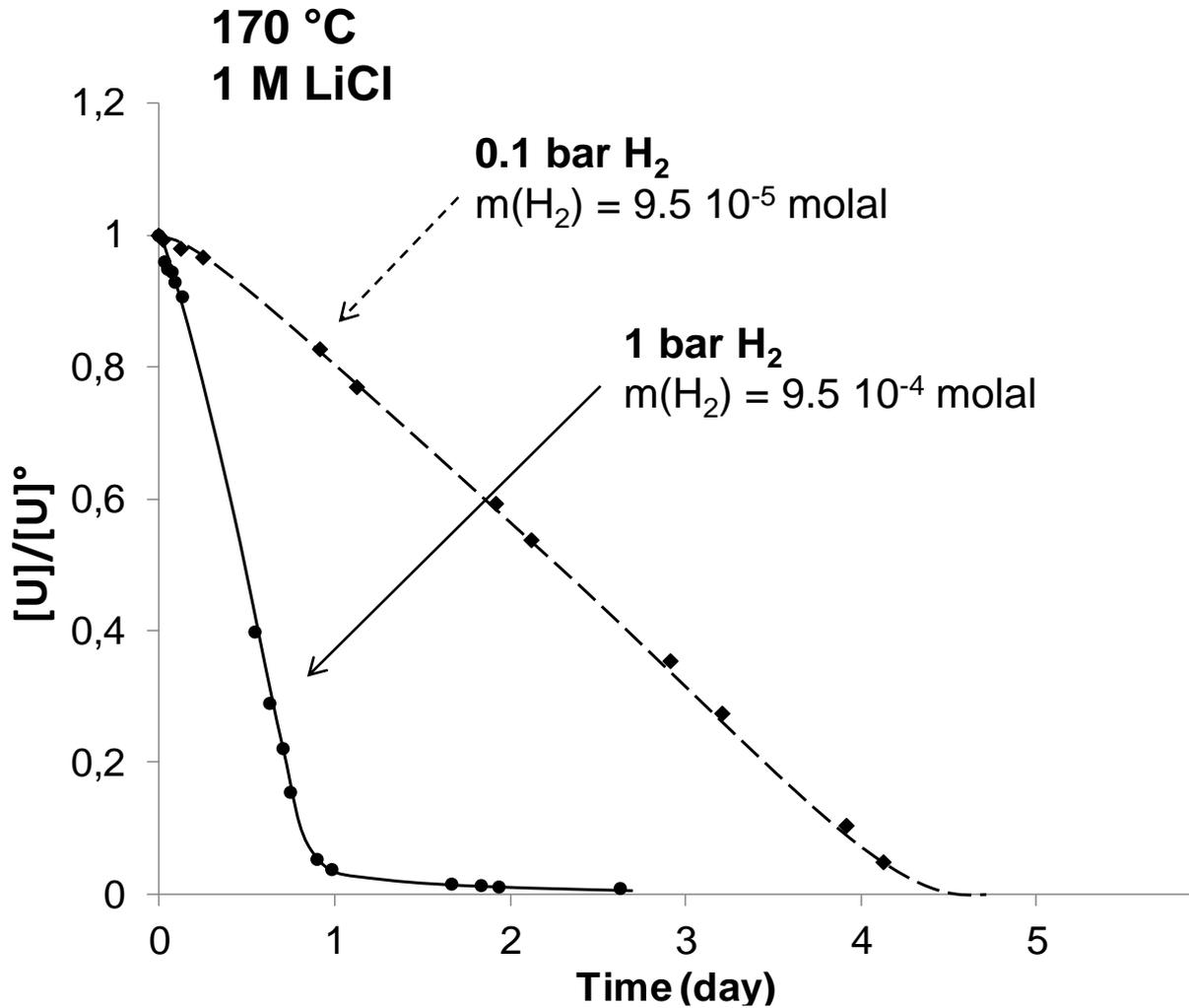
Réactivité avec H₂

Effet de la température



Réactivité avec H₂

Effet de la P(H₂)



Réactivité avec H₂

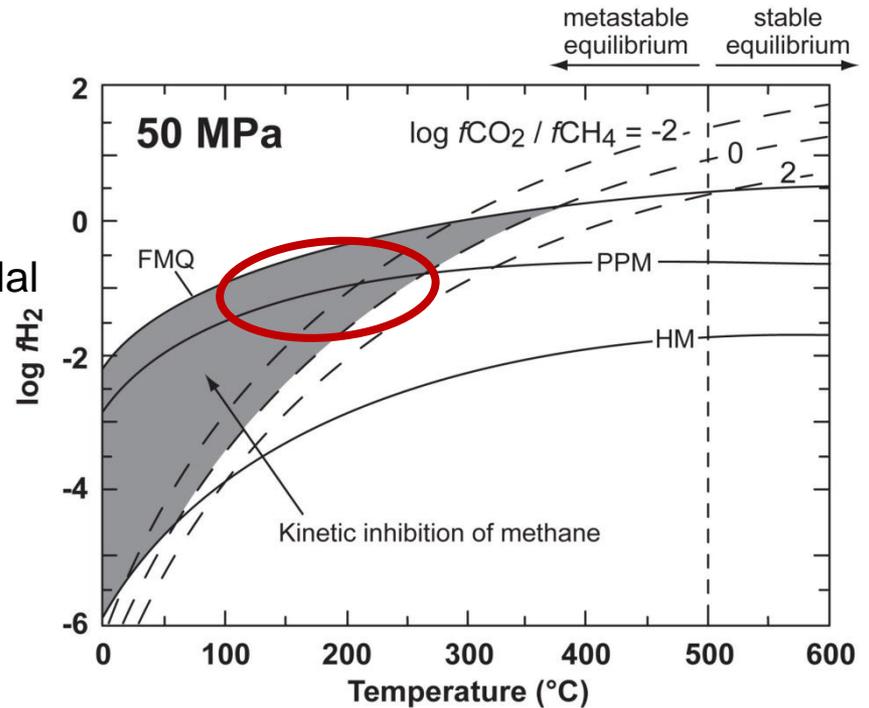
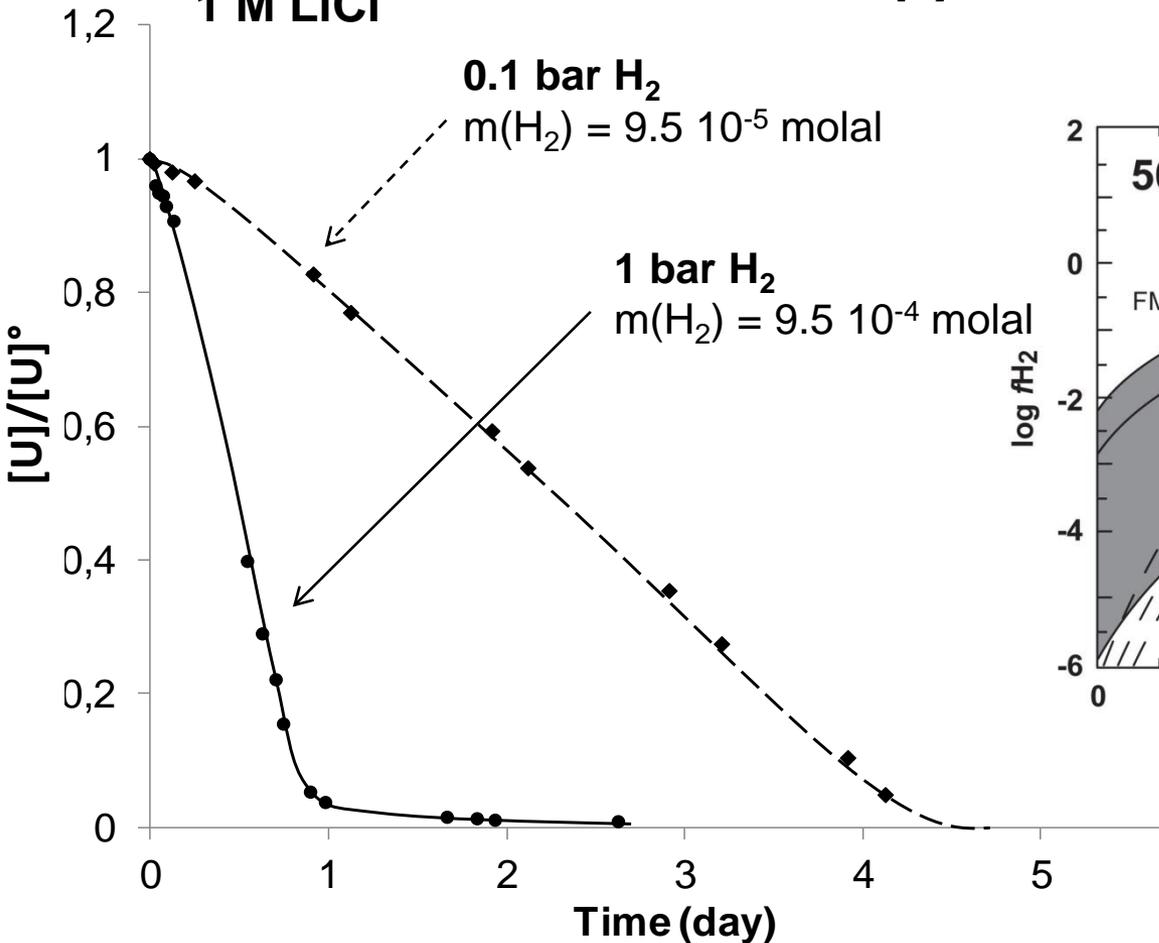
Effet de la P(H₂)

Réduction à faible P(H₂)



P(H₂) = 0.1 bar: Buffer pyrite-pyrrhotite-magnetite à T > 170-180 °C

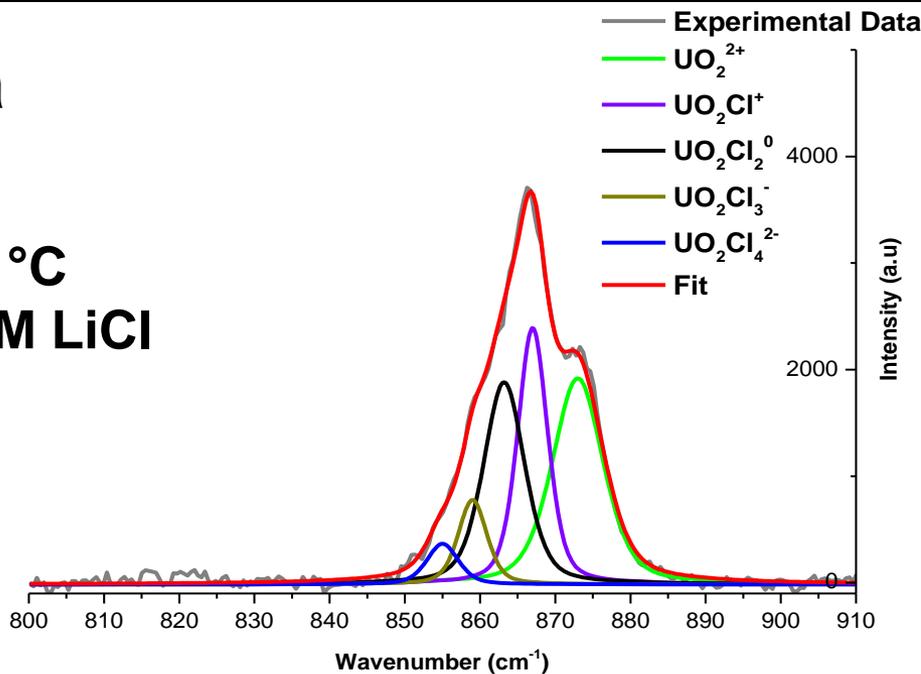
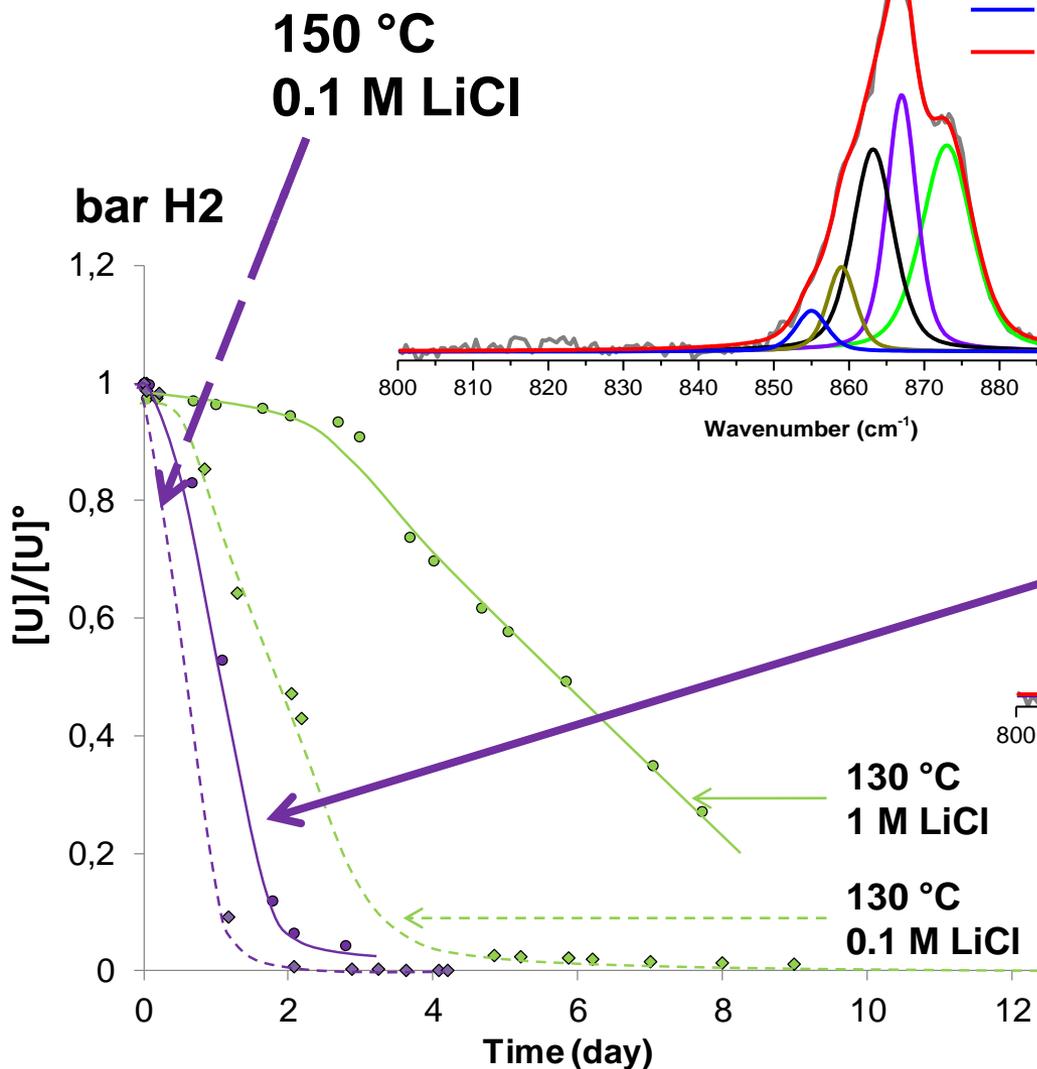
170 °C
1 M LiCl



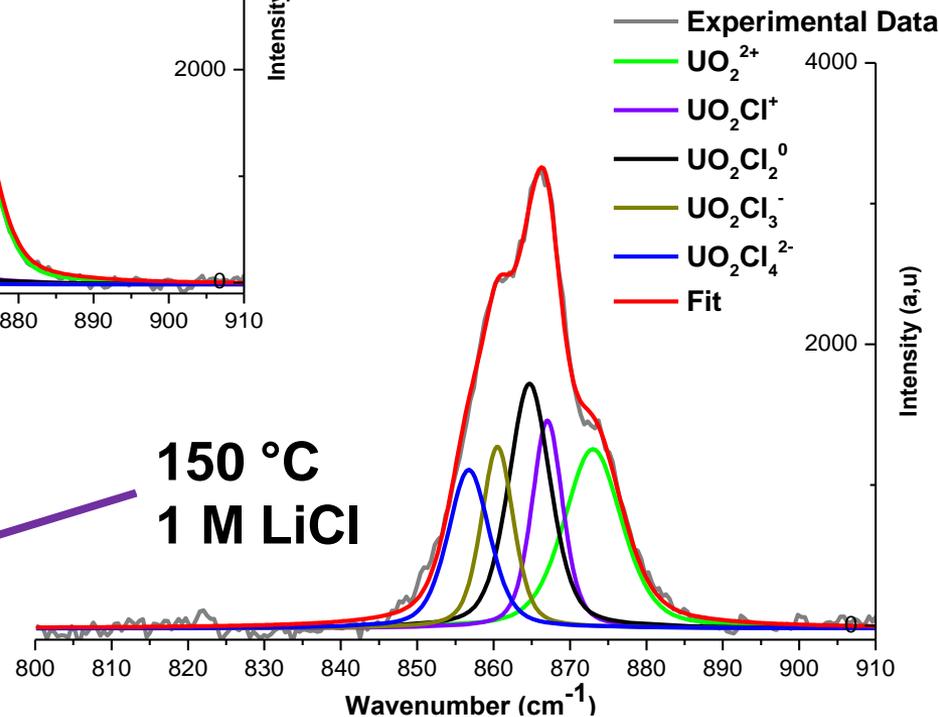
Manning et al., 2013

Réactivité avec H₂

Effet de la chlorinité



Effet de la complexation en Cl⁻ sur la vitesse de réduction de l'U(VI)

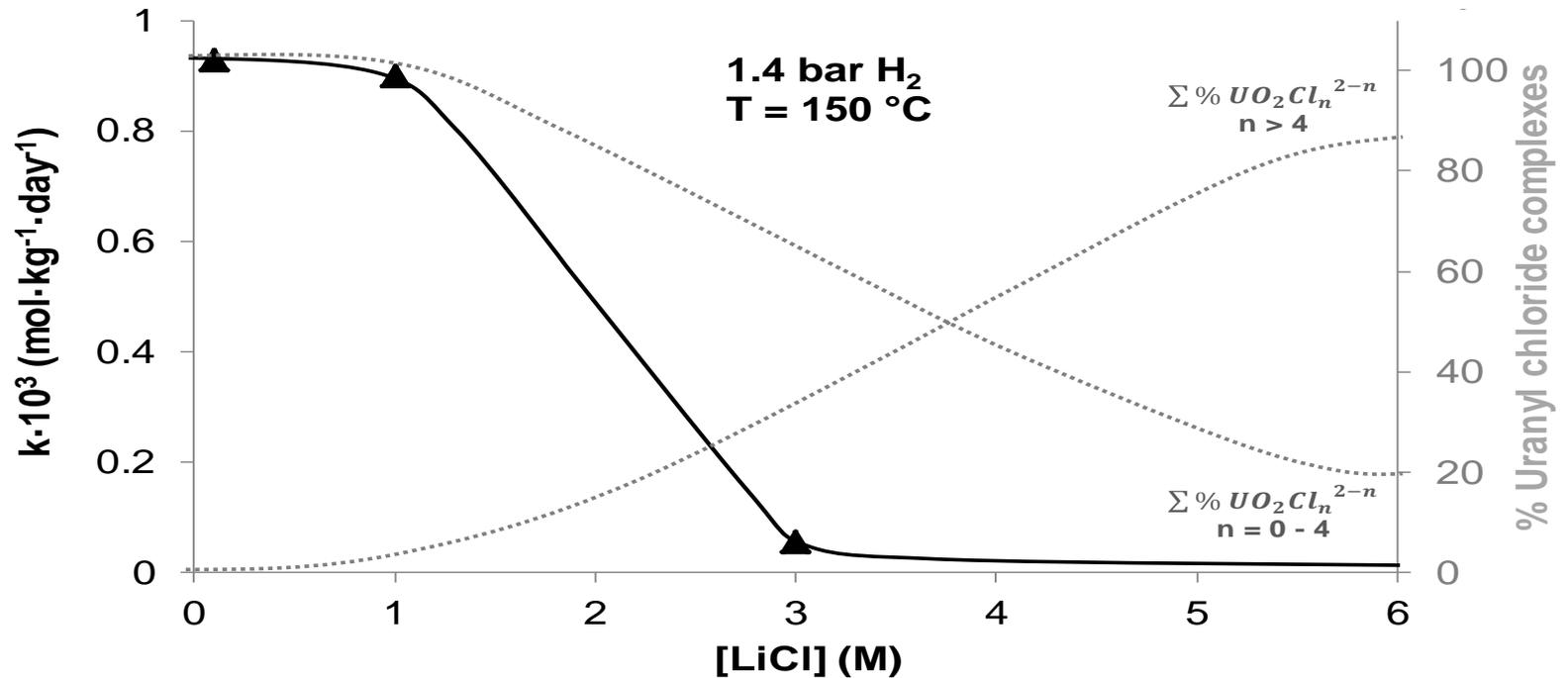


150 °C
1 M LiCl

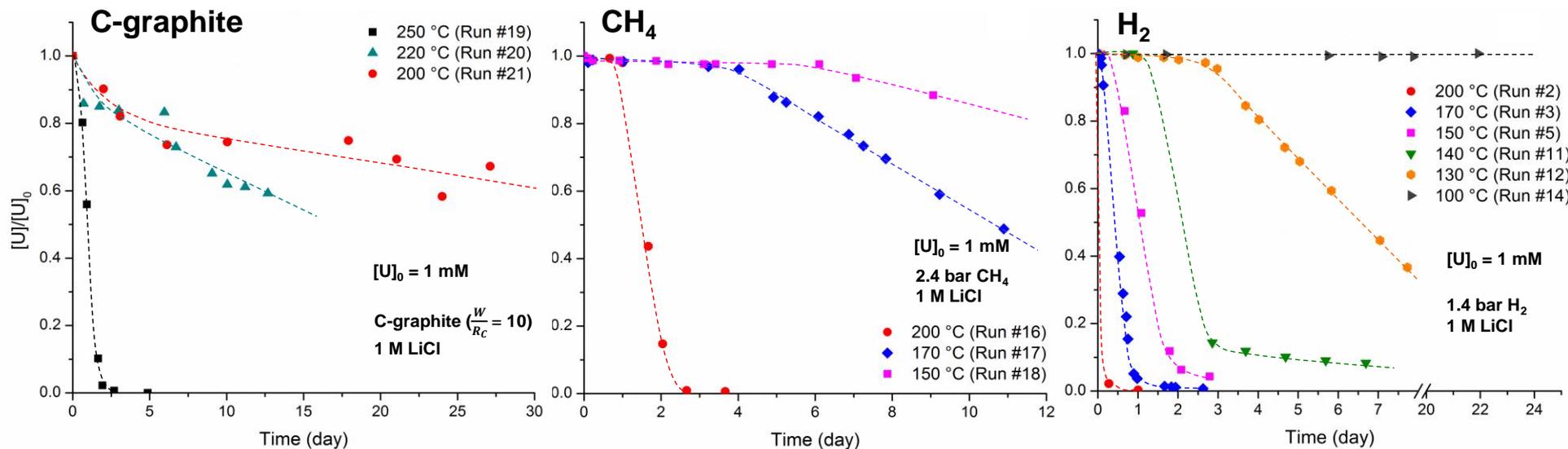
Vitesse de réaction diminue lorsque [Cl⁻] augmente

Réactivité avec H₂

Effet de la chlorinité



Comparaison de différents agents réducteurs



Réactivité

lente

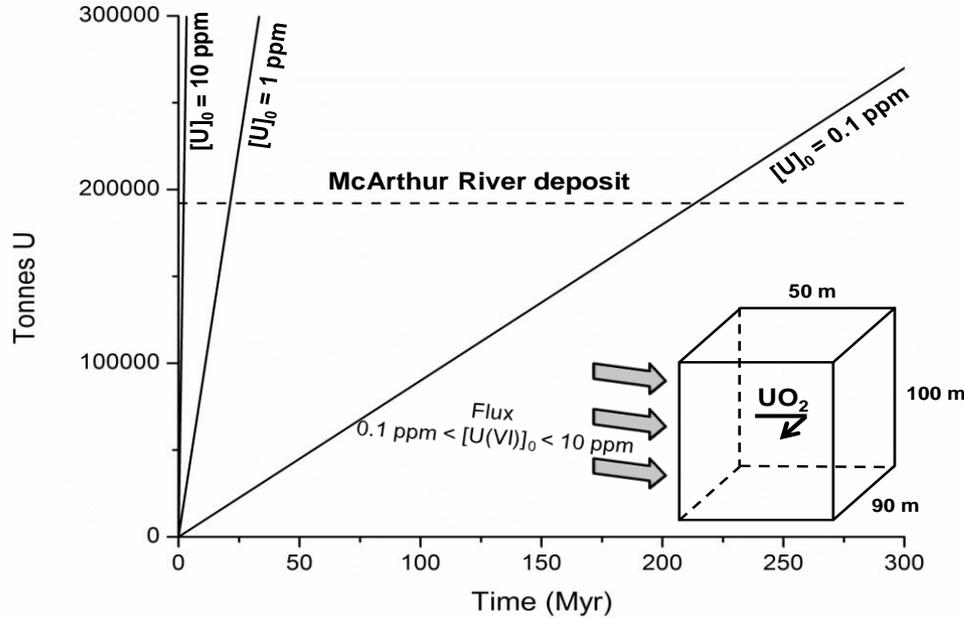
Rapide

C

CH₄

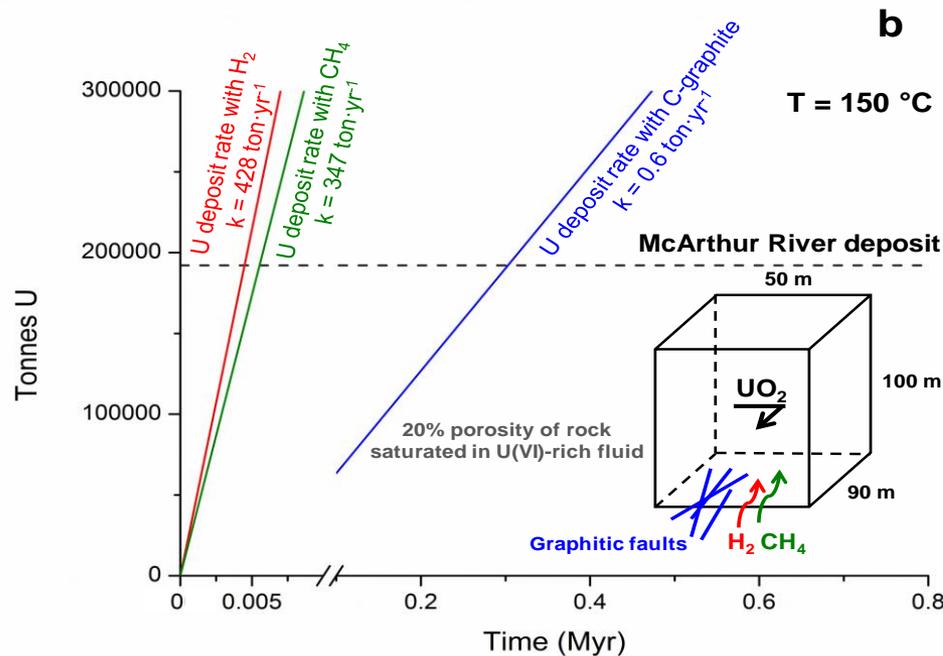
H₂

Contraintes sur la dynamique de l'épisode minéralisateur



La dynamique de formation des gisements d'U sous discordance est contrôlée par:

- Flux d'U en solution
- Génération d'agents réducteurs mobiles

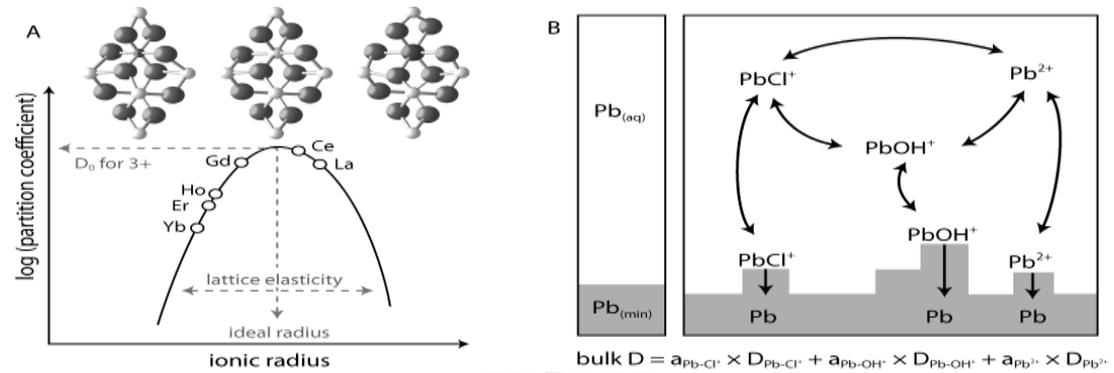


La vitesse de réduction n'est pas limitante si le donneur d' e^- est non limitant

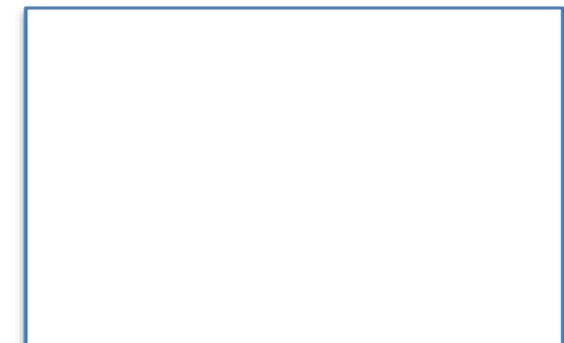
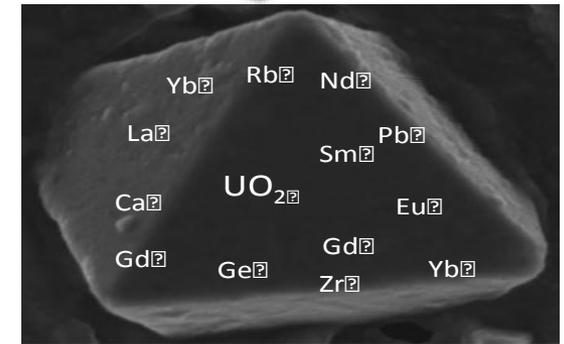
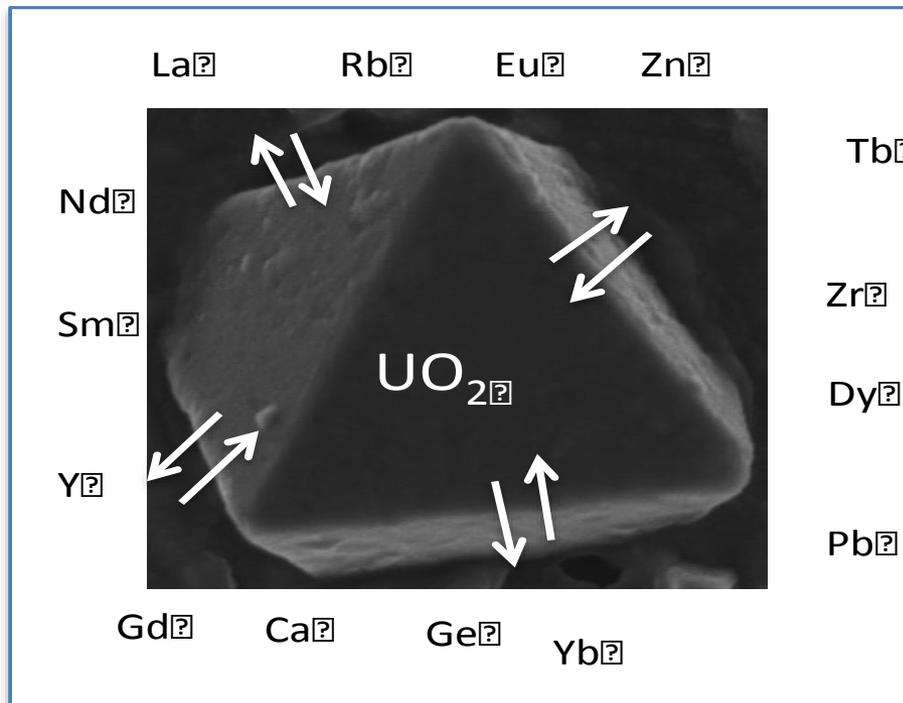
Fractionnement des ETR entre fluide et UO_2

Lattice Strain Theory

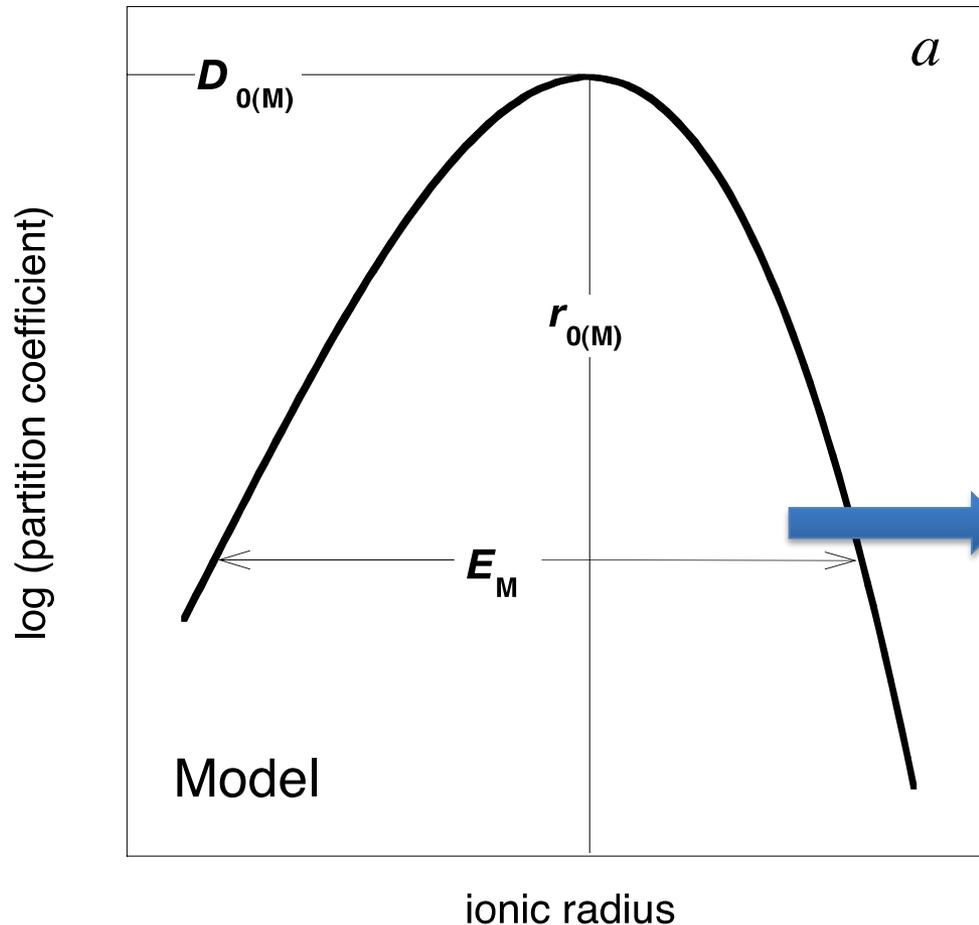
- Contraintes cristallographiques
- Contraintes physico-chimiques



$$D_{(P,V,T,X)}$$



Lattice Strain Theory (Blundy and Wood, 2003)



Fonction de

→ Propriétés cristallographiques

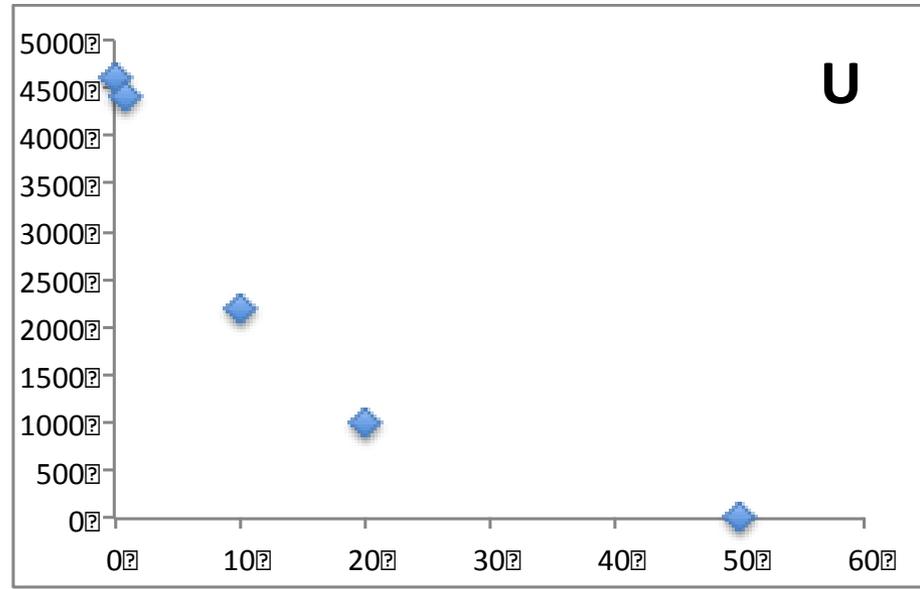
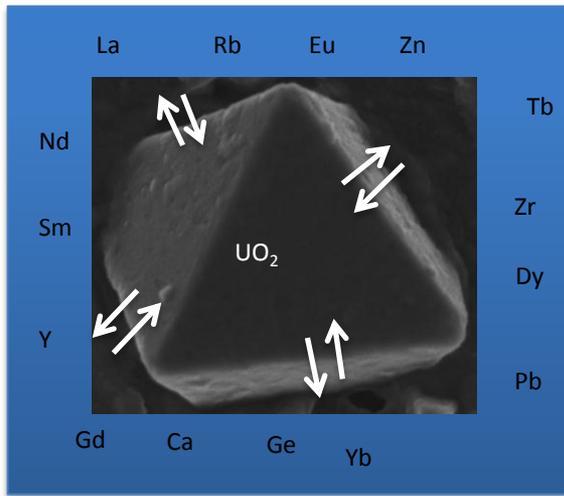
→ Propriétés atomiques

→ la spéciation de Me en solution

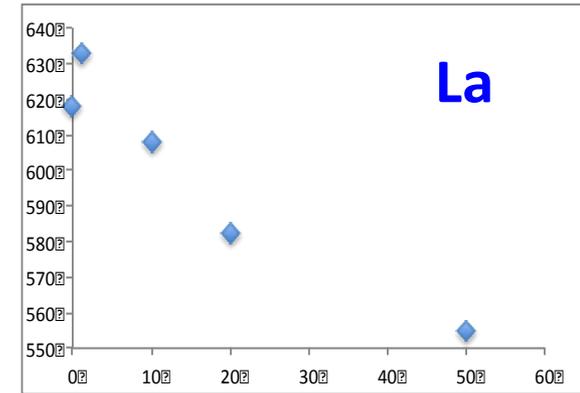
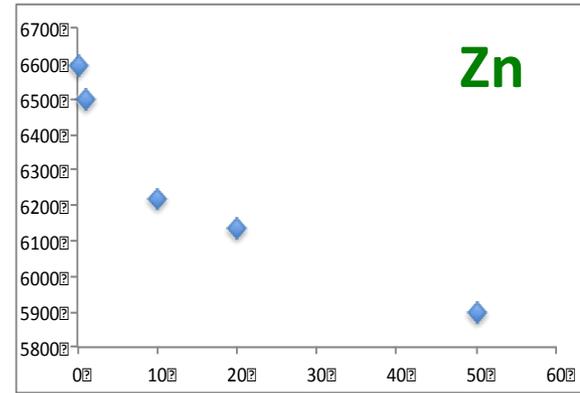
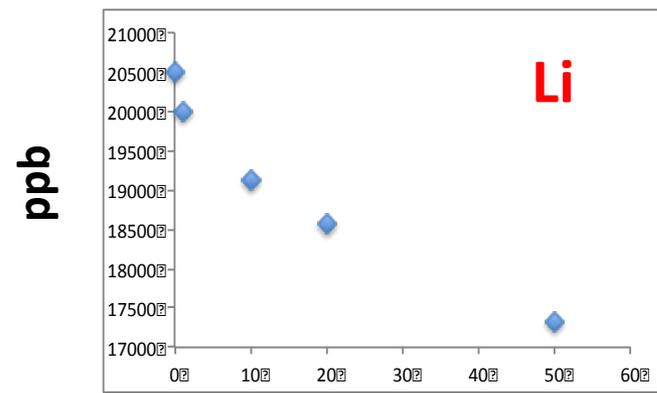
Reconstruire la chimie du fluide
minéralisateur à partir des teneur en
ETR dans les minéraux

$$D_i = D_{0(M)}^{n+} \times \exp \left\{ \frac{-4\pi N_A E_M^{n+} \left[\frac{1}{2} r_{0(M)}^{n+} (r_i - r_{0(M)}^{n+})^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_{0(M)}^{n+})^3 \right]}{RT} \right\}$$

Fractionnement des ETR entre fluide et UO_2

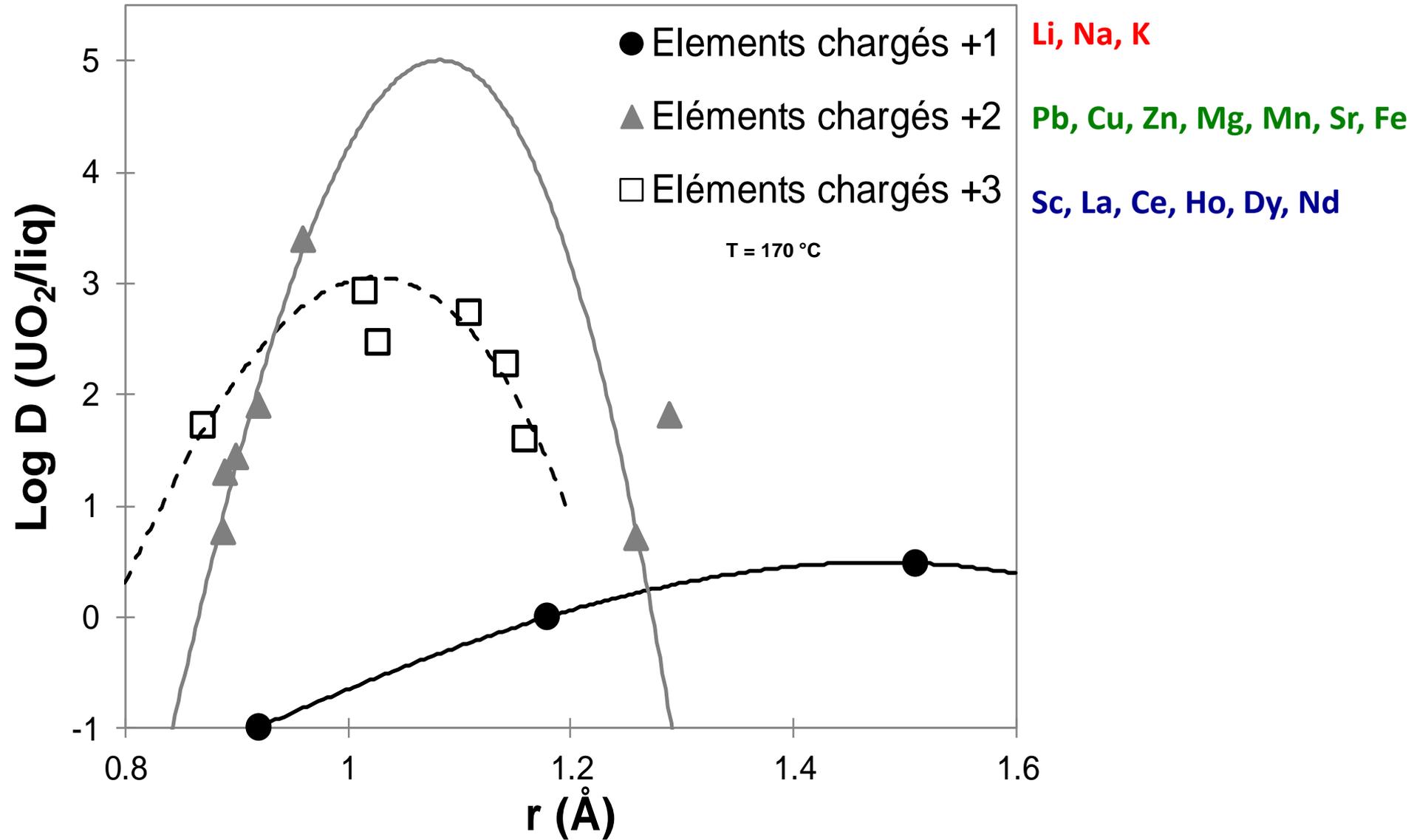


U
170°C
0.1 M HCl
0.01M UO_2Cl_2
1 bar H_2



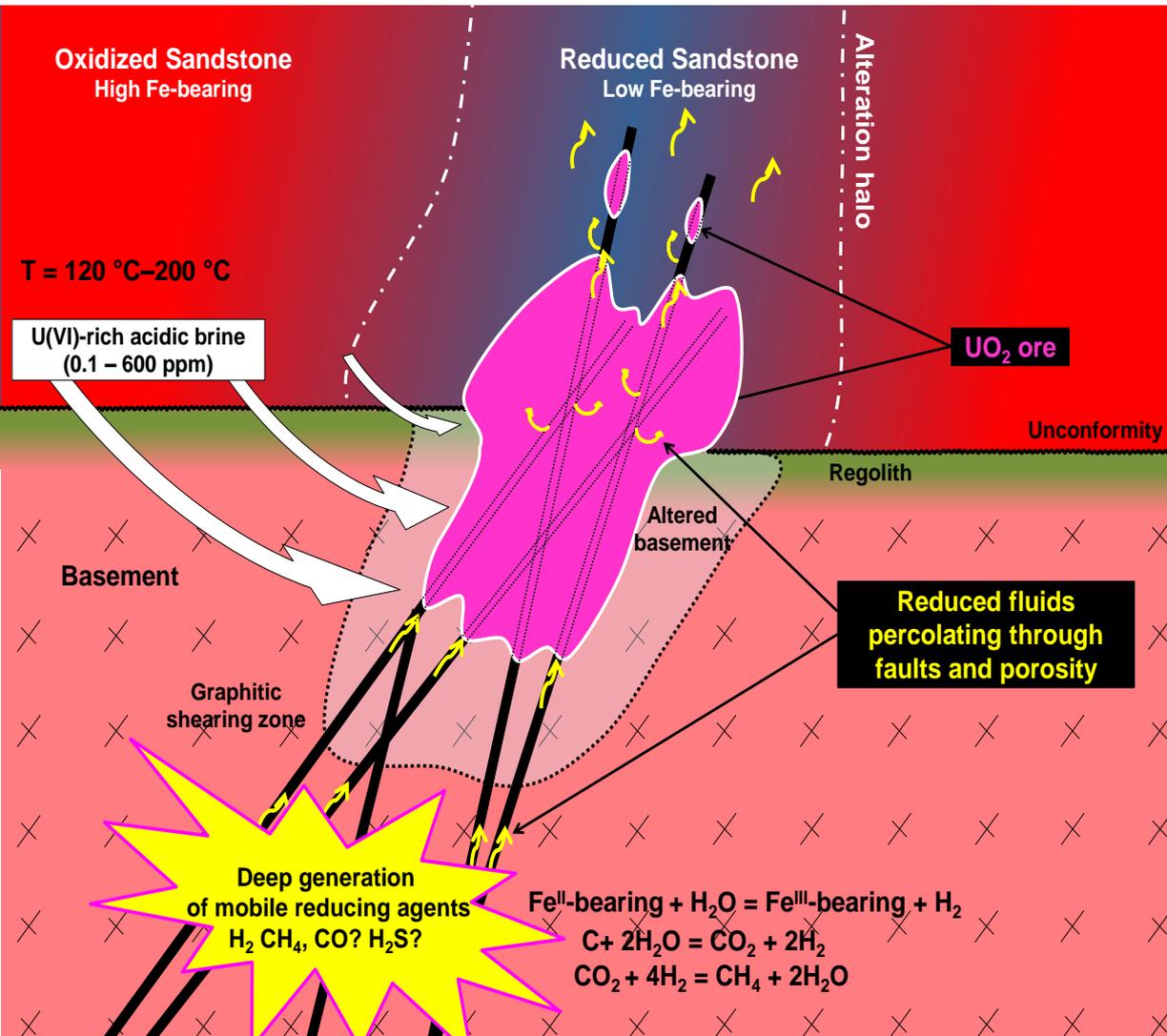
Temps (Heures)

Fractionnement des ETR entre fluide et UO_2



Modèle génétique

- Réducteurs gazeux plus réactifs et plus mobiles: **Permettent de réduire l'U(VI) sur un volume important**



- Fractionnements des ETR entre fluide et uraninite peuvent être mesurés expérimentalement
- un bon outil pour reconstruire les conditions physico-chimiques des épisodes minéralisateurs

Dépôt : Conclusions et perspectives

Dépôt

- Réducteurs gazeux plus réactifs et plus mobiles: **Permettent de réduire l'U(VI) sur un volume important**

 **Peut expliquer en partie les minéralisations massives d'UO₂ caractéristiques des gisements d'U sous discordance**

- Importance de H₂ très réactif à de faibles pressions : production par le buffer PPM ou par altération d'assemblages minéralogiques ferreux, radiolyse ? Provenance de ces gaz à fort pouvoir réducteur ?
- Fractionnements des ETR entre fluide et uraninite peuvent être mesurés expérimentalement – un bon outil pour reconstruire les conditions physico-chimiques des épisodes minéralisateurs

Spéciation : Spectroscopie Raman

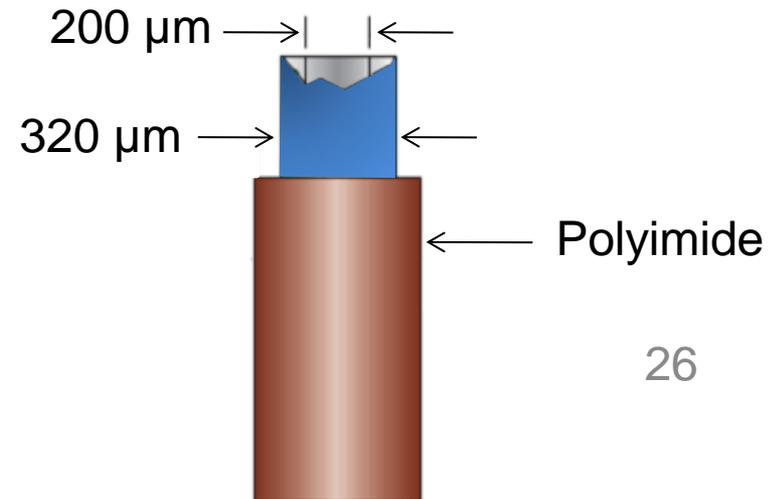
Les solutions

- UO_2Cl_2 à 0.01 M
- Chlorures apportés par LiCl (0.3, 1, 3, 5, 8, et 12 M)
- Solutions acidifiées par HCl ($\text{pH} \leq 1$ at 25 °C)

Dispositif expérimental : Capillaires en silice pure

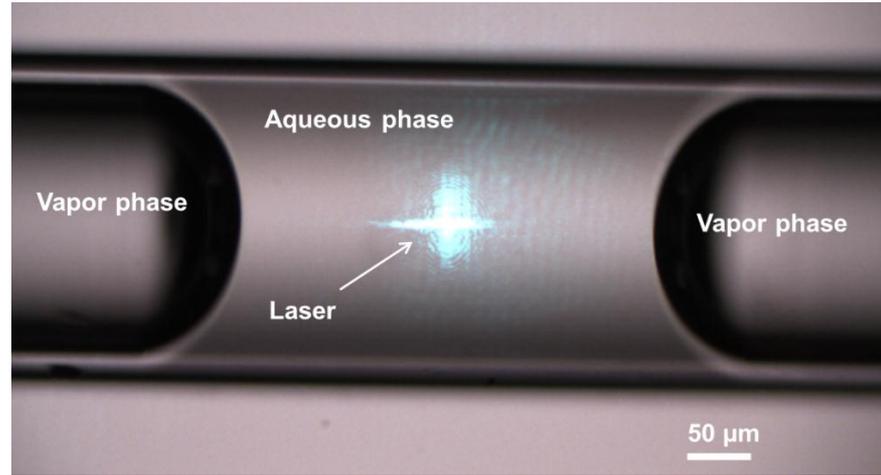
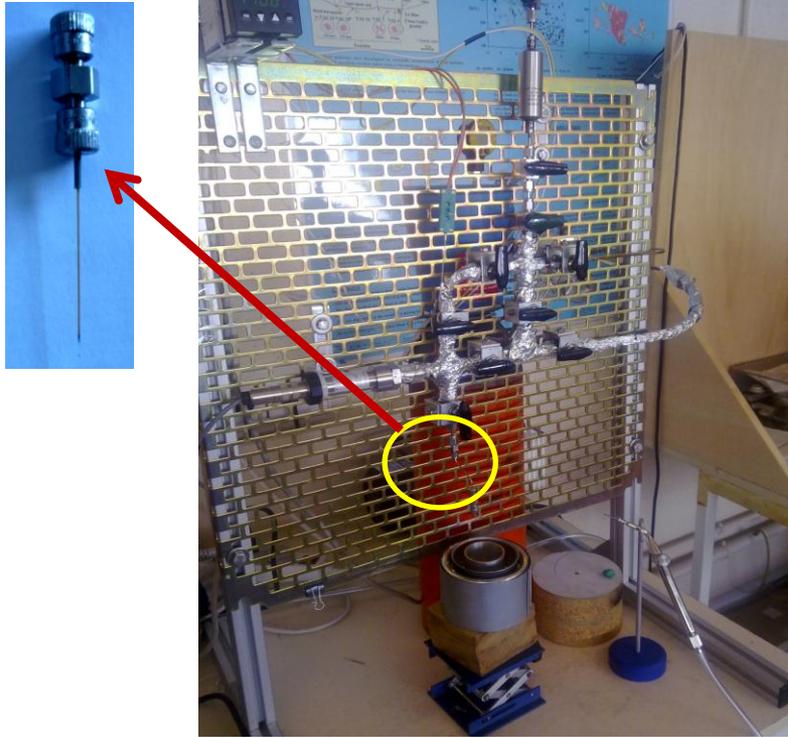
- Transparent dans le domaine du visible
- **Inerte chimiquement avec la solution**
- Pas de fluorescence générée par le contenant

T : 20°C à 500 °C ; P < 2 kbar

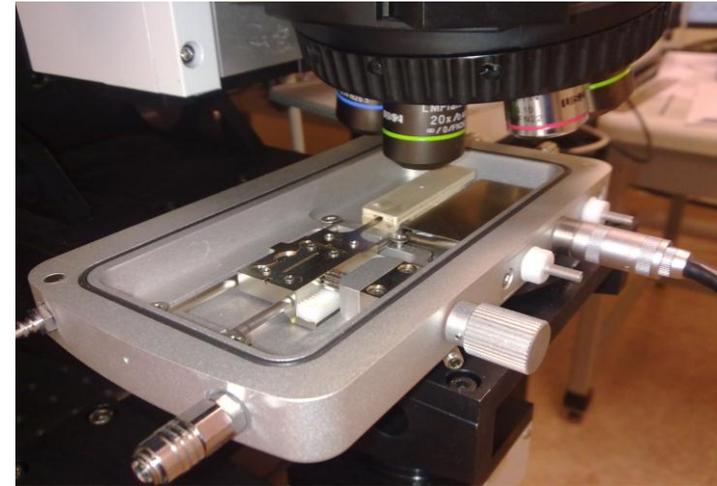


Spéciation : Spectroscopie Raman

Dispositif expérimental: Capillaires en silice pure

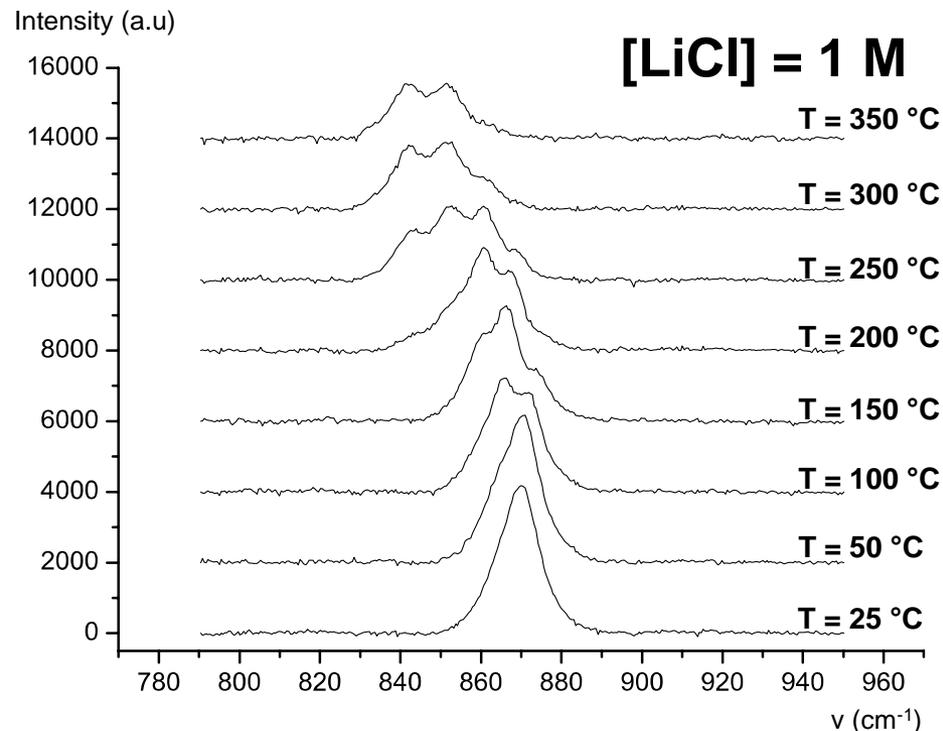


- Platine chauffante couplé au spectromètre Raman (Labram HR, © Jobin-Yvon, Horiba)
- Capillaires chauffés entre 25 °C et 350 °C à pression de vapeur saturante
- Spectres Raman de la vibration O-U-O de l'uranyle



Spéciation : Spectroscopie Raman

Resultats

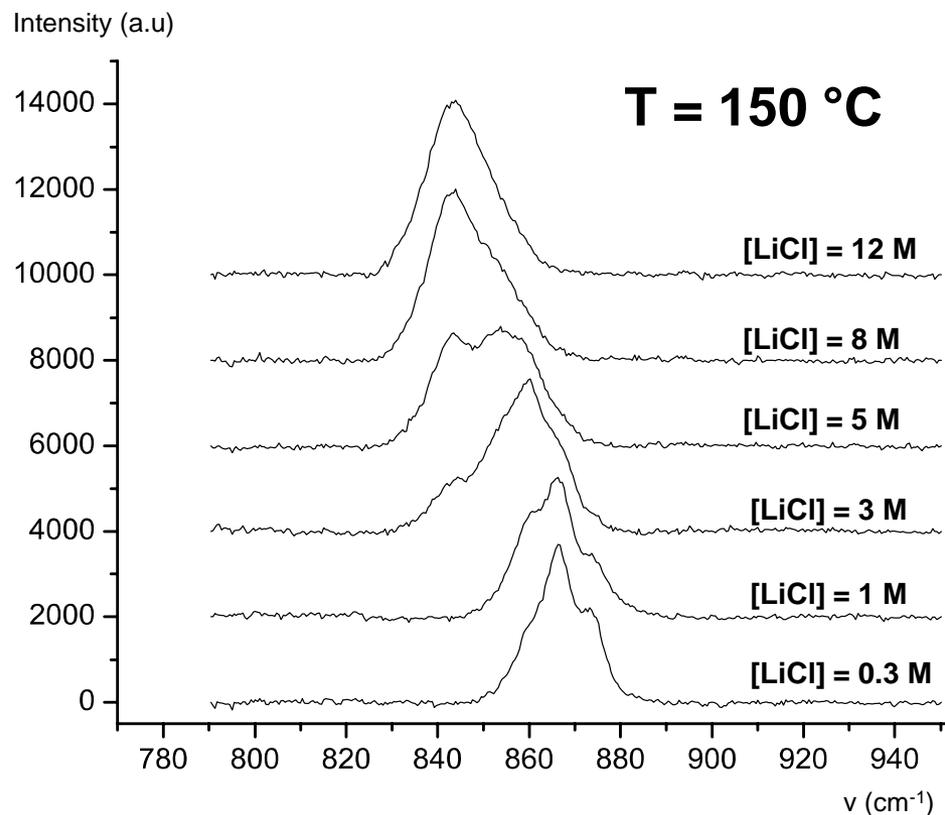


Quantification des complexes chlorurés à partir de l'ajustement des spectres (®Origin) et données à température ambiante (Nguyen et al., 1992)



Déplacement des bandes de vibration de UO₂²⁺

Dargent et al., 2013



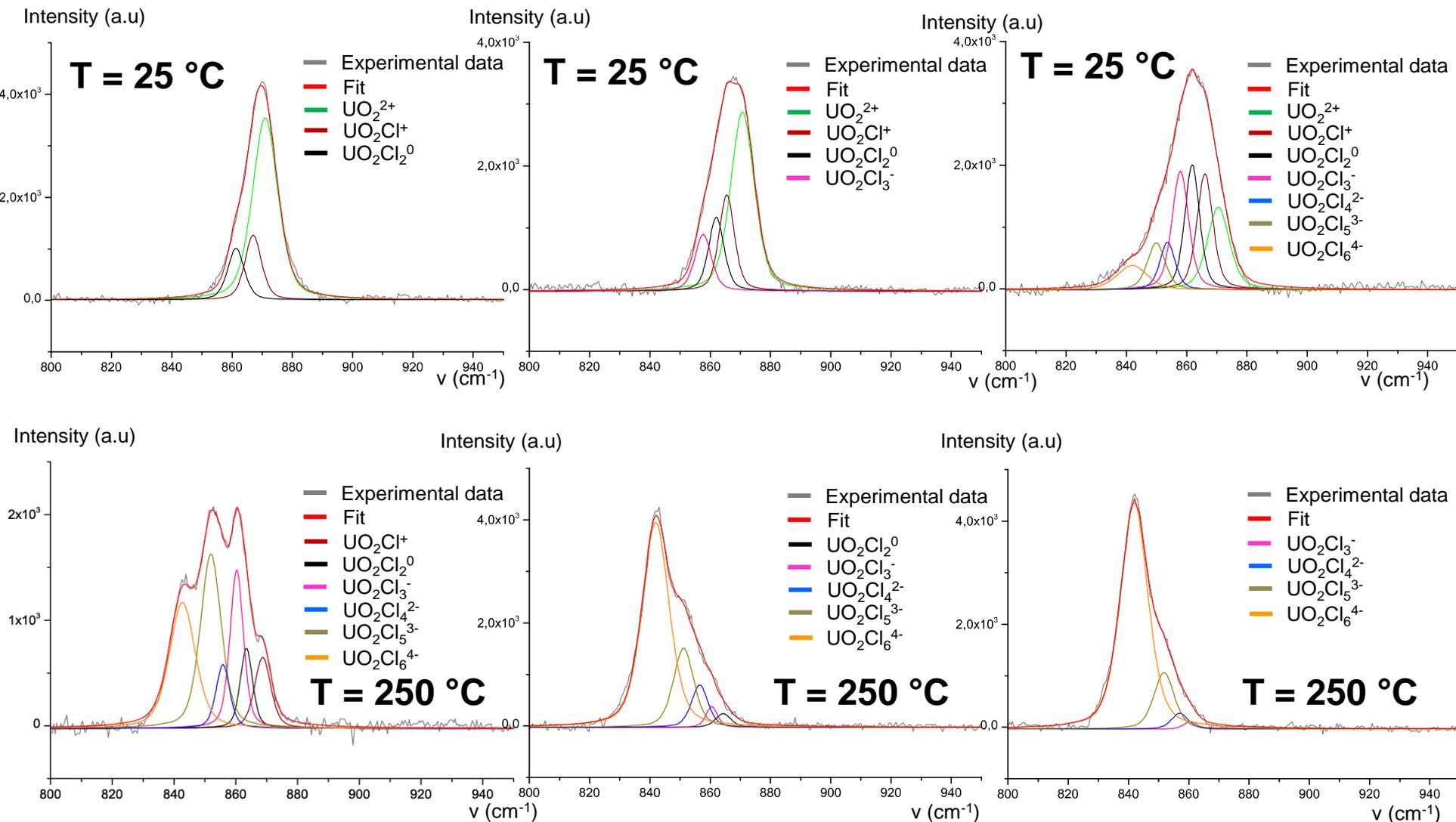
Spéciation : Spectroscopie Raman

Resultats

[LiCl] = 1 M

[LiCl] = 3 M

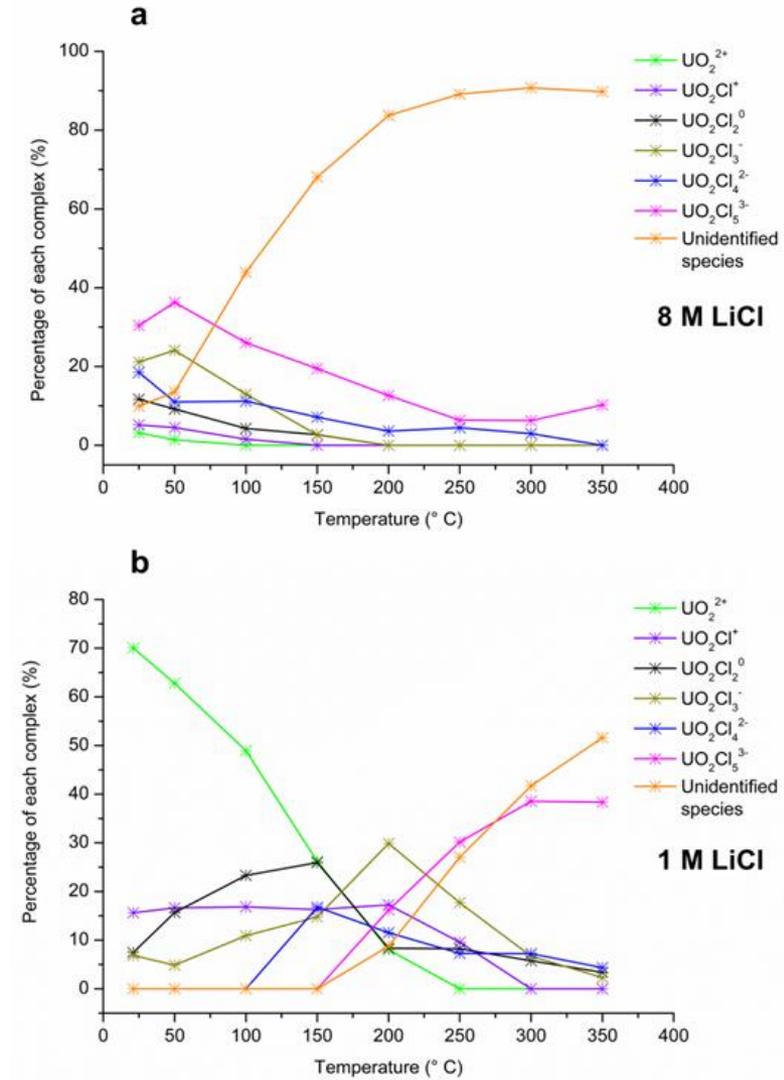
[LiCl] = 5 M



Spéciation : Spectroscopie Raman

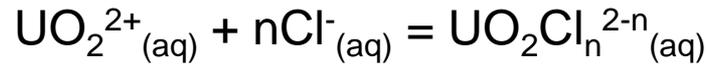
Resultats

- Complexes $\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}$ ($n = 1$ à 5)
- Une espèce non identifiée majoritaire à haute chlorinité ($[\text{LiCl}] > 3 \text{ M}$) et HT ($T > 150 \text{ °C}$)
- Calcul des constantes de complexation à HT



Spéciation : Spectroscopie Raman

Resultats



$$m_{\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}}^i = \frac{A_{\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}}^i \times m_{T,\text{UO}_2^{2+}}}{A_T^i}$$

$$\log_{10}\gamma_j = -z_j^2 D$$

$$\log_{10}K_{n+1}^i = \log_{10} \frac{m_{\text{UO}_2\text{Cl}_{n+1}^{2-(n+1)}}^i}{m_{\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}}^i \times m_{\text{Cl}^-}^i} + \log_{10} \frac{\gamma_{\text{UO}_2\text{Cl}_{n+1}^{2-(n+1)}}^i}{\gamma_{\text{UO}_2\text{Cl}_n^{2-n}}^i \times \gamma_{\text{Cl}^-}^i}$$

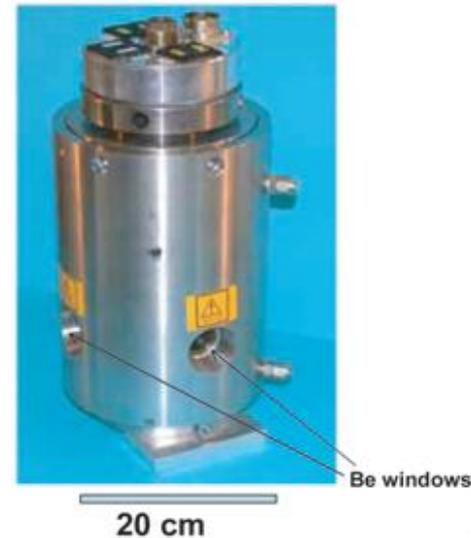
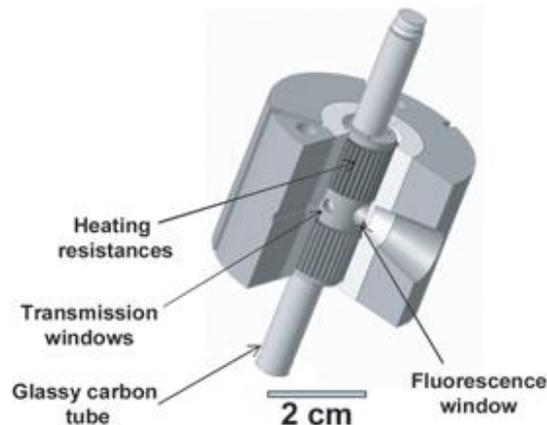
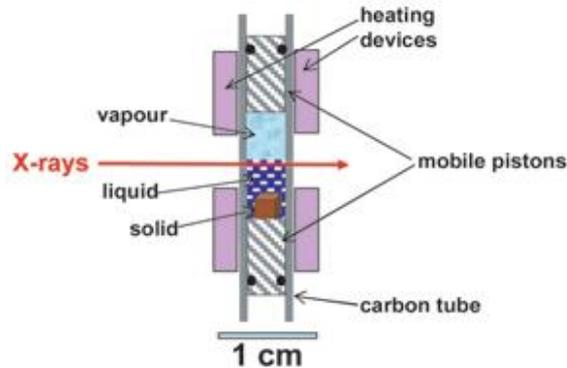
- m : molalité (mol/kgH₂O)
- A_T : Aire sous la bande totale de l'uranyle
- A_j : Aire sous la bande de l'espèce j
- γ : Coefficient d'activité
- z_j : Charge ionique de l'espèce j
- D : Terme Debye-Hückel

Temperature (°C)	Log ₁₀ K ₁	Log ₁₀ K ₂	Log ₁₀ K ₃	Log ₁₀ K ₄	Log ₁₀ K ₅	log ₁₀ β ₁ ⁰	Method	Reference
						0.38	Electromotive force	Ahrland (1951)
						0.21	Spectrophotometry	Davies & Monk (1956)
						0.23	Spectrophotometry	Awasthi & Sundaresan (1980)
21	0.40 ± 0.14	0.76 ± 0.28	0.34 ± 0.09	-	-	0.45	Unified theory of metal ion complexation	Brown & Wanner (1987)
50	0.83 ± 0.14	0.86 ± 0.09	-0.39 ± 0.14	-	-	0.17	Solvent extraction	Choppin & Du (1992)
100	0.91 ± 0.08	1.08 ± 0.02	-0.11 ± 0.06	-	-	0.16	High-energy X-ray scattering	Soderholm et al. (2011)
150	1.59 ± 0.05	1.13 ± 0.01	-0.08 ± 0.03	-0.43 ± 0.06	-			
200	-	1.10 ± 0.41	0.64 ± 0.37	-0.66 ± 0.81	-1.49 ± 0.09			
250	-	-	0.89 ± 0.05	-1.04 ± 0.36	-0.89 ± 0.22			
300	-	-	-	-0.73 ± 0.31	-1.42 ± 0.42			
350	-	-	-	-	-0.96 ± 0.23			

Spéciation : Spectroscopie d'absorption X

Dispositif experimental : Cellule en carbone vitreux

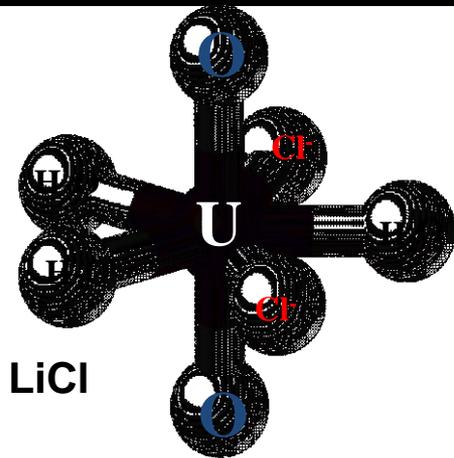
- Expériences réalisées sur la ligne FAME, ESRF de Grenoble
- Cellule inerte avec les solutions expérimentales
- Solutions chauffées jusqu'à 350 °C-300 bar
- Spectres au seuil d'absorption L_{III} de l'U (17,166 keV)



Testemale, 2005 ; Prokovski, 2008

Spéciation : Spectroscopie d'absorption X

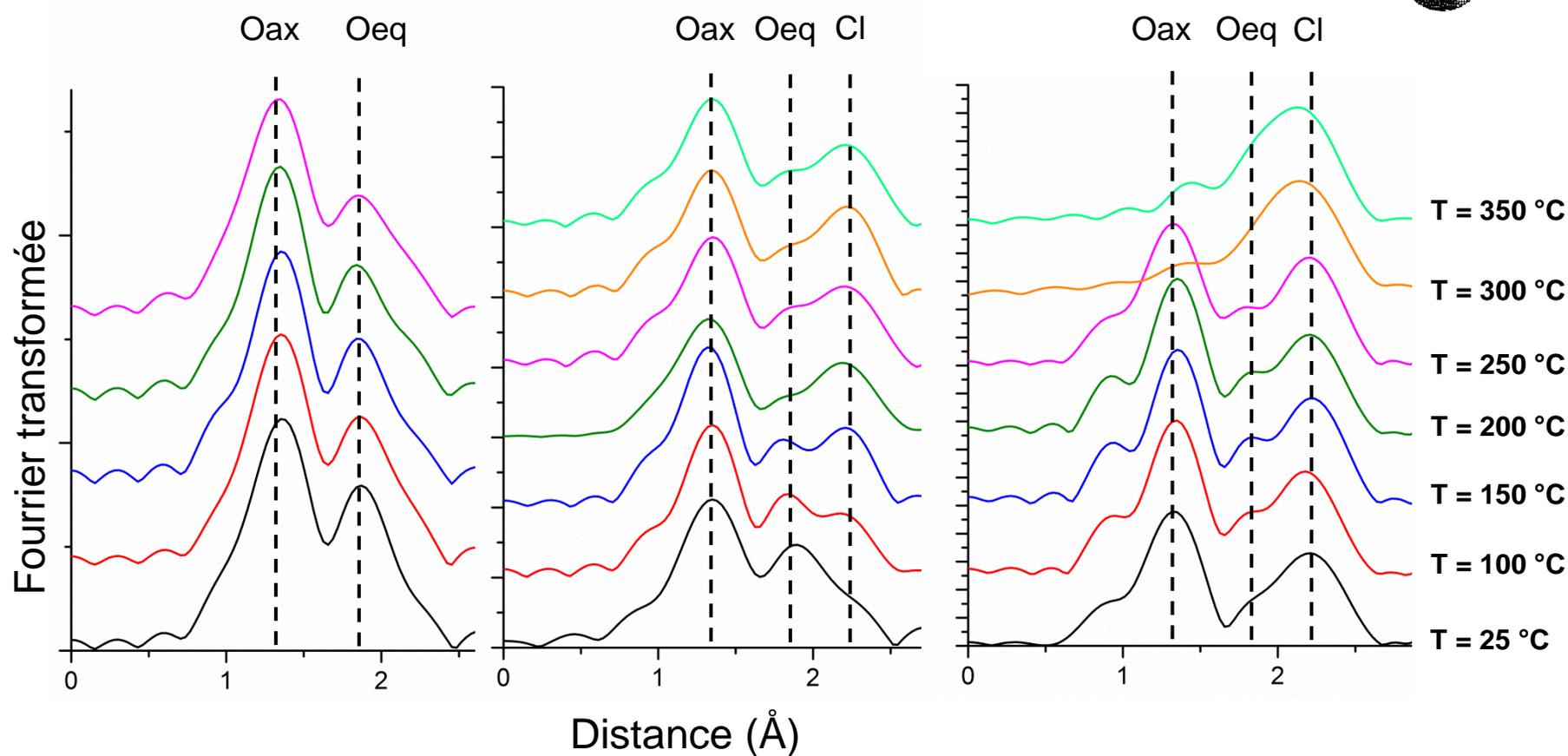
Resultats



0 M LiCl

3 M LiCl

12 M LiCl

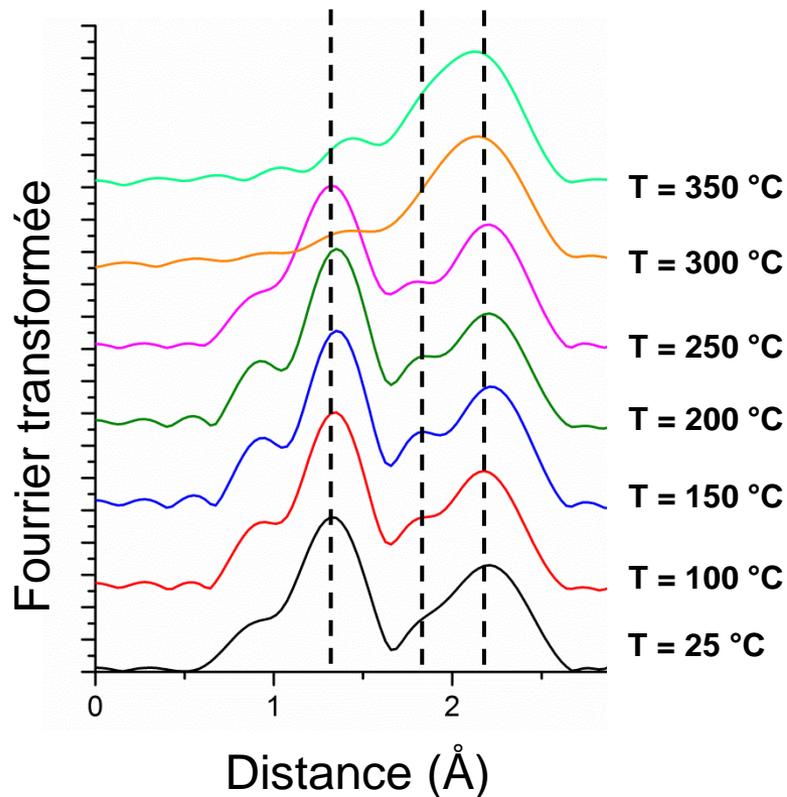


Spéciation : Spectroscopie d'absorption X

Resultats

12 M LiCl

Oax Oeq Cl



N_Oax	d U-Oax (Å)	N_Oeq	d U-Oax (Å)	N_Cl	d U-Oax (Å)
0		3.2±0.9	2.39±0.06/0	2.6±0.4/6	2.66±0.08
0		3.0±0.8	2.33±0.05/0	3.2±0.3/6	2.64±0.02
2	1.76±0.01	0.8±0.2	2.26±0.06	4.2±0.2	2.67±0.02
2	1.76±0.01	0.9±0.3	2.27±0.09	4.1±0.3	2.68±0.02
2	1.77±0.01	1.2±0.4	2.34±0.14	3.8±0.4	2.69±0.02
2	1.76±0.01	2.7±0.5	2.53±0.11	2.3±0.5	2.69±0.04
2	1.75±0.01	3.0±0.3	2.51±0.13	2.0±0.3	2.72±0.04

