

**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**

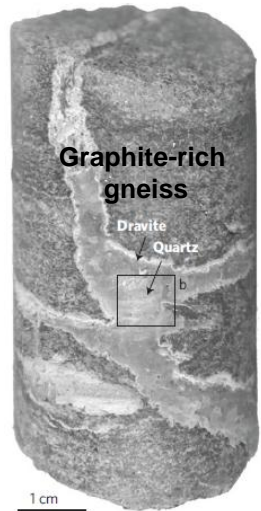
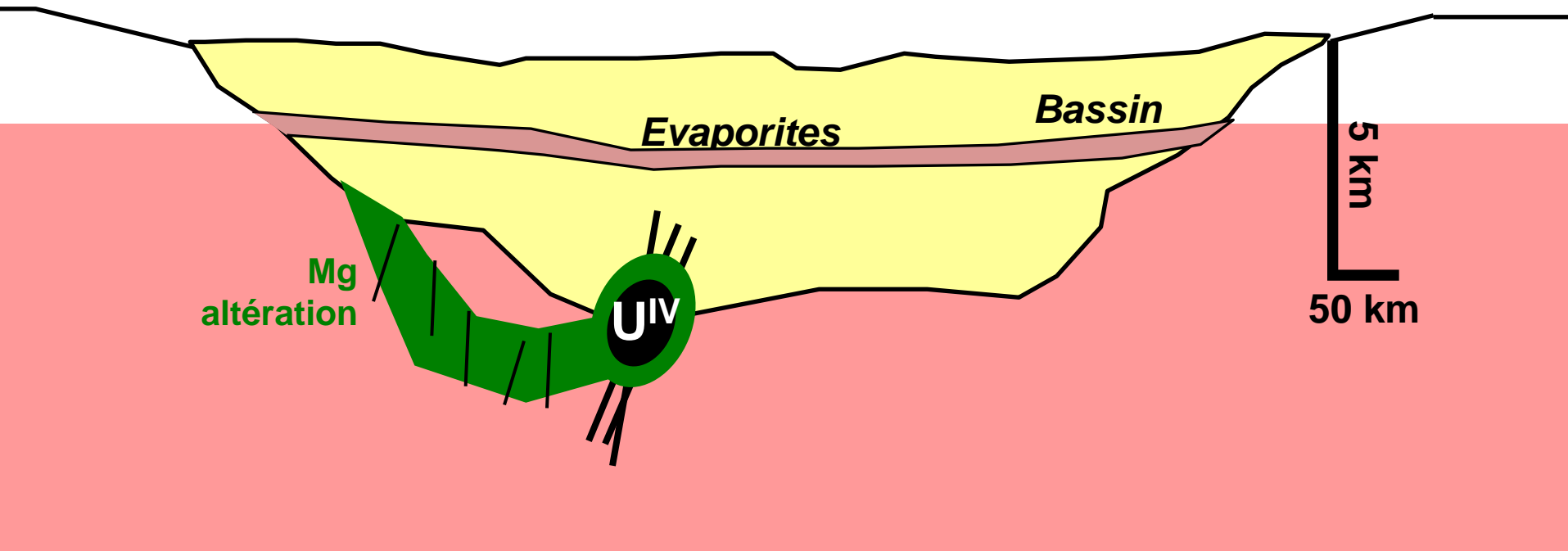
**Projet URAFRAC du NEEDS**

Maxime DARGENT, Laurent TRUCHE, Jean DUBESSY

GoRessources, Université de Lorraine, France

Journées scientifiques du NEEDS – Nantes – 21 et 22 octobre

# Contexte géologique et problématiques

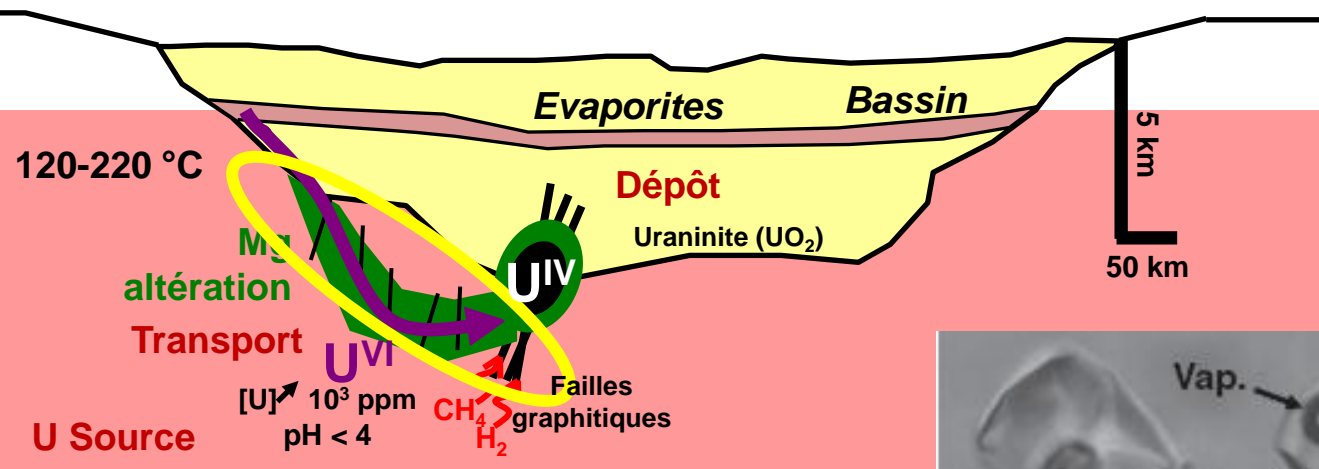


Mercadier et al., 2011  
Richard et al., 2011

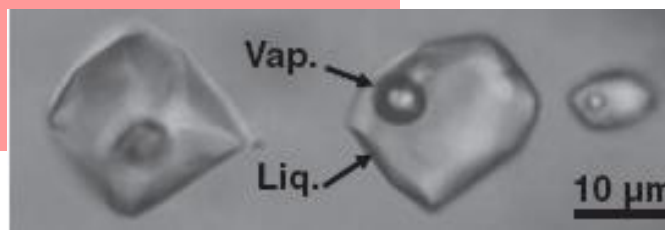
## Gisements d'U sous discordance

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

# Contexte géologique et problématiques



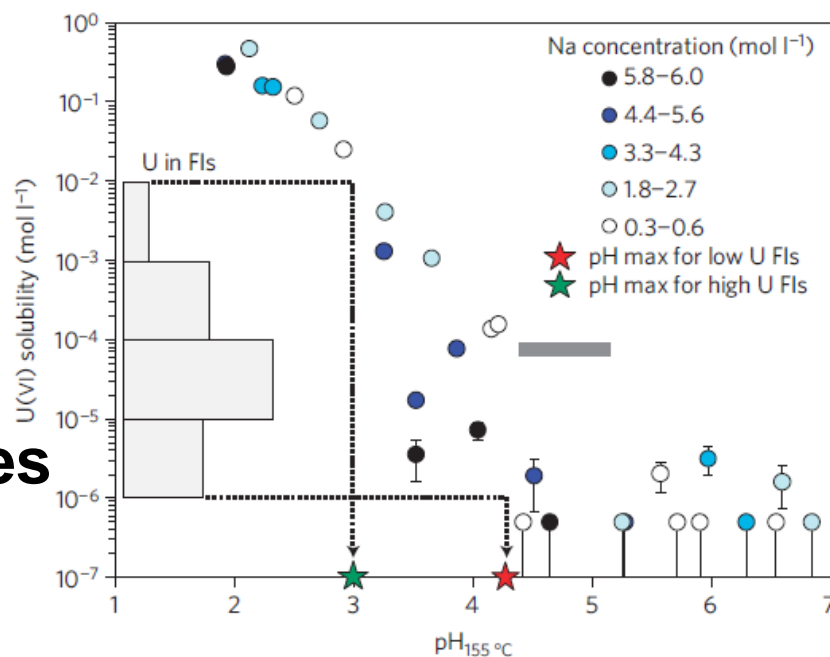
**Transport**  
**Fluides**  
**minéralisateurs ?**



- U(VI) concentré jusqu'à **500 ppm**
- Fluides riches en NaCl et CaCl<sub>2</sub> ([NaCl] = 6 à 9 m)
- pH < 4 : Solubilité de l'U(VI) maximale



**Saumures chlorurées acides**

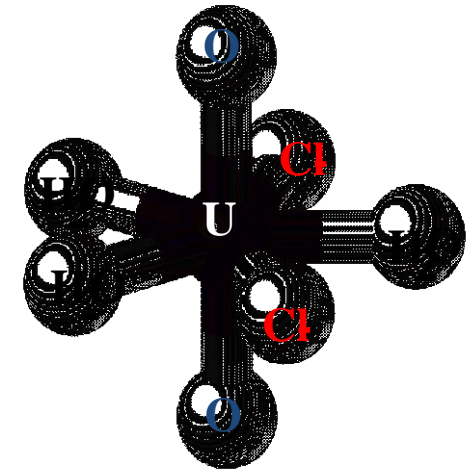
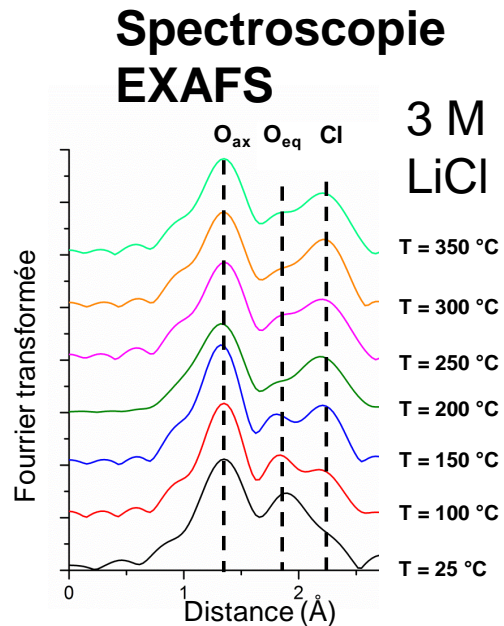
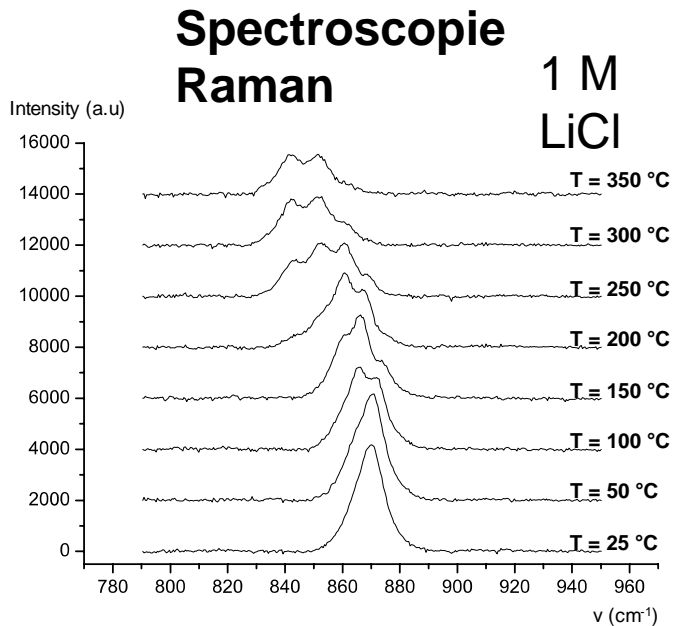


Richard et al., 2010, 2011

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

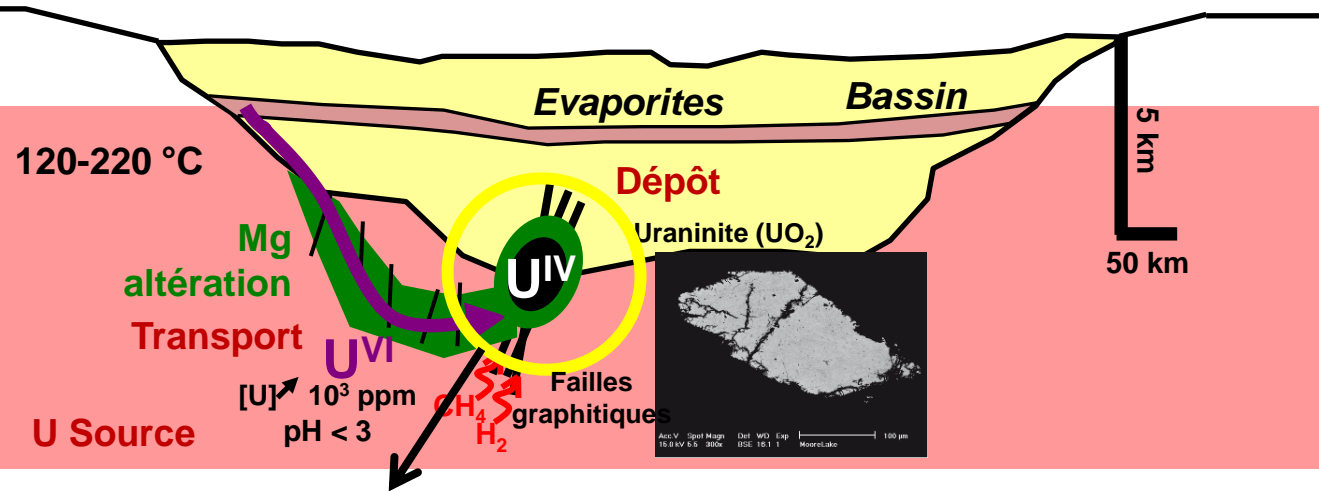
Rôle des saumures chlorurées acides dans le transport de l'U(VI) et spéciation dans ces fluides minéralisateurs

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



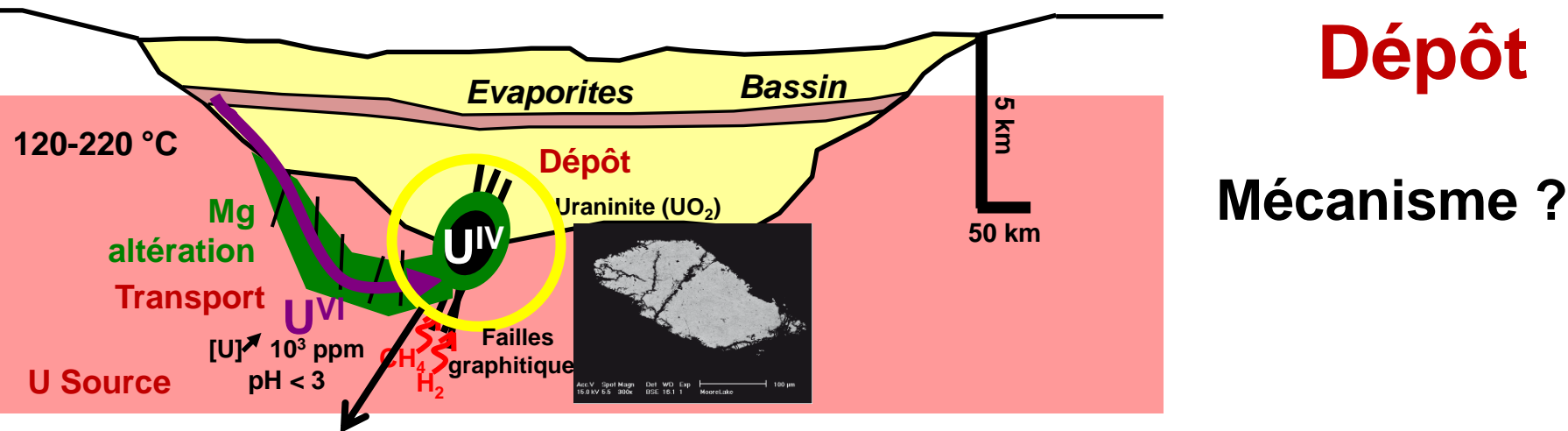
**Dépôt**

**Mécanisme ?**

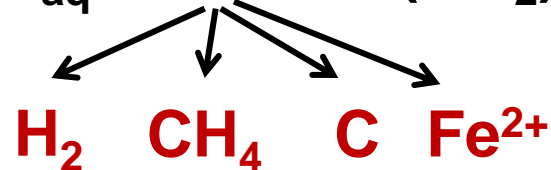


???

# Contexte géologique et problématiques



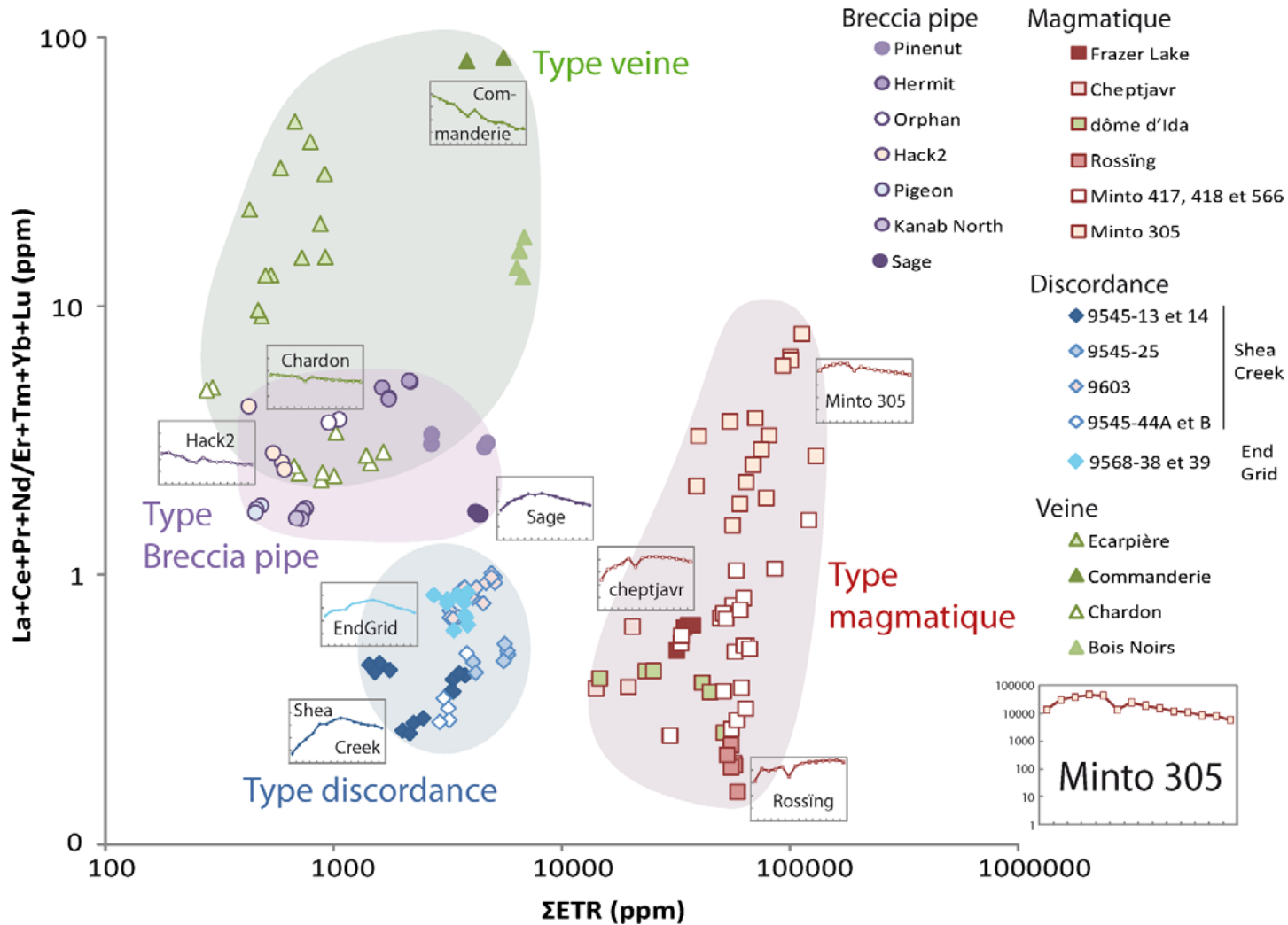
Processus minéralisateur:  $\text{UO}_2^{2+} \text{aq} + 2 \text{e}^- \rightarrow (\text{UO}_2)_{\text{uraninite}}$



- **C-graphite** : Souvent au contact de la minéralisation mais pas toujours
- **CH<sub>4</sub>** : Interaction entre saumures et métasédiments du socle riches en graphite
- **Fer(II)** : Réaction redox avec pyrite/pyrrhotite, illitisation/chloritisation
- **H<sub>2</sub>** : Radiolyse de l'eau, altération de minéraux ferreux du socle

# Signatures des éléments en trace dans $\text{UO}_2$

→ 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, CH<sub>4</sub>, Fer(II) et H<sub>2</sub> 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?**

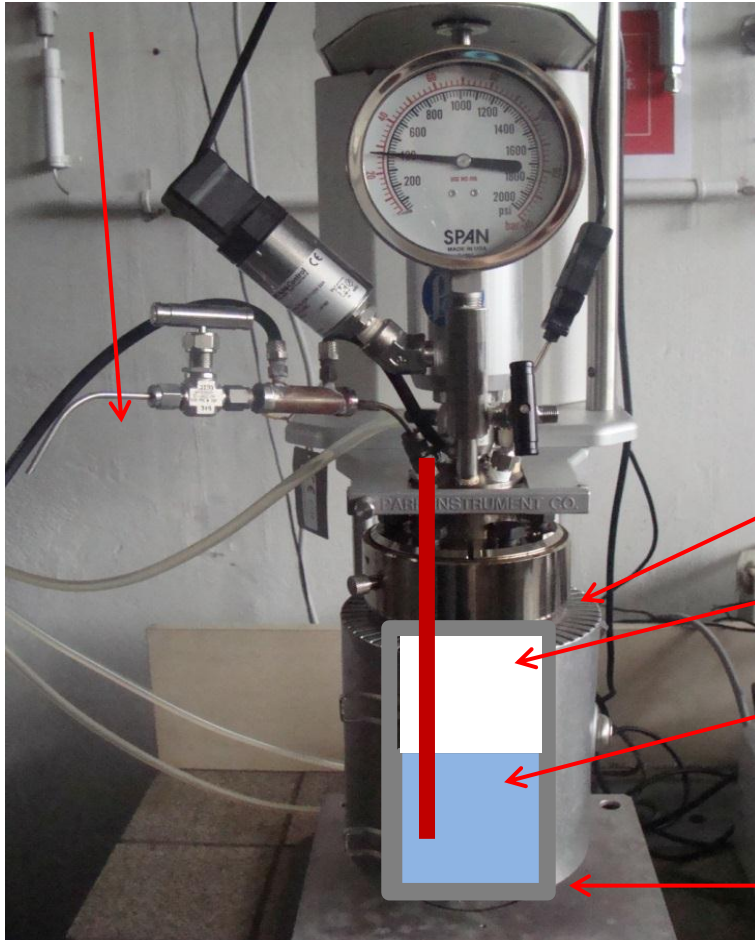


# cinétique de précipitation d'UO<sub>2</sub>

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(H<sub>2</sub>))

Four

Phase vapeur **H<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>**

Phase liquide  
(UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10<sup>-3</sup> M), HCl (0.1 M), LiCl (+ ETR)

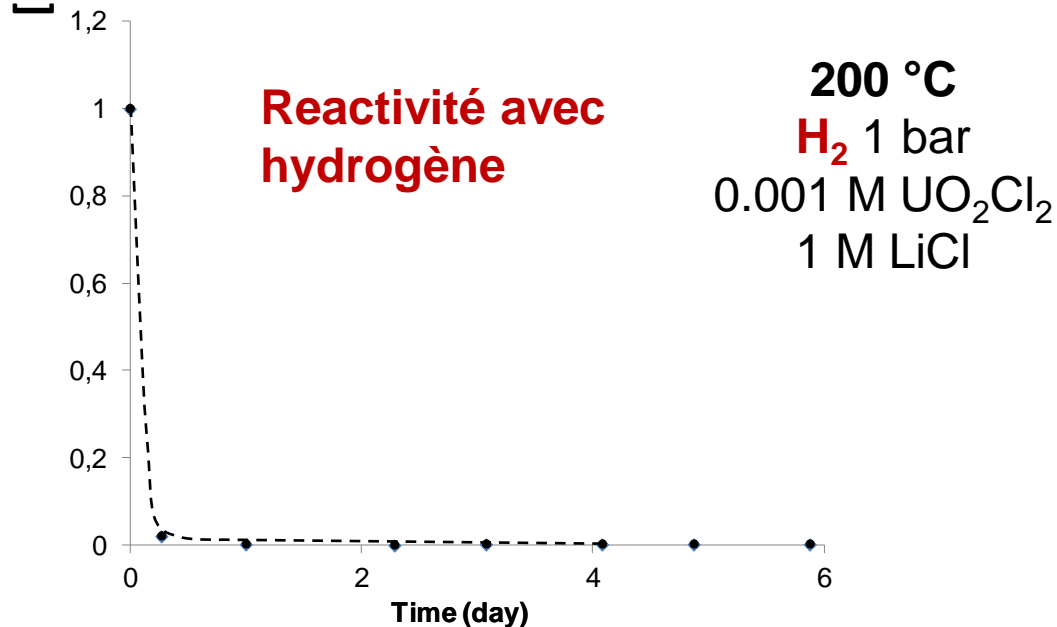
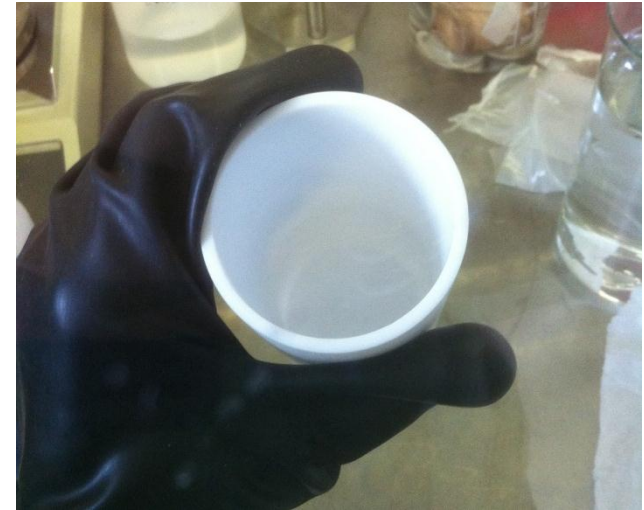
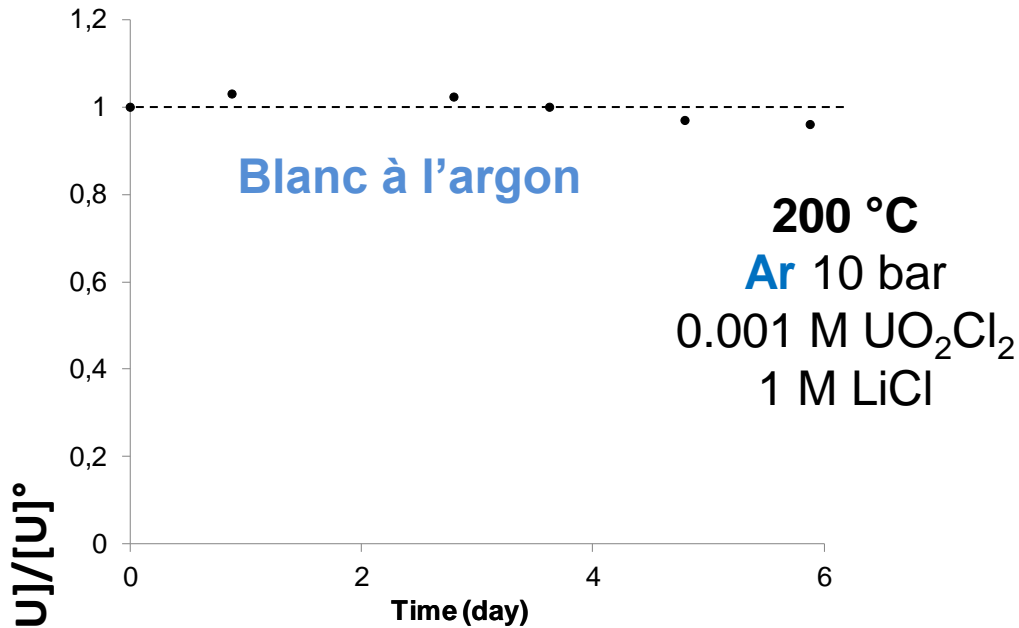
**Fe<sup>2+</sup> (FeCl<sub>2</sub>)**

Bol en téflon dans autoclave Ti

Solide **C-graphite**

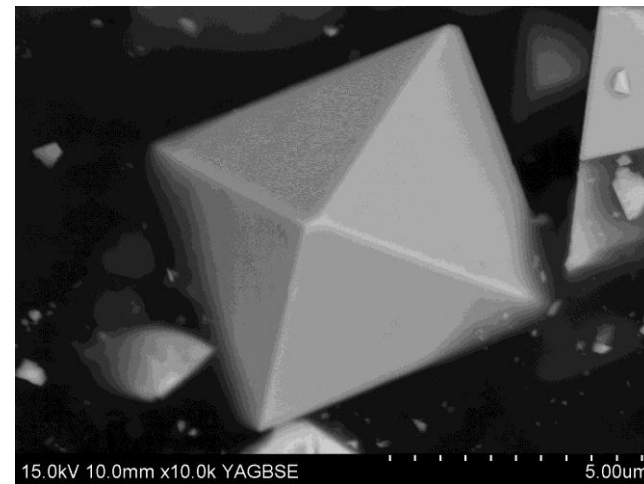
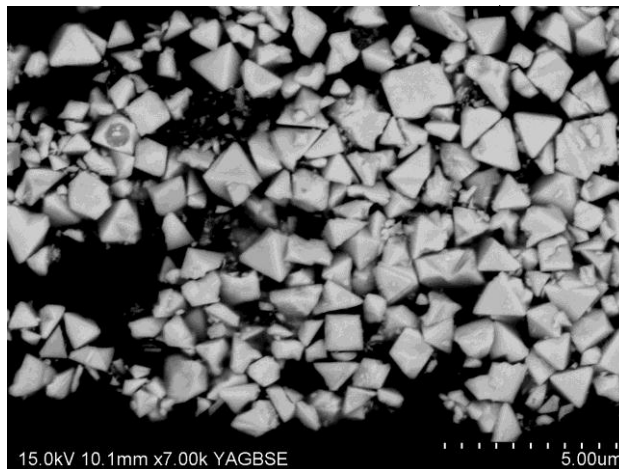
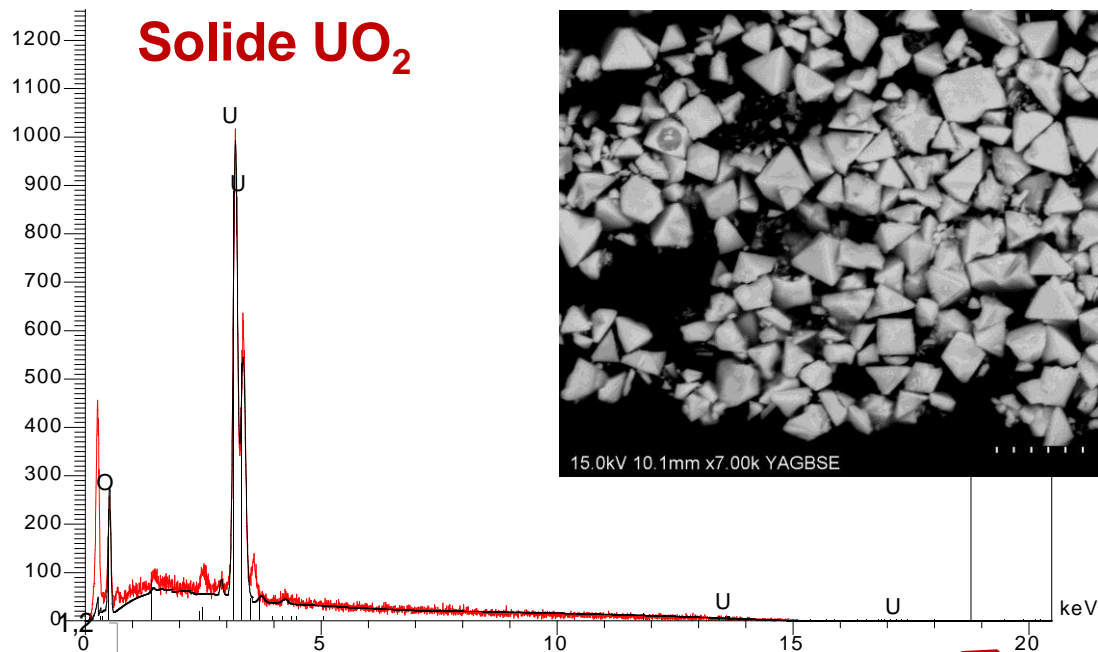
# Validité du protocole expérimental

Après expérience

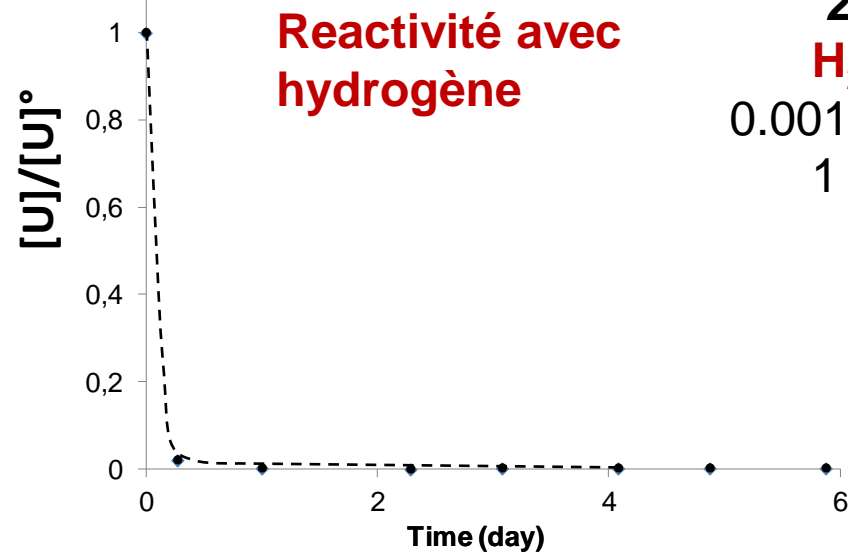


# Validité du protocole expérimental

SEM-EDS  
**Solide  $\text{UO}_2$**

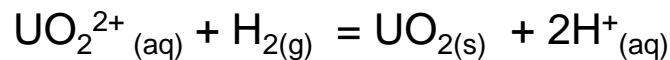
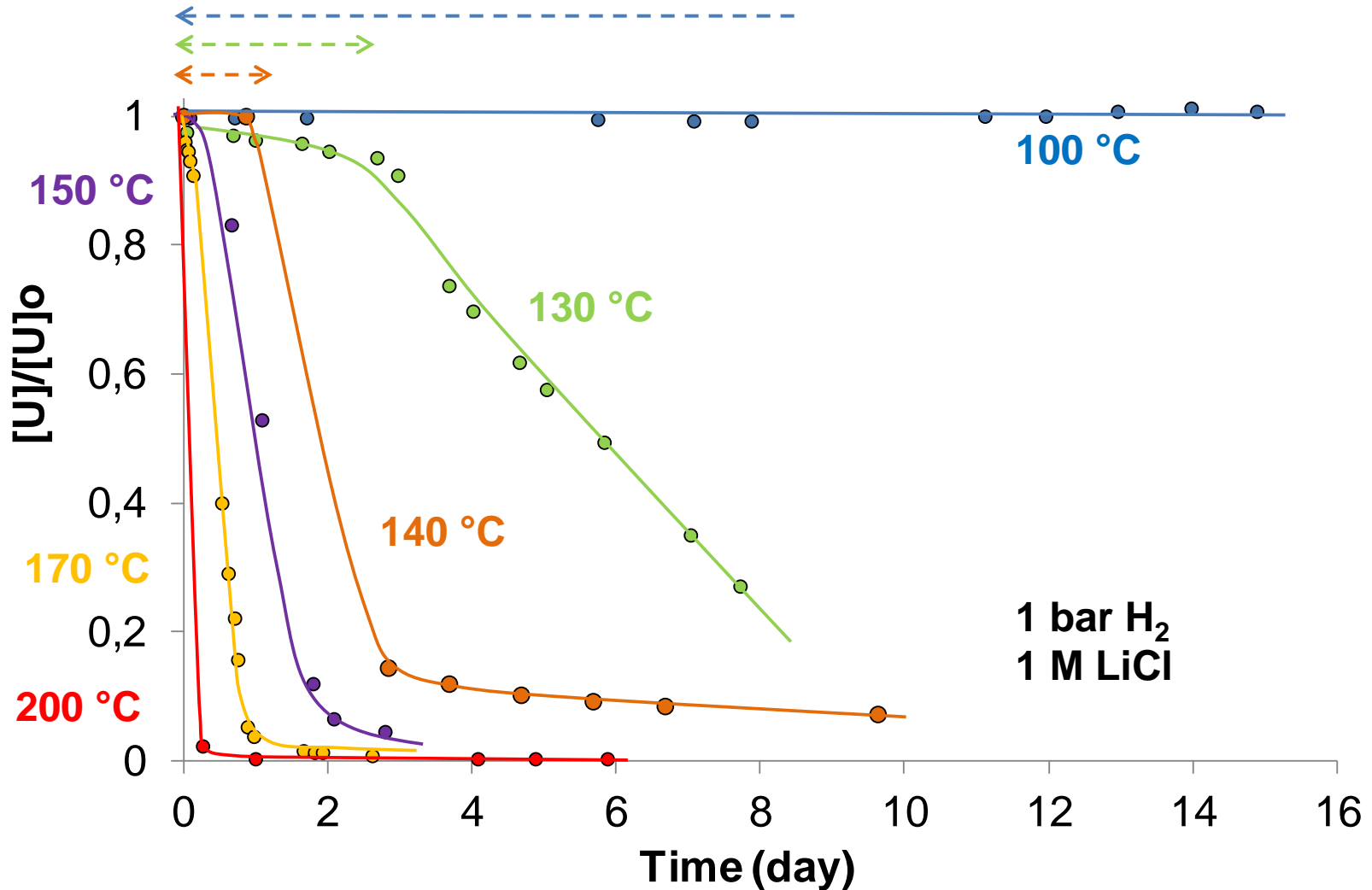


**Uraninite**



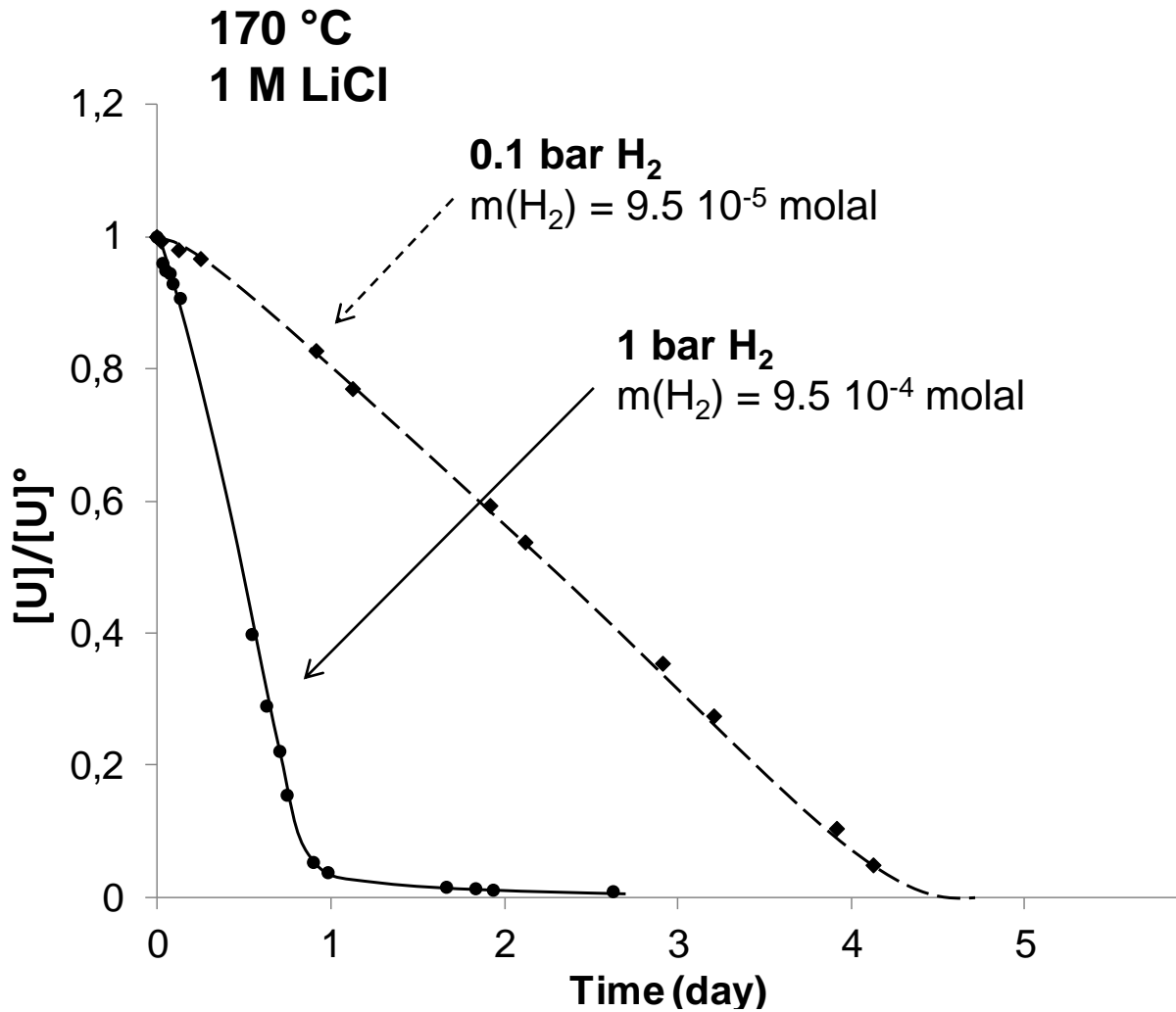
# Réactivité avec H<sub>2</sub>

## Effet de la température



# Réactivité avec H<sub>2</sub>

## Effet de la P(H<sub>2</sub>)



# Réactivité avec H<sub>2</sub>

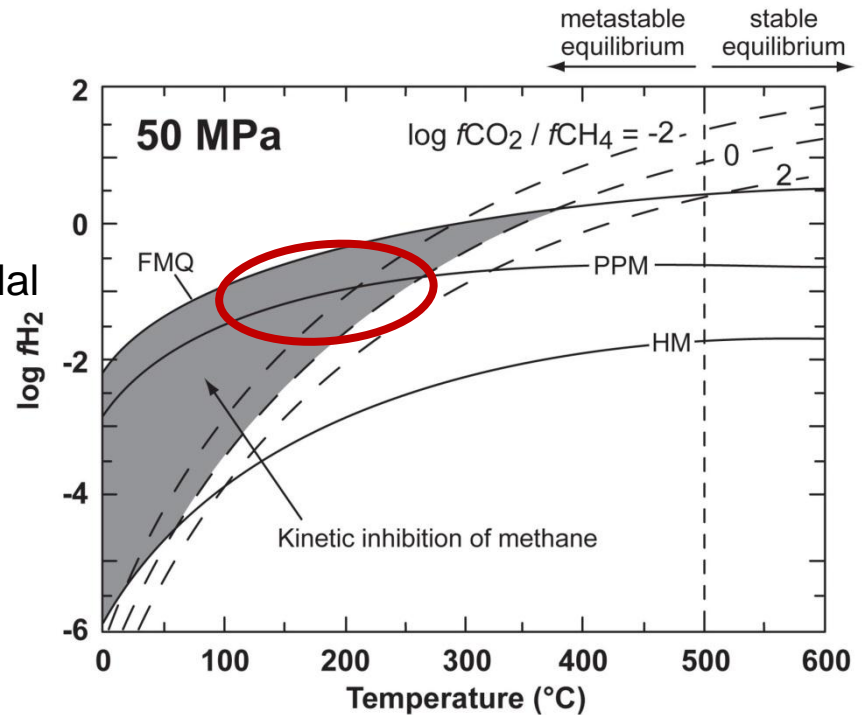
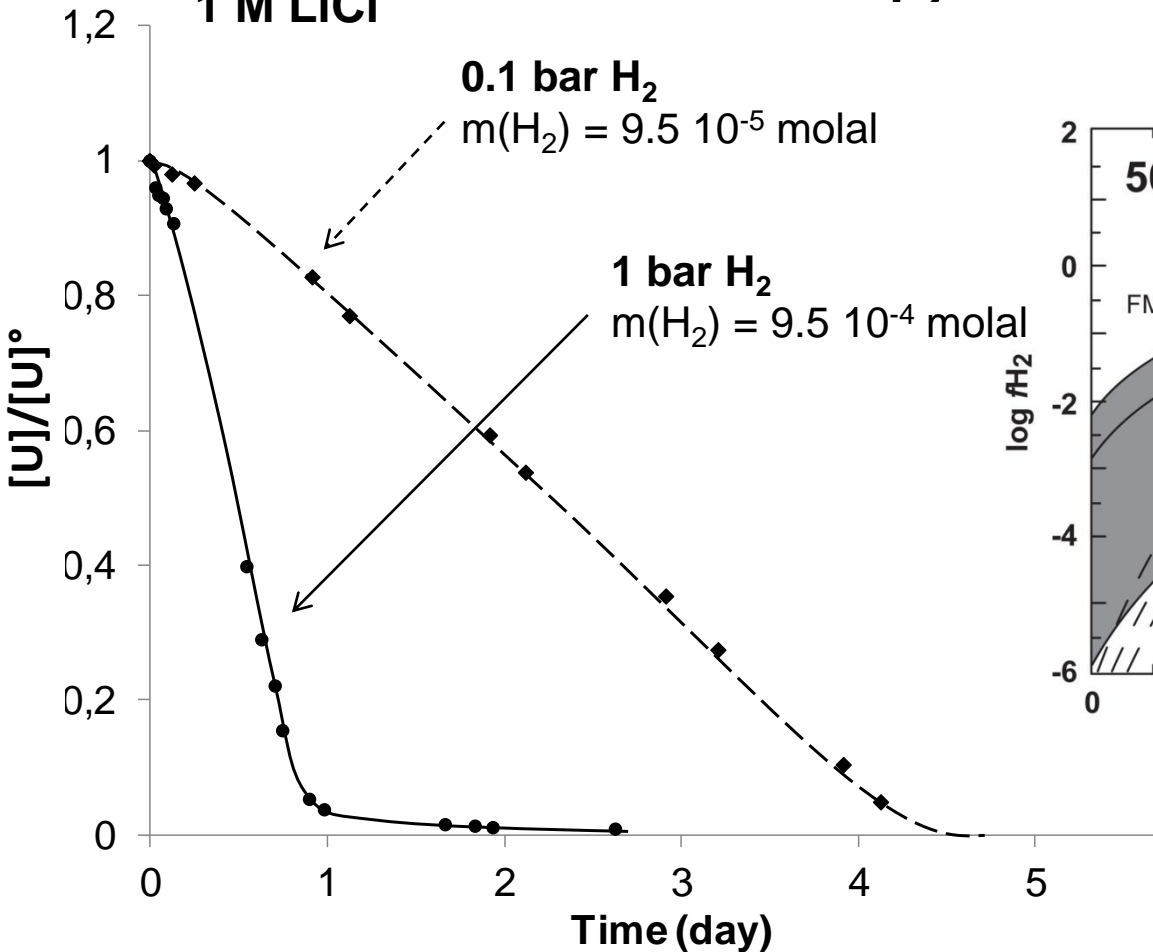
## Effet de la P(H<sub>2</sub>)

## Réduction à faible P(H<sub>2</sub>)



**P(H<sub>2</sub>) = 0.1 bar: Buffer pyrite-pyrrhotite-magnetite à T > 170-180 °C**

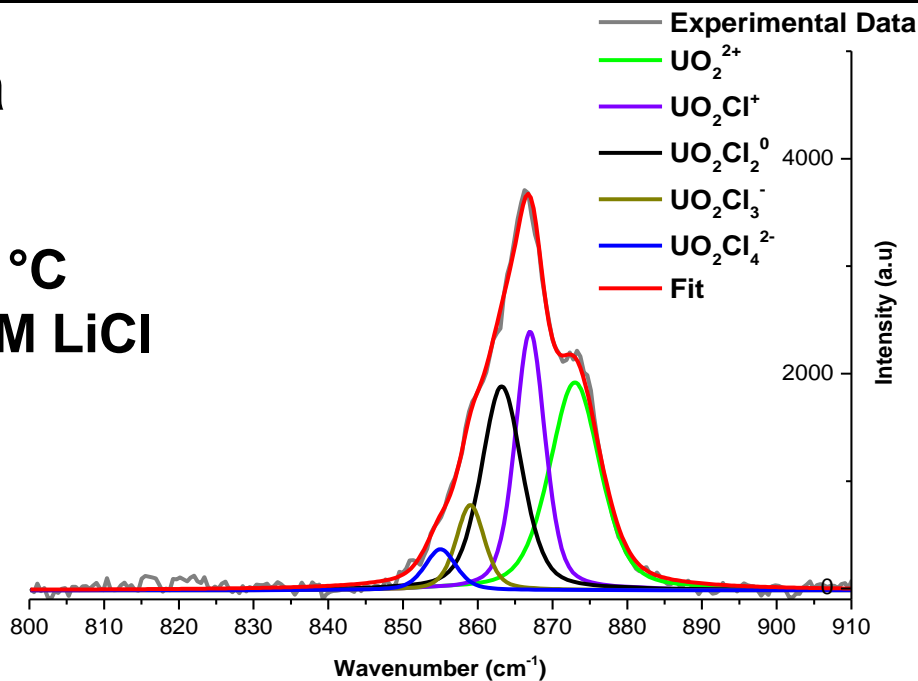
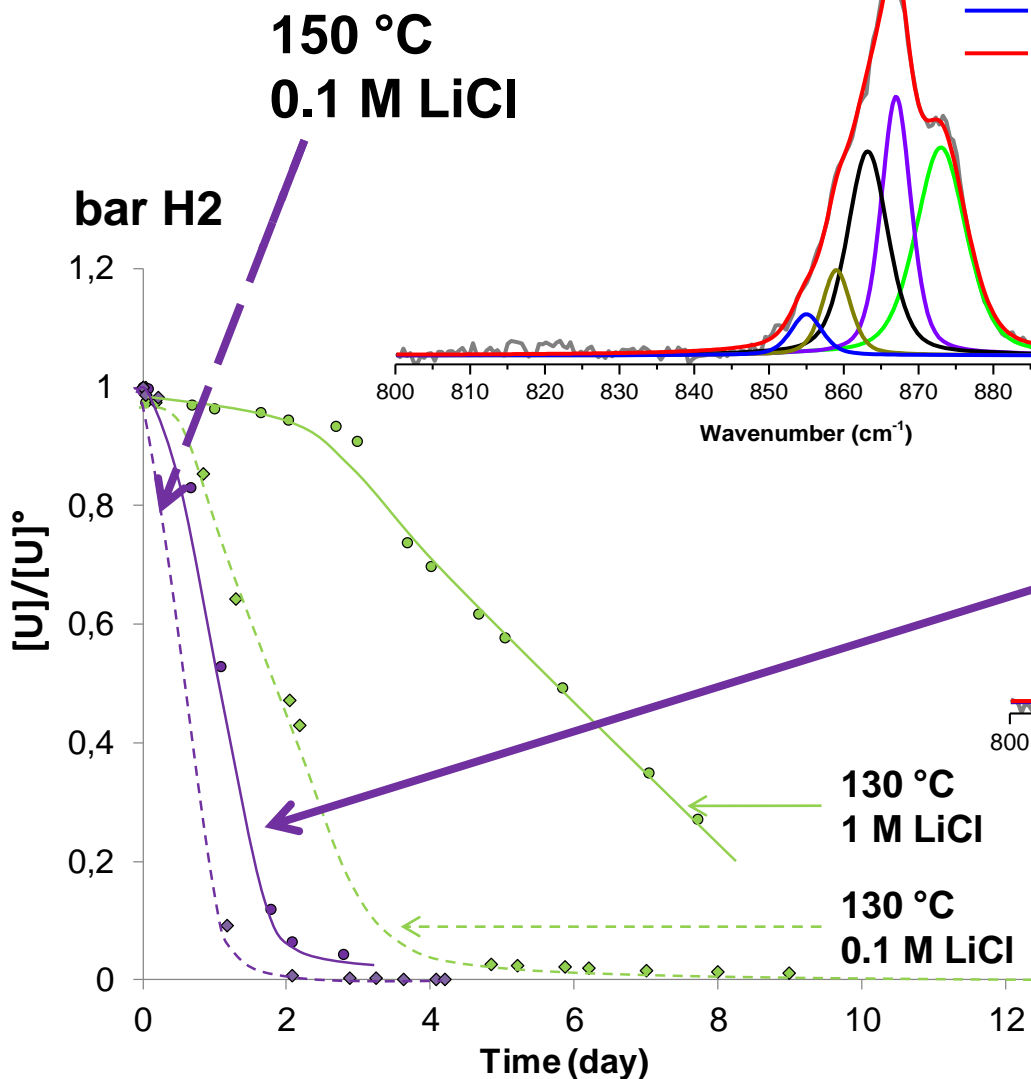
170 °C  
1 M LiCl



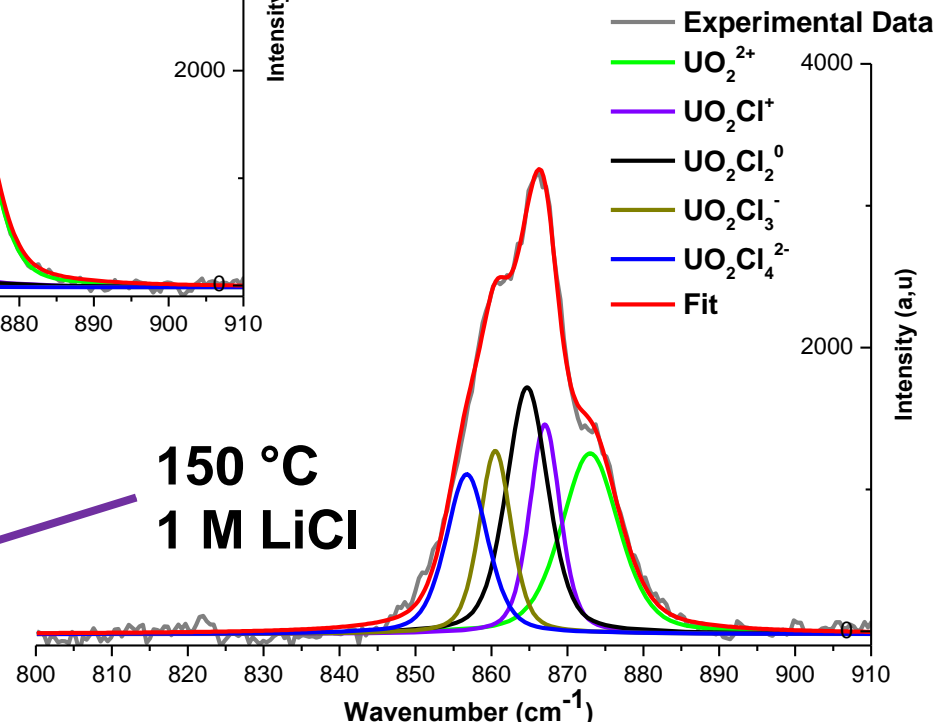
Manning et al., 2013

# Réactivité avec H<sub>2</sub>

## Effet de la chlorinité



## Effet de la complexation en Cl<sup>-</sup> sur la vitesse de réduction de l'U(VI)

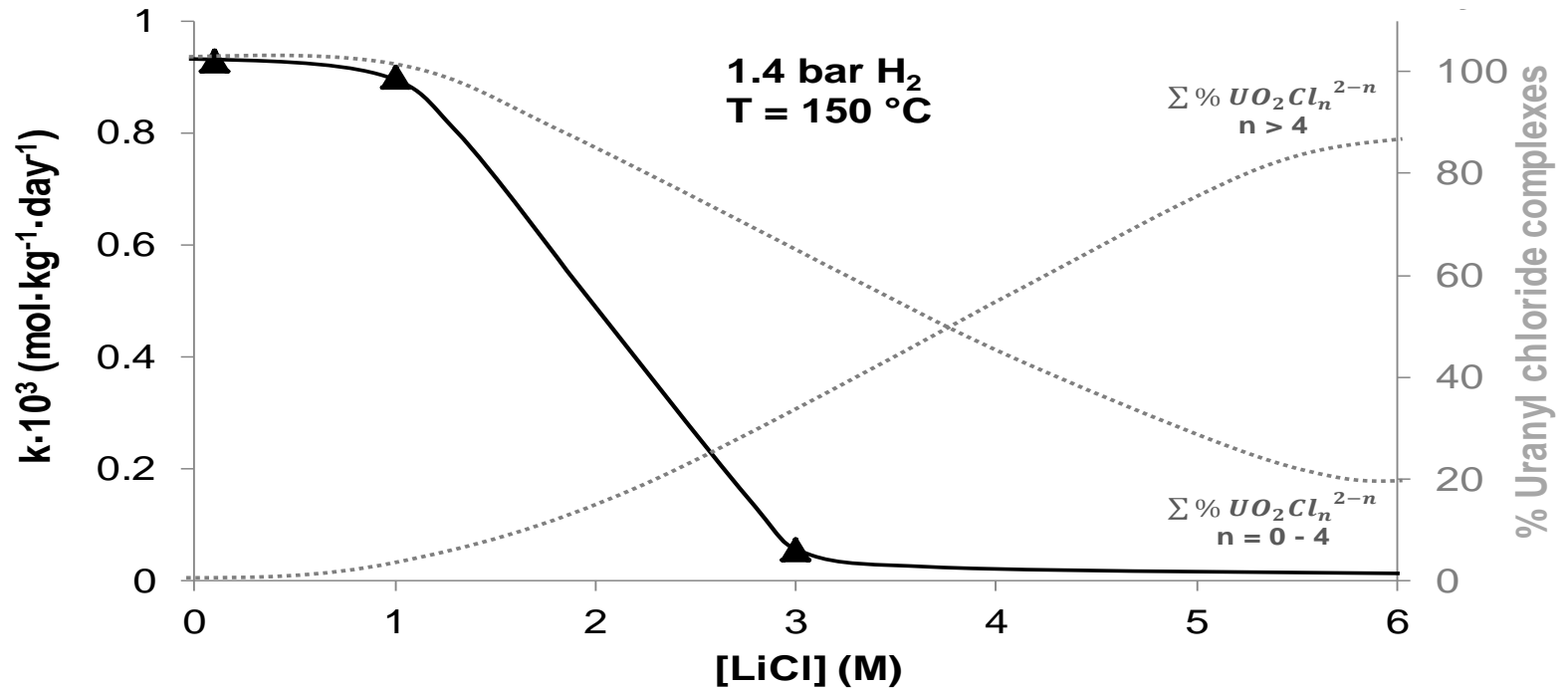


**150 °C**  
**1 M LiCl**

**Vitesse de réaction diminue lorsque [Cl<sup>-</sup>] augmente**

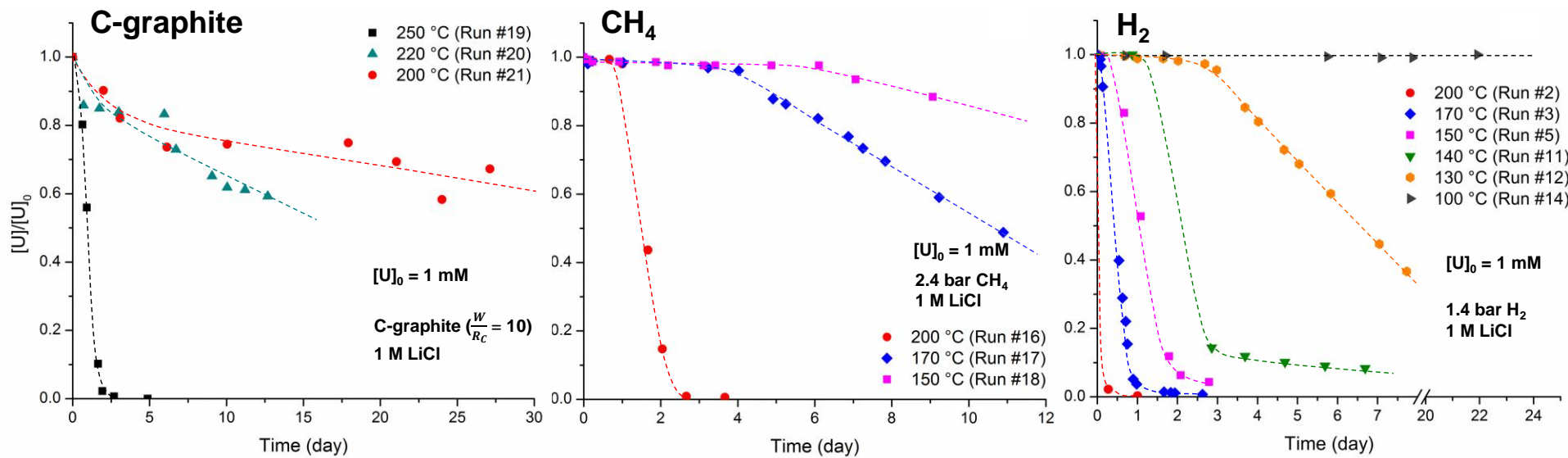
# Réactivité avec H<sub>2</sub>

## Effet de la chlorinité





# Comparaison de différents agents réducteurs



Réactivité

lente

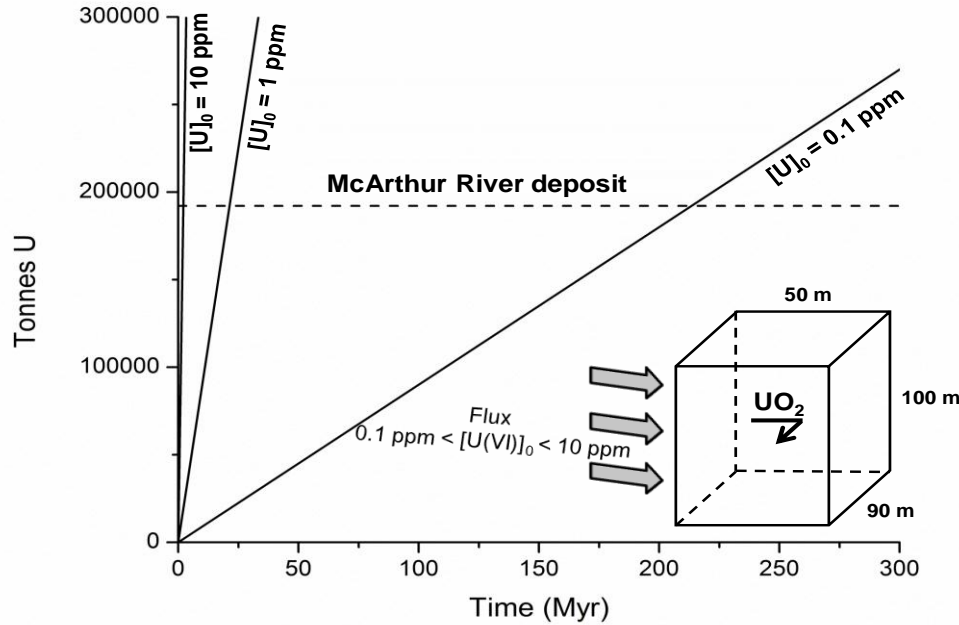
Rapide

C

CH<sub>4</sub>

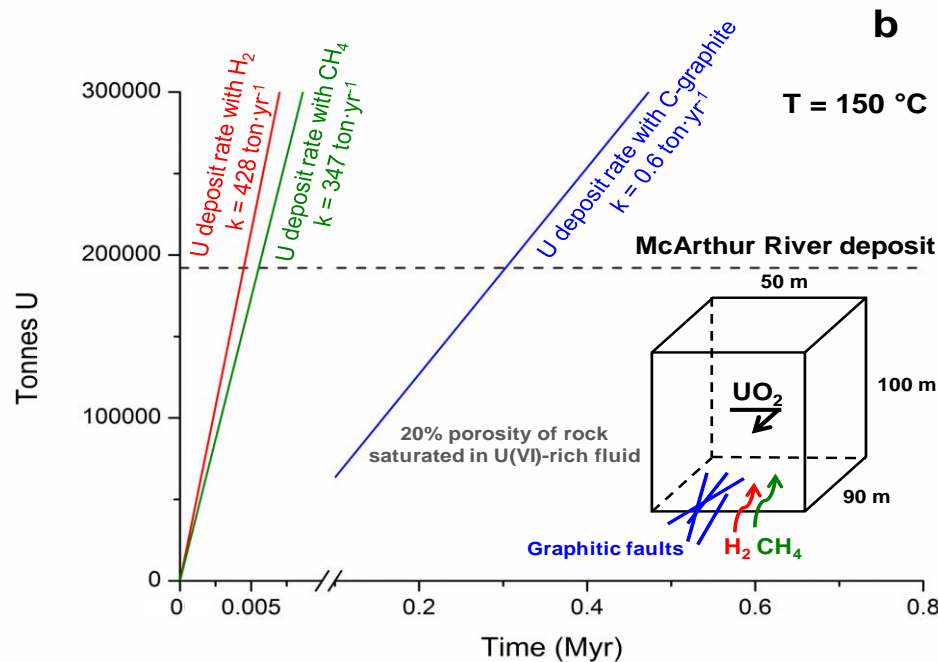
H<sub>2</sub>

# 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

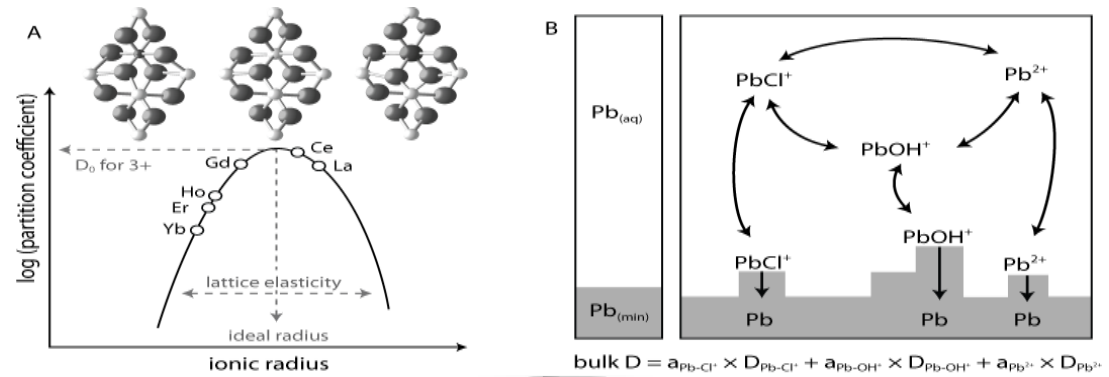


La vitesse de réduction n'est pas limitante si le donneur d' $e^-$  est non limitant

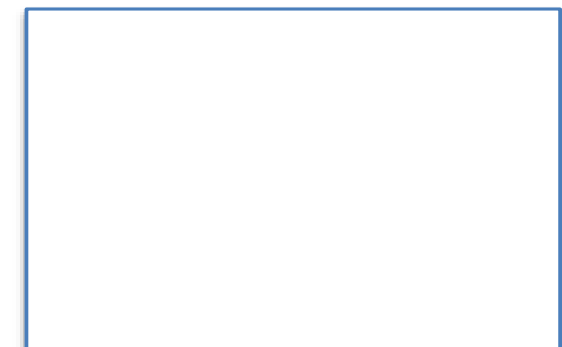
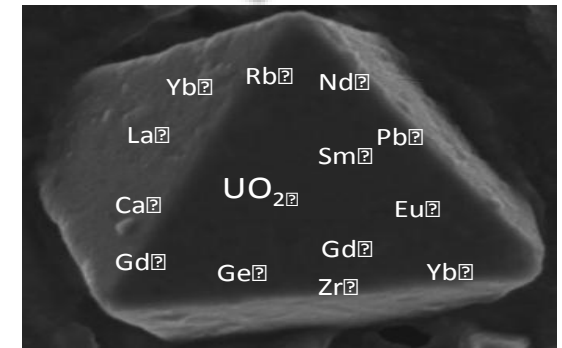
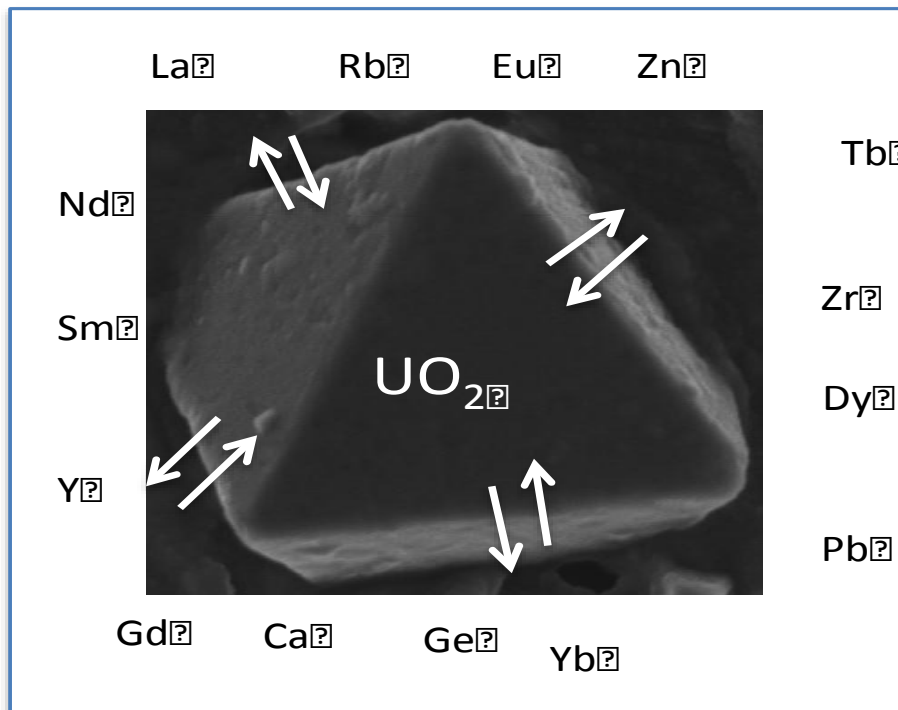
# Fractionnement des ETR entre fluide et $\text{UO}_2$

## Lattice Strain Theory

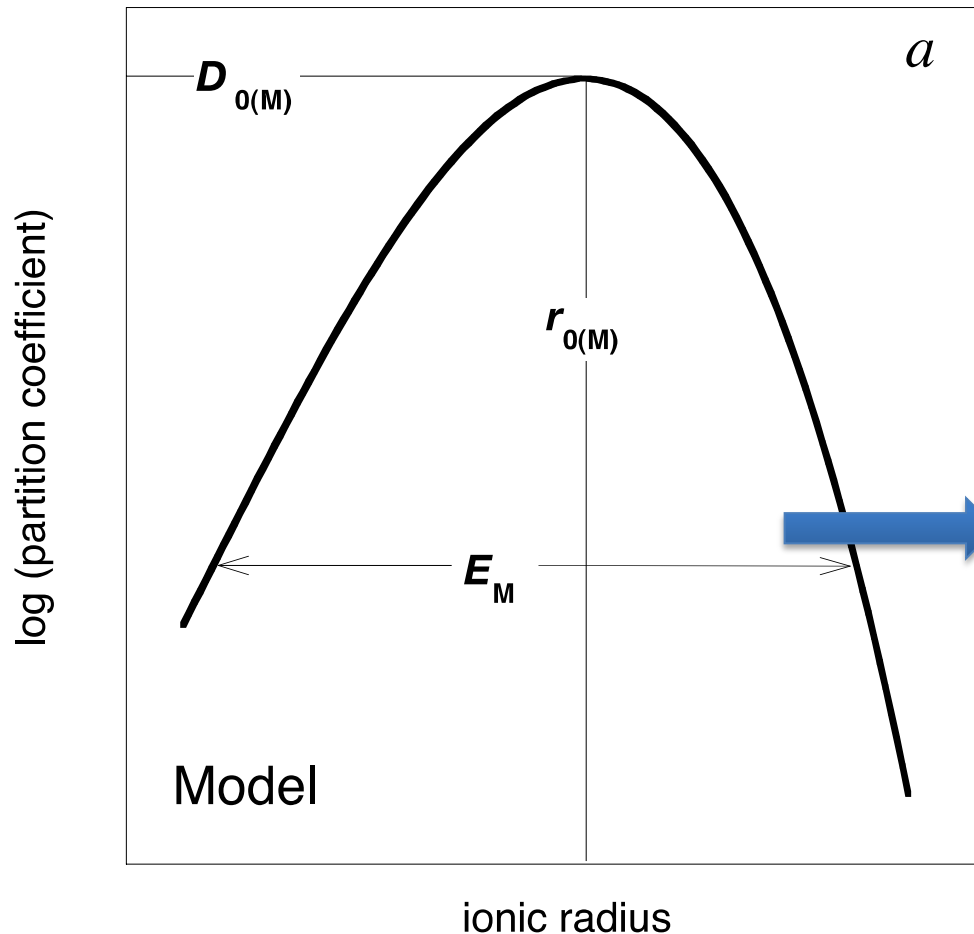
- Contraintes cristallographiques
- Contraintes physico-chimiques



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



# Lattice Strain Theory (Blundy and Wood, 2003)



Fonction de

→ Propriétés cristallographiques

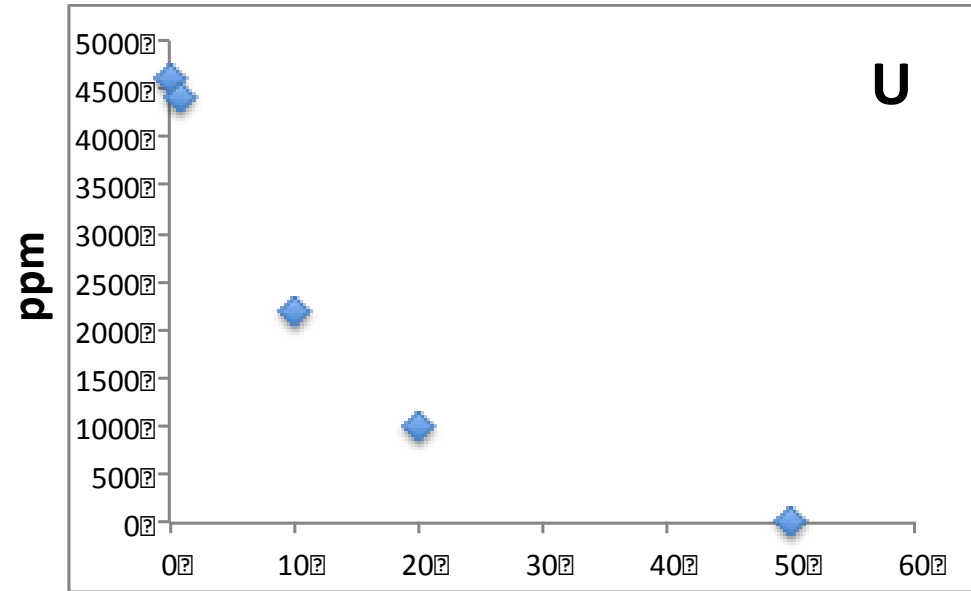
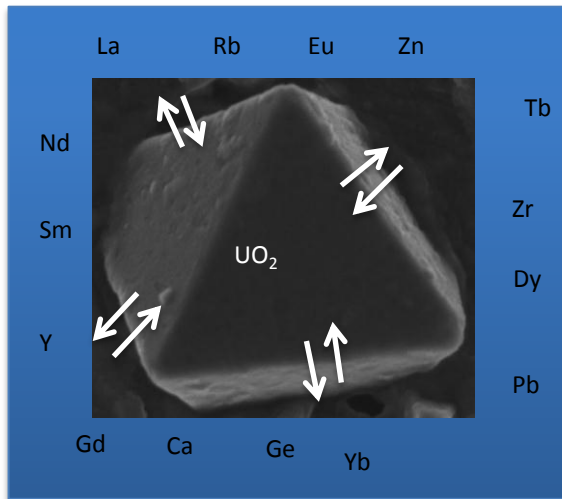
→ Propriétés atomiques

→ la spéciation de Me en solution

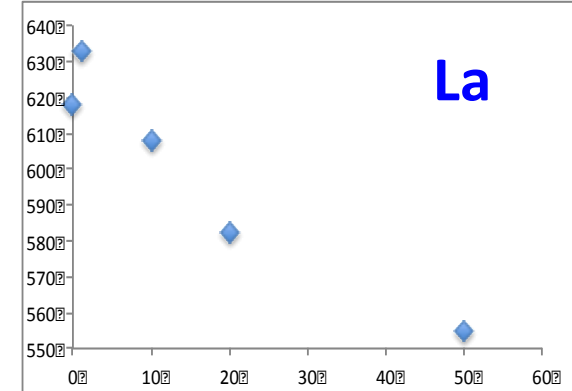
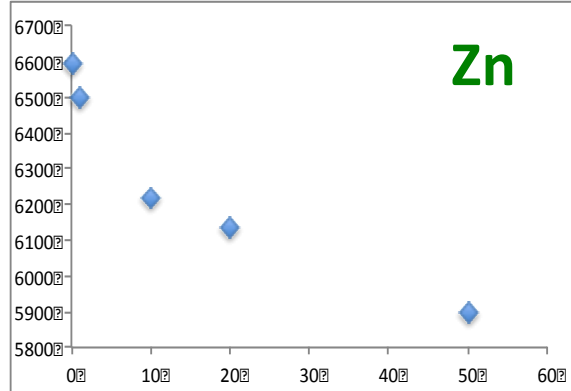
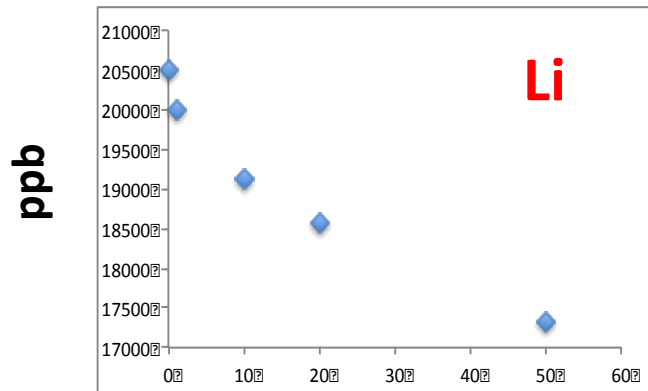
Reconstruire la chimie du fluide  
minéralisateur à partir des teneur en  
ETR dans les minéraux

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

# Fractionnement des ETR entre fluide et $\text{UO}_2$

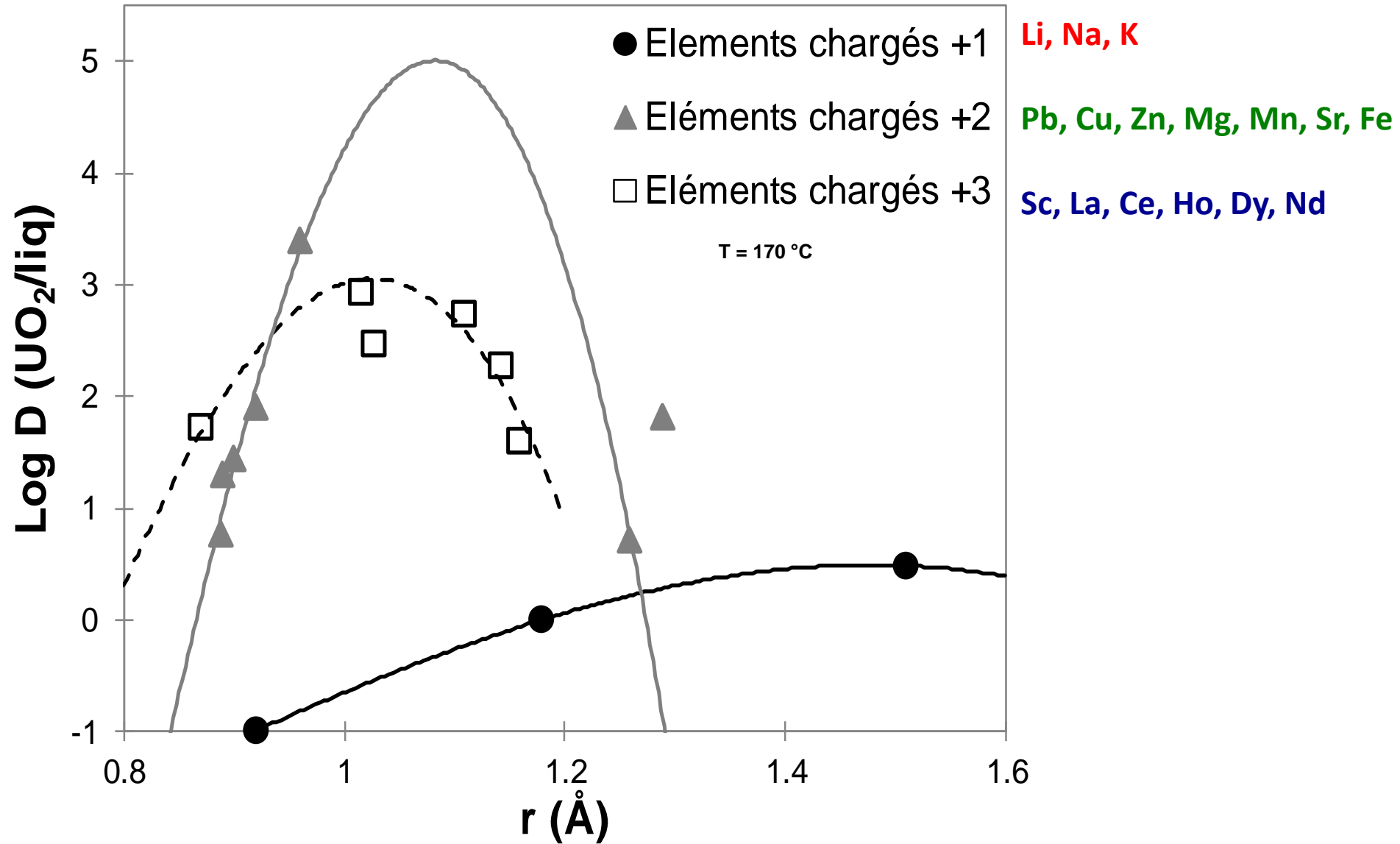


**U**  
**170°C**  
**0.1 M HCl**  
**0.01M  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$**   
**1 bar  $\text{H}_2$**



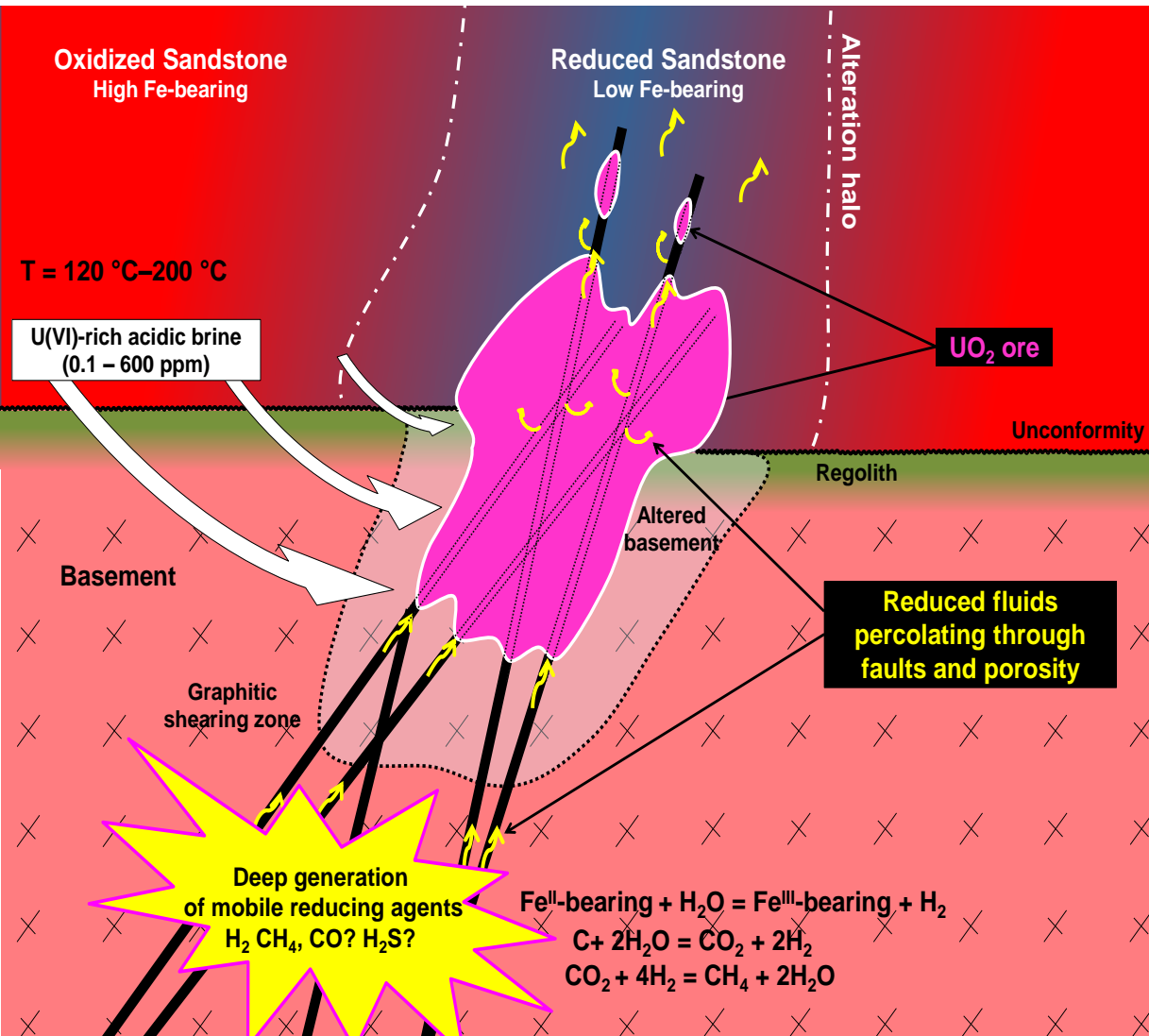
Temps (Heures)

# Fractionnement des ETR entre fluide et $\text{UO}_2$



# 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'UO<sub>2</sub> caractéristiques des gisements d'U sous discordance**

- Importance de H<sub>2</sub> 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

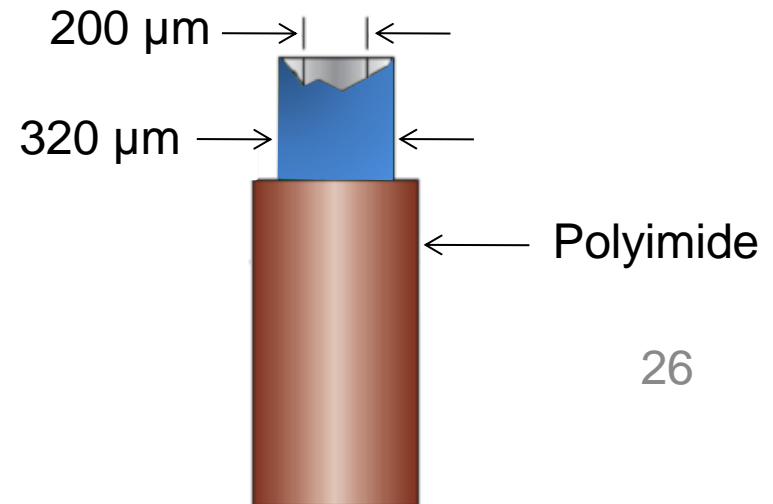
## Les solutions

- $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  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

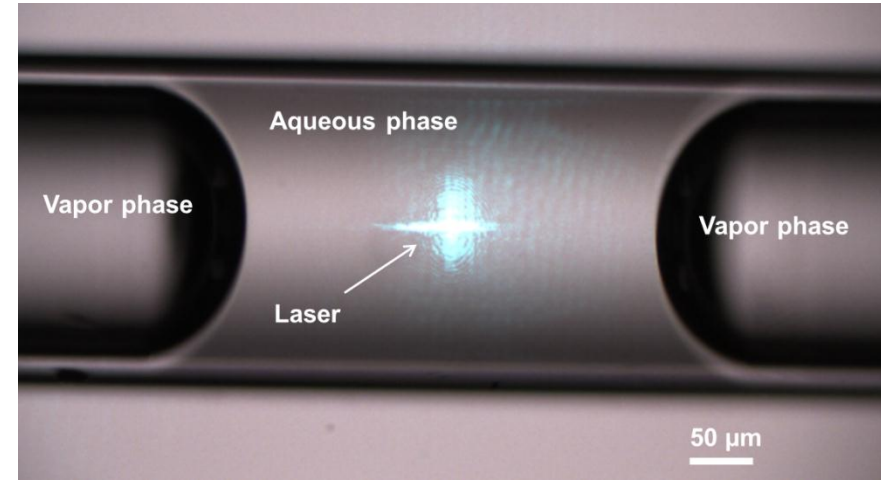
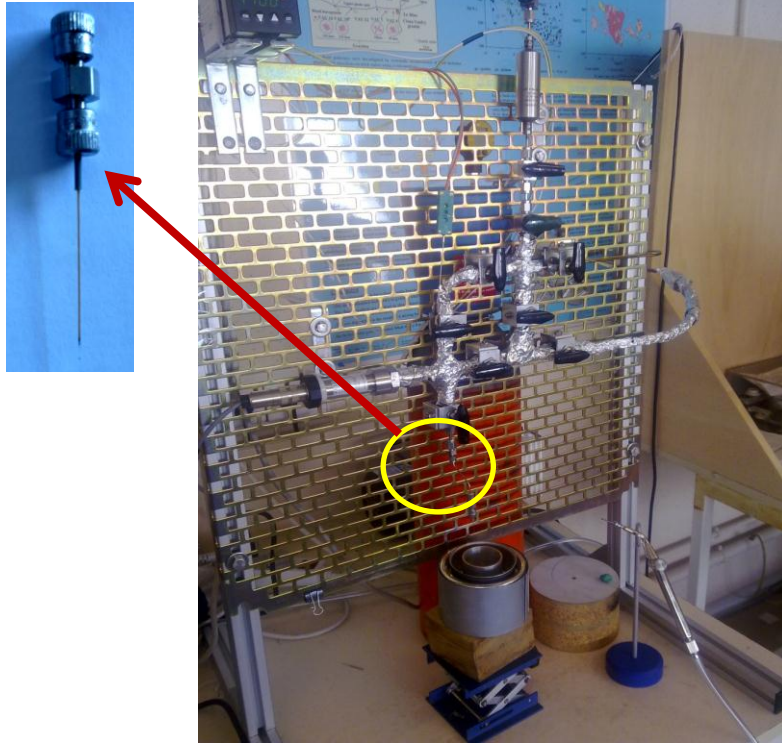
- Transparent dans le domaine du visible
- **Inerte chimiquement avec la solution**
- Pas de fluorescence générée par le contenant

**T : 20°C à 500 °C ; P < 2 kbar**

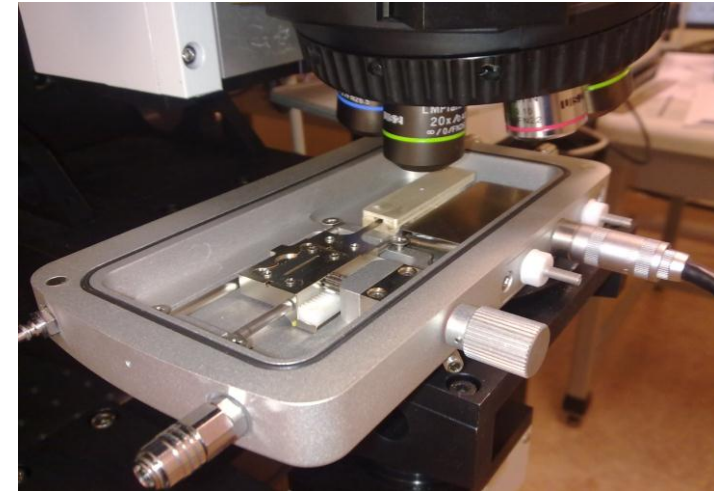


# Spéciation : Spectroscopie Raman

## Dispositif expérimental: Capillaires en silice pure

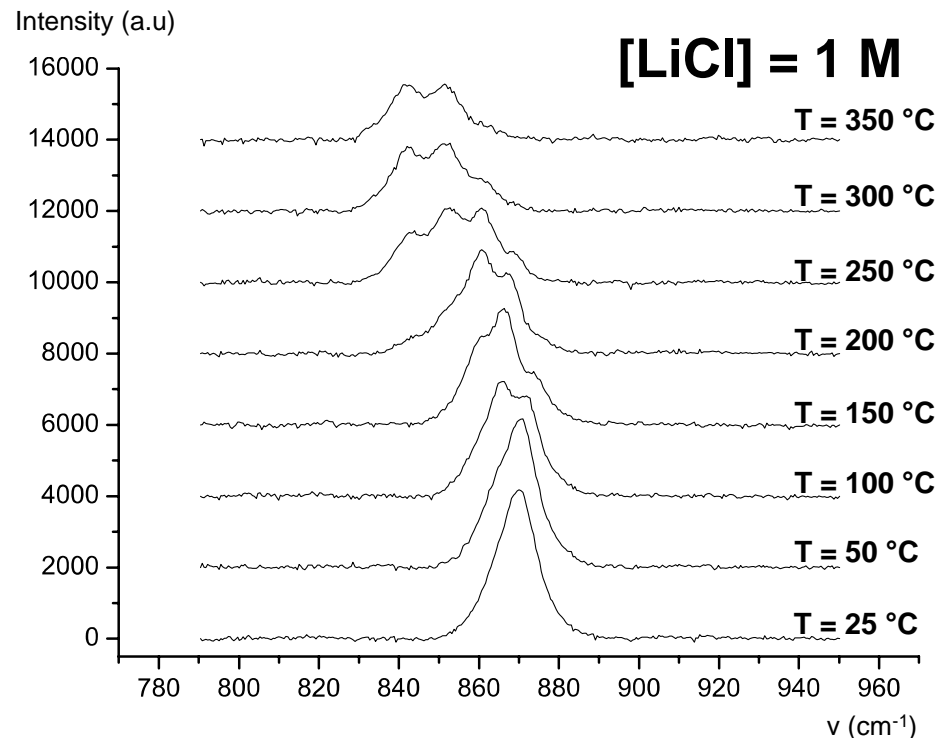


- Platine chauffante couplé au spectromètre Raman (Labram HR, ® Jobin-Yvon, Horiba)
- Capillaires chauffés entre 25 °C et 350 °C à pression de vapeur saturante
- Spectres Raman de la vibration O-U-O de l'uranyle



# Spéciation : Spectroscopie Raman

## Resultats

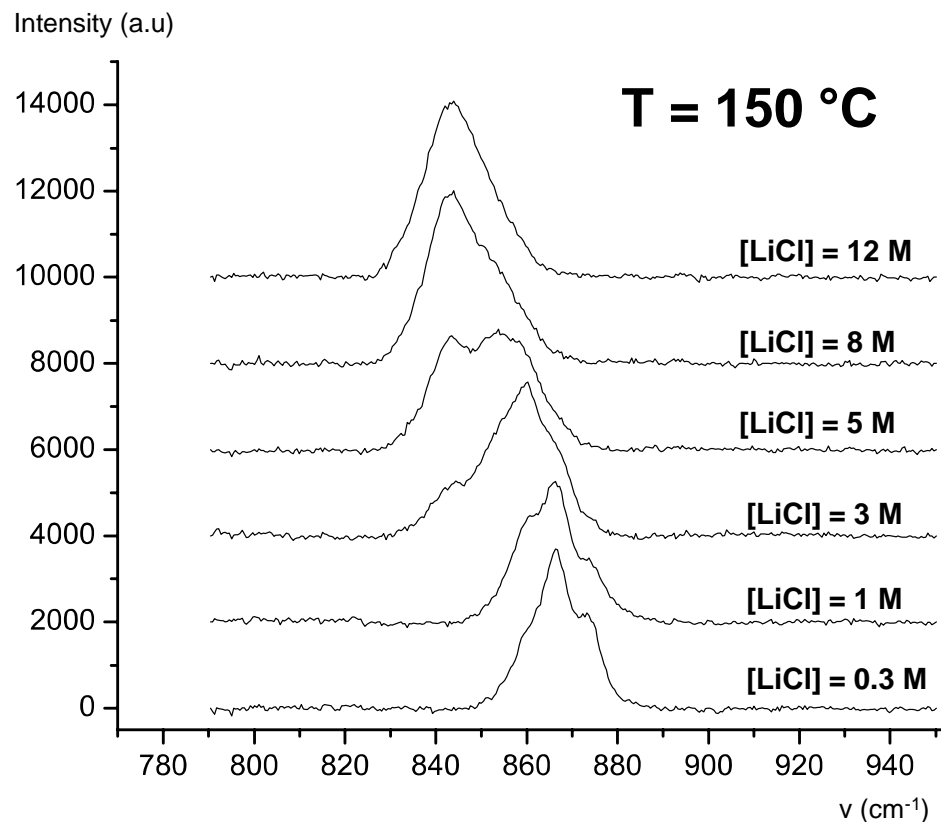


Quantification des complexes chlorurés à partir de l'ajustement des spectres (®Origin) et données à température ambiante (Nguyen et al., 1992)



Déplacement des bandes de vibration de  $\text{UO}_2^{2+}$

Dargent et al., 2013



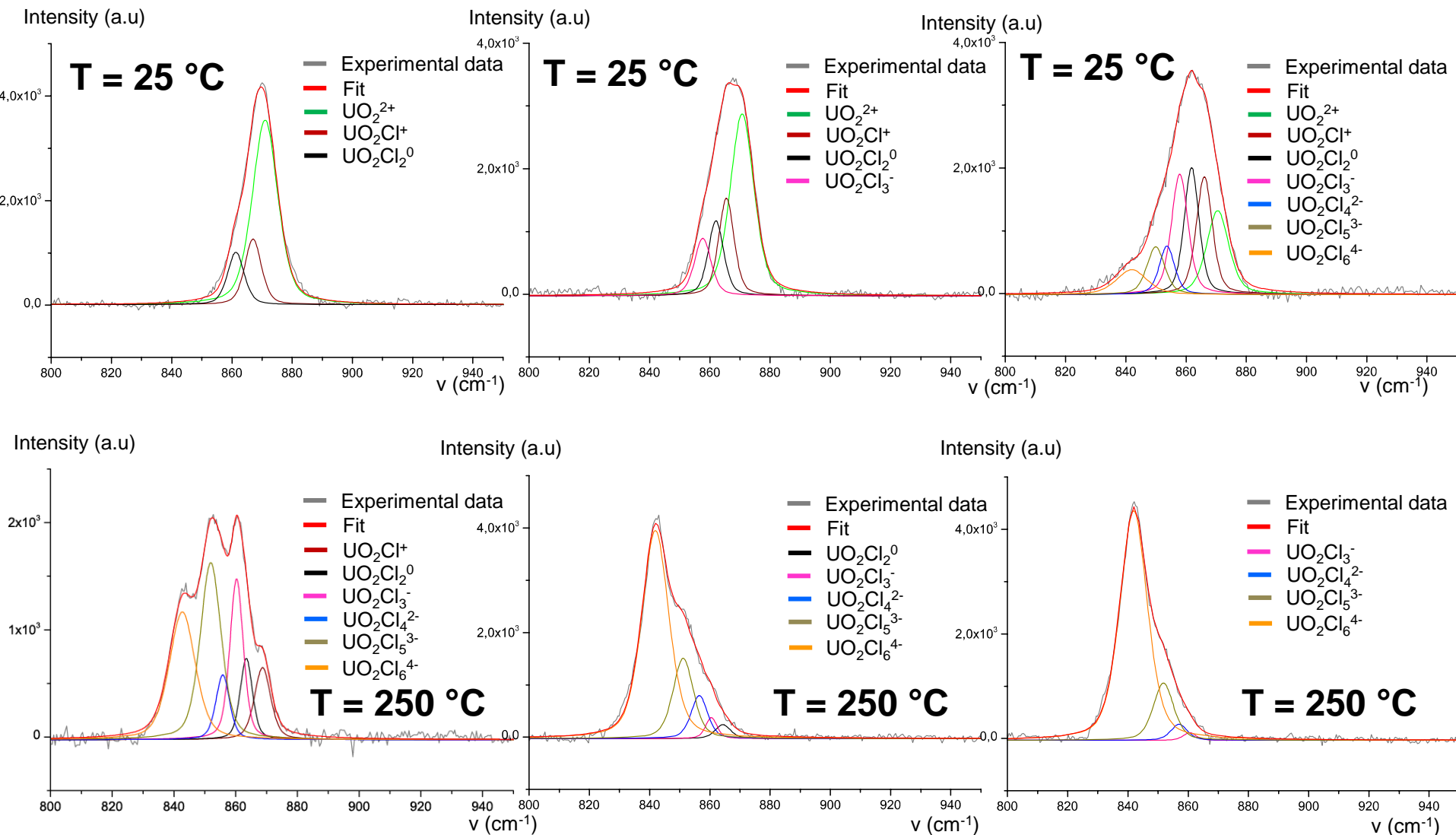
# Spéciation : Spectroscopie Raman

## Resultats

[LiCl] = 1 M

[LiCl] = 3 M

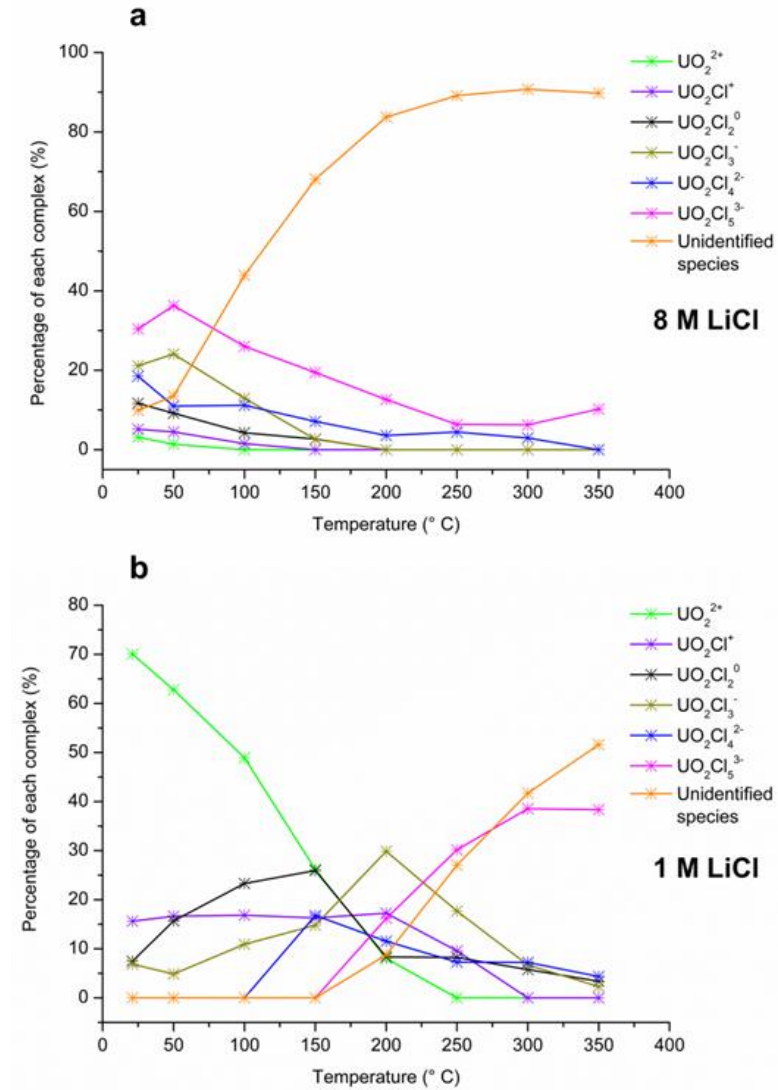
[LiCl] = 5 M



# Spéciation : Spectroscopie Raman

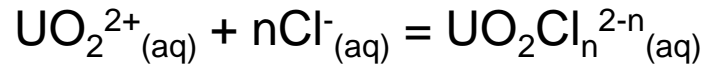
## Resultats

- 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/kgH<sub>2</sub>O)
- A<sub>T</sub> : Aire sous la bande totale de l'uranyle
- A<sub>j</sub> : Aire sous la bande de l'espèce j
- γ : Coefficient d'activité
- z<sub>j</sub> : Charge ionique de l'espèce j
- D : Terme Debye-Hückel

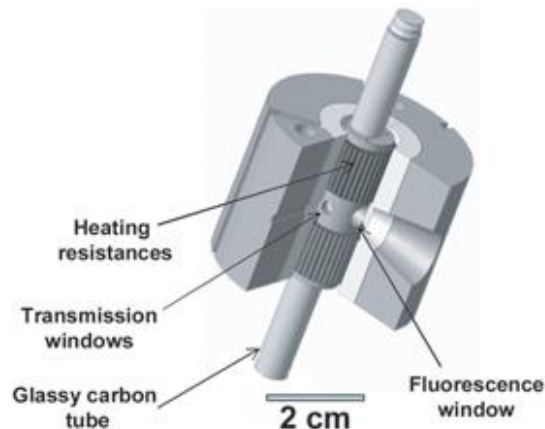
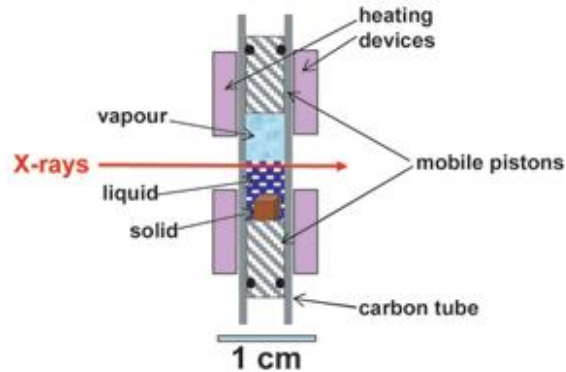
Temperature (°C)	Log <sub>10</sub> K <sub>1</sub>	Log <sub>10</sub> K <sub>2</sub>	Log <sub>10</sub> K <sub>3</sub>	Log <sub>10</sub> K <sub>4</sub>	Log <sub>10</sub> K <sub>5</sub>	log <sub>10</sub> β <sub>1</sub> <sup>0</sup>	Method	Reference
21	0.40 ± 0.14	0.76 ± 0.28	0.34 ± 0.09	-	-	0.38	Electromotive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

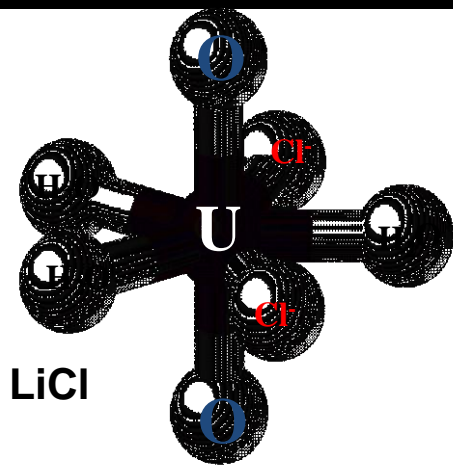


Testemale, 2005 ; Prokovski, 2008



# Spéciation : Spectroscopie d'absorption X

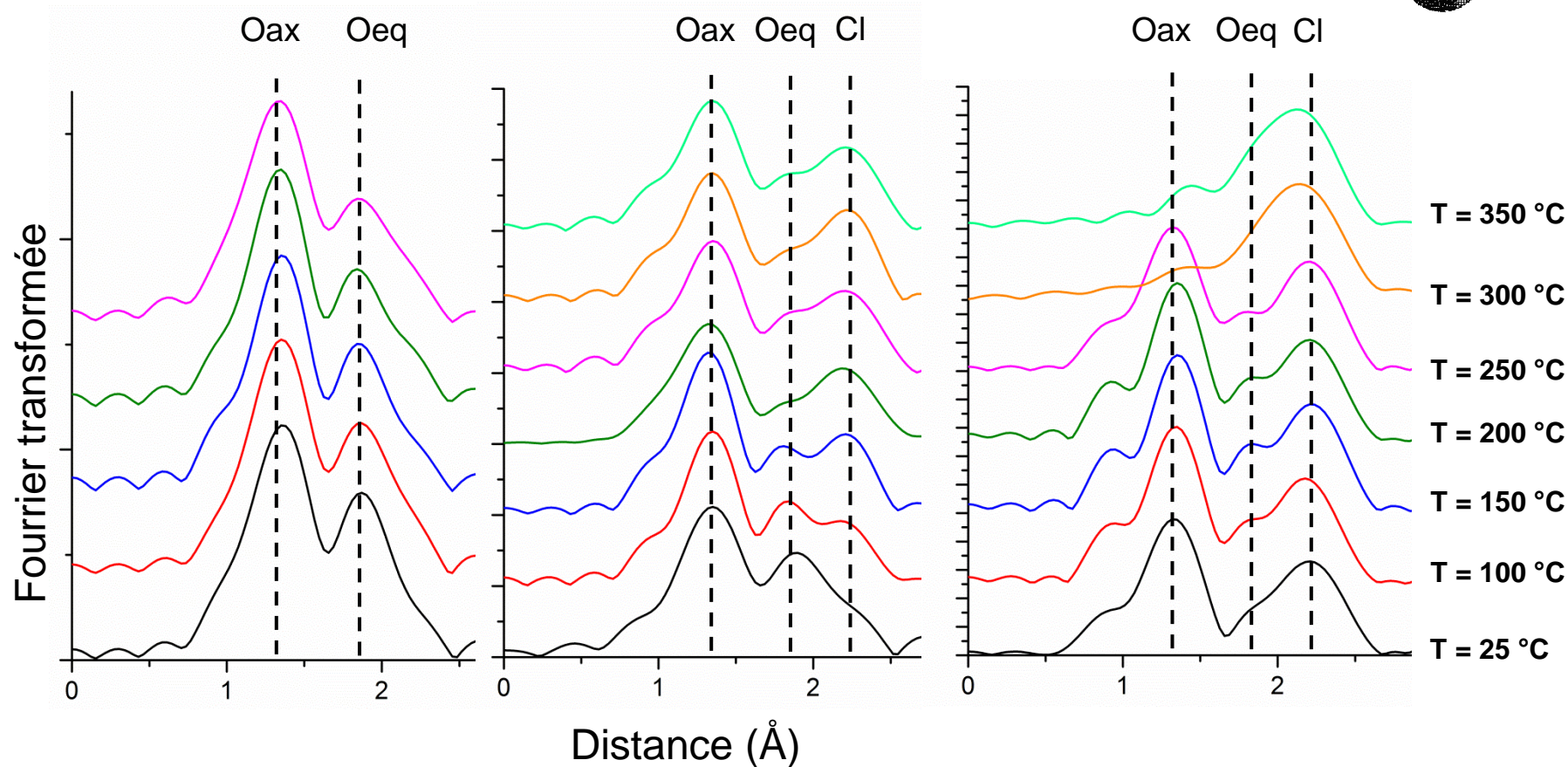
## Resultats



0 M LiCl

3 M LiCl

12 M LiCl

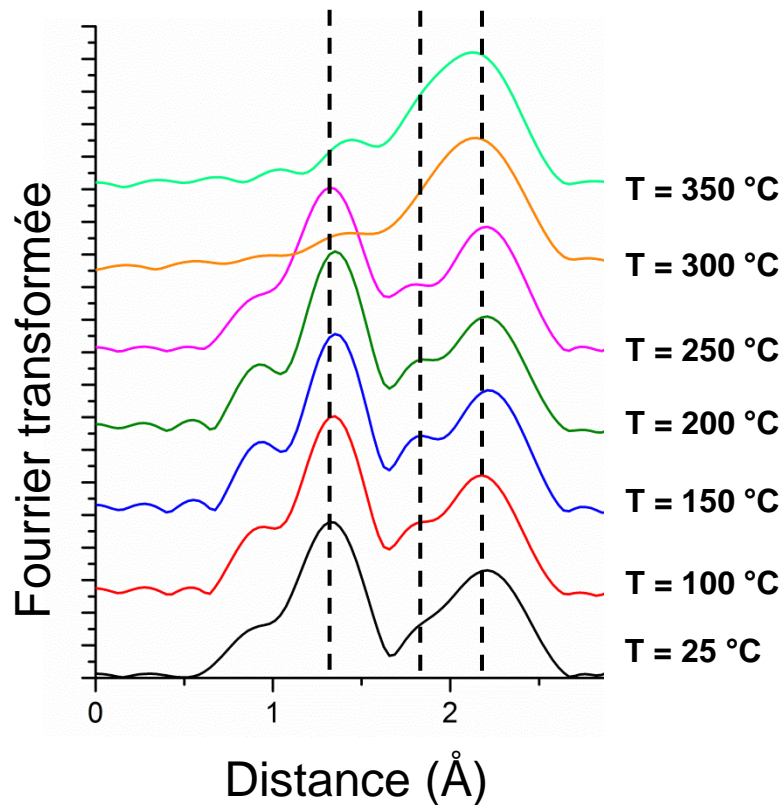


# Spéciation : Spectroscopie d'absorption X

## 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

